

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JÔNATAS FALEIRO BERBIGIER

**POLÍMEROS FOTOATIVOS NA REGIÃO DO VERMELHO E
INFRAVERMELHO PRÓXIMO DOPADOS COM
CORANTES DO TIPO CIANINAS ASSIMÉTRICAS**

Porto Alegre, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JÔNATAS FALEIRO BERBIGIER

**POLÍMEROS FOTOATIVOS NA REGIÃO DO VERMELHO E
INFRAVERMELHO PRÓXIMO DOPADOS COM
CORANTES DO TIPO CIANINAS ASSIMÉTRICAS**

Trabalho de conclusão apresentado
junto à atividade de ensino
“Trabalho de Conclusão de Curso - QUI”
do Curso de Química, como requisito parcial
para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch
Orientador

Porto Alegre, 2014

Este trabalho foi desenvolvido entre agosto de 2014 e novembro de 2014 no Grupo de pesquisa em Fotoquímica Orgânica Aplicada - GPFOA, LNMO, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. O presente trabalho foi realizado inteiramente pelo autor sob orientação do Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch.

RESUMO

Polímeros fluorescentes sintetizados a partir da dopagem de matrizes poliméricas utilizando corantes orgânicos têm sido alvo de intensas pesquisas para a obtenção de novos materiais optoeletrônicos. Com a finalidade de obter novos materiais poliméricos fotoativos, esse trabalho tem como objetivo a síntese de dois corantes orgânicos do tipo cianina, que se diferem entre si pela posição do grupo ácido e pela substituição de um dos nitrogênios indólicos, e a dopagem de matrizes poliméricas de PHEMA, PMMA e PS com essas moléculas.

A síntese dos precursores indólicos foi realizada e os rendimentos reacionais obtidos ficaram entre 78 e 85 %. Com relação às cianinas, foram sintetizados dois compostos, um com um grupo ácido em um dos anéis aromáticos indólicos (33% de rendimento) e outro com o grupo carboxilato no grupo alquílico que quaterniza o nitrogênio do indol. Todos os compostos foram caracterizados pelas técnicas espectroscópicas de FTIR e RMN de ^1H . O estudo fotofísico mostrou ainda que todos os corantes apresentam bandas de absorção e emissão de fluorescência na região do vermelho e infravermelho próximo.

Para a síntese das matrizes poliméricas fluorescentes foram utilizadas três diferentes metodologias, a primeira com a adição de iniciador a solução de monômero e corante em temperatura ambiente, a segunda com a adição de um grande excesso de iniciador também a temperatura ambiente, e a terceira com a adição do iniciador a uma temperatura de 90°C . Foi possível perceber a degradação dos corantes durante alguns dos processos. Por fim, analisando os materiais poliméricos por medidas espectroscópicas de UV-Vis notou-se um melhor resultado no terceiro método.

Agradecimentos

Ao Prof.Dr. Fabiano Severo Rodembusch por confiar em mim e aceitar meu pedido de orientação mesmo a quatro meses do prazo final de entrega do trabalho. Muito obrigado pela oportunidade, apoio e paciência.

A todos os colegas do Laboratório de Fotoquímica Orgânica Aplicada pela ajuda e compartilhamento de conhecimento.

A todos os professores com quem já trabalhei anteriormente, em especial o Prof. Dr Hubert Karl Stassen.

Ao Prof. Dr Diogo Seibert Lütcke por, além de ter me emprestado uma capela e reagentes em seu laboratório, ter sido meu professor em todas as quatro cadeiras de química orgânica teórica do curso.

Aos meus amigos da química por toda a ajuda intelectual e “braçal”.

Aos meus amigos “do café” por sempre tornarem os dias um pouco mais leves e terem contribuído fortemente para o meu maior conhecimento de cultura inútil.

Aos meus amigos Erick, Ana Clara e Henrique, que mesmo seguindo caminhos tão diferentes nunca deixaram de estar próximos.

Agradeço aos meus pais, Walter e Arilda, pelo apoio incondicional durante toda a minha vida. Obrigado por toda a compreensão, mesmo nos momentos mais críticos. Tenho muito orgulho de vocês, e espero ter retribuído.

À Ana Paula, minha namorada, companheira e exemplo de cientista. Muito obrigado por ter mudado completamente a minha vida de uma hora pra outra e me feito amadurecer tanto durante esses anos. Obrigado por ter me apoiado nas minhas decisões, por ser tão compreensiva, por ter ficado sempre ao meu lado, enfim, por me fazer feliz...

Aos meus sogros, Estelamaris e Jatir, por terem sido minha segunda família e terem me acolhido durante um período de transição tão importante.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Estrutura dos monômeros usualmente utilizados na fabricação de lentes.....	4
FIGURA 2 – Primeira cianina descrita na literatura.....	4
FIGURA 3 – Estruturas genéricas de corantes do tipo cianina, onde R= alifático ou aromático.....	5
FIGURA 4 – Diferentes estruturas de heterociclos utilizados na síntese de cianinas.....	6
FIGURA 5 – Exemplos de Cianinas nas áreas de células solares (9), imagem celular (10), sensores de pH (11), óptica não-linear (12) e detecção iônica (13).....	6
FIGURA 6 – Representação das possíveis transições eletrônicas entre dois estados (S0 e S1)...	7
FIGURA 7 – Diagrama de Jablonski.....	8
FIGURA 8 – Diagrama das possíveis transições eletrônicas em compostos orgânicos.....	9
FIGURA 9 – Espectro de RMN de ¹ H referente ao composto (19).....	22
FIGURA 10 – Espectro de RMN de ¹ H do composto (22).....	23
FIGURA 11 – Espectro de RMN de ¹ H do composto (25).....	24
FIGURA 12 – Espectro de RMN de ¹ H do composto (26).....	25
FIGURA 13 – Espectro de RMN de ¹ H do composto (28).....	26
FIGURA 14 – Espectro de RMN de ¹ H do composto (1).....	28
FIGURA 15 – Espectro de RMN de ¹ H do composto (2).....	29
FIGURA 16 – Amostras do Grupo 1 antes do início das polimerizações.....	30
FIGURA 17 – Polímeros obtidos a partir dos monômeros HEMA, MMA e Estireno (Grupo I).....	30
FIGURA 18 – Polímeros obtidos a partir do monômero HEMA (Grupo II).....	31
FIGURA 19 – Polímeros obtidos a partir do monômero HEMA (Grupo III) dopados com a Cianina (1) (esquerda) e Cianina (2) (direita).....	31
FIGURA 20 – Espectros de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência da Cianina (1).....	32
FIGURA 21 – Espectros de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência da Cianina (2).....	33
FIGURA 22 – Espectros de absorção de UV-Vis dos polímeros do Grupo I preparados a partir de HEMA.....	34
FIGURA 23 – Espectros de absorção de UV-Vis dos polímeros do Grupo I preparados a partir de MMA e Estireno.....	35

FIGURA 24 – Espectros de absorção de UV-Vis dos polímeros do Grupo II preparados a partir de HEMA.....	35
FIGURA 25 – Espectros de absorção de UV-Vis dos polímeros do Grupo III preparados a partir de HEMA.....	36
FIGURA 26 – Espectros de emissão de fluorescência dos polímeros do Grupo I preparados a partir de HEMA.....	37
FIGURA 27 – Espectros de emissão de fluorescência dos polímeros do Grupo I preparados a partir de HEMA.....	37
FIGURA 28 – Espectros de emissão de fluorescência dos polímeros do Grupo I preparados a partir de HEMA.....	38
FIGURA 29 – Espectros de emissão de fluorescência dos polímeros do Grupo II preparados a partir de HEMA.....	38
FIGURA 30 – Espectros de emissão de fluorescência dos polímeros do Grupo III preparados a partir de HEMA e cianina (1).....	39
FIGURA 31 – Espectros de emissão de fluorescência dos polímeros do Grupo III preparados a partir de HEMA e cianina (2).....	39
FIGURA 1A – Espectros de FTIR das Cianinas (1) e (2).....	44

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1 – Possíveis processos de desativação do estado excitado.....	8
ESQUEMA 2 – Reação de síntese do 2,3,3-trimetilindol (16).....	11
ESQUEMA 3 – Reação de síntese do 2,3,3-trimetil-5-carboxiindol (18).....	11
ESQUEMA 4 – Reação de síntese do 2,3,3-trimetil-5-carboxiindol (19).....	12
ESQUEMA 5 – Reação de síntese do Cloridrato de dianilmalonaldeído (22).....	12
ESQUEMA 6 – Reação de síntese do 1,2,3,3-tetrametil indol (25).....	13
ESQUEMA 7 – Reação de síntese do 1,2,3,3-tetrametil-5-carboxiindol (26).....	13
ESQUEMA 8 – Reação de síntese do 1-(5-carboxipentil)-2,3,3-trimetilindol (28).....	14
ESQUEMA 9 – Reação de síntese da cianina (1).....	14
ESQUEMA 10 – Reação de síntese da cianina (2).....	15
ESQUEMA 11 – Reação de síntese do monômero cianina (29).....	16
ESQUEMA 12 – Reação de síntese do monômero cianina (30).....	17
ESQUEMA 13 – Metodologia de obtenção dos polímeros dopados.....	17
ESQUEMA 14 – Mecanismo da reação de síntese do 2,3,3-trimetilindol (16).....	20
ESQUEMA 15 – Mecanismo genérico da síntese de sais de diazônio.....	21
ESQUEMA 16 – Mecanismo de reação da síntese do cloridrato de Dianilmalonaldeído (22).....	23
ESQUEMA 17 – Mecanismo de quaternização de anel indólico.....	24
ESQUEMA 18 – Mecanismo de reação de formação da cianina (1).....	27

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Faixas de emissão de corantes orgânicos.....	5
TABELA 2 – Reagentes e quantidade utilizadas nas polimerizações em massa (Grupo I).....	18
TABELA 3 – Reagentes e quantidade utilizadas nas polimerizações em massa (Grupo II).....	18
TABELA 4 – Reagentes e quantidade utilizadas nas polimerizações em massa (Grupo III).....	19
TABELA 5 – Dados referentes ao estudo fotofísico das Cianinas (1) e (2).....	33

ABREVIATURAS

HEMA – 2-Hidróxietil metacrilato

MMA – Metil metacrilato

PS – Poliestireno

PHEMA – Poli(2-hidróxietil metacrilato)

PMMA – Poli(metil metacrilato)

HOMO – High Occupied Molecular Orbital

LUMO – Low Unoccupied Molecular Orbital

NPF – Nanopartícula fluorescente

RMN de ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio

CDCl_3 – Clorofórmio deuterado

$\text{DMSO-}d_6$ – Dimetilsulfóxido deuterado

$\text{CD}_3\text{OD-}d_4$ – Metanol deuterado

AIBN – Azobisisobutironitrila

ppm – Parte por milhão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	2
2.1 Objetivos específicos.....	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1 Polímeros Fluorescentes.....	3
3.2 Cianinas.....	4
3.3 Processos Fotofísicos.....	7
4 METODOLOGIA.....	10
4.1 Materiais e métodos.....	10
4.2 Síntese dos compostos precursores das cianinas.....	10
4.2.1 Síntese do 2,3,3-trimetilindol (16).....	10
4.2.2 Síntese do cloridrato de 4-carboxifenilhidrazina (18).....	11
4.2.3 Síntese do 2,3,3-trimetil-5-carboxiindol (19).....	11
4.2.4 Síntese do Cloridrato de dianilmalonaldeído (22).....	12
4.3 Quaternização dos núcleos indólicos.....	12
4.3.1 Síntese do iodeto de 1,2,3,3-tetrametilindol (25).....	12
4.3.2 Síntese do iodeto de 1,2,3,3-tetrametil-5-carboxiindol (26).....	13
4.3.3 Síntese do brometo de 1-(5-carboxipentil)-2,3,3- trimetilindol (28).....	13
4.4 Síntese das Cianinas.....	14
4.4.1 Síntese da cianina (1).....	14
4.4.2 Síntese da cianina (2).....	14
4.5 Derivatização das Cianinas.....	15
4.5.1 Síntese do monômero cianina (29).....	15
4.5.2 Síntese do monômero cianina (30).....	16
4.6 Polimerizações em massa.....	17
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
5.1 Síntese.....	20
5.2 Polimerização.....	29
5.3 Caracterização Fotofísica.....	32
5.3.1 Estudo fotofísico das cianinas (1) e (2).....	32
5.3.2 Estudo fotofísico dos polímeros.....	34
6 CONCLUSÕES.....	40

7 REFERÊNCIAS.....	41
ANEXOS.....	44

1 INTRODUÇÃO

Matrizes poliméricas fluorescentes têm se mostrado de extrema importância para o surgimento de novas tecnologias em diversas áreas. Materiais dessa natureza estão presentes em dispositivos ópticos de armazenamento de dados, sondas fluorescentes para diversos tipos de íons e moléculas, dispositivos de laser de estado sólido e análises biológicas por imagem.

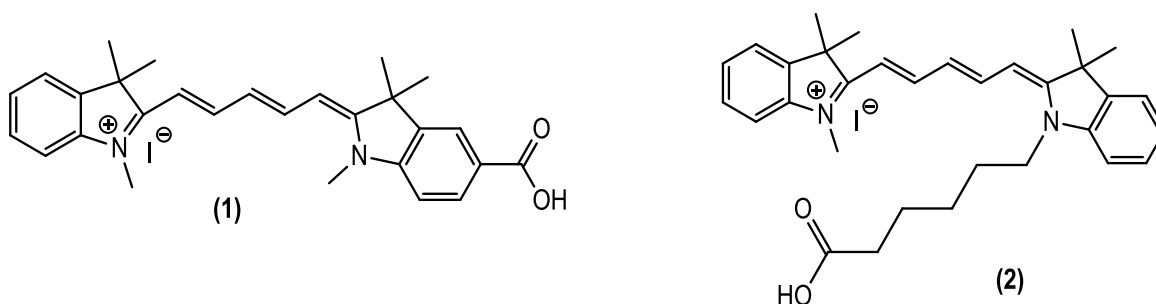
Polímeros fluorescentes consistem em materiais onde, dentro de sua estrutura, há moléculas fluorescentes em quantidade suficiente para que toda a estrutura apresente fotoatividade, como complexos de metais de transição, de terras raras ou corantes orgânicos. Estes últimos, por sua vez, são considerados a melhor alternativa para tais aplicações, uma vez que sua faixa de absorção é ampla e seu custo de síntese não muito elevado.

As diferentes classes de corantes orgânicos permitem o alcance de uma vasta faixa de absorção. Isso se dá pelas possibilidades de modulação das conjugações e da presença, ou não, de grupos cromóforos ou auxocromos que são diretamente ligados às propriedades fotofísicas da molécula. Dentre estes corantes, os que apresentam absorção em menores energias são utilizados principalmente em células solares, bioimagem, sensores de pH e óptica não linear. Dentro desse tipo de corante, destaca-se a classe das cianinas, pois é a classe com um dos maiores intervalos de possibilidades de absorção. As cianinas caracterizam-se por apresentar dois grupos heterocíclicos aromáticos unidos através de uma cadeia polimetínica, de estrutura planar, conjugada, geralmente contendo um número ímpar de átomos de carbono. Esse arranjo permite inúmeras possibilidades de modificação estrutural, principalmente no heteroátomo de um dos ciclos, nos próprios heterociclos e muitas vezes até na cadeia polimetínica, o que permite uma vasta gama de aplicações, inclusive na dopagem de materiais poliméricos, objeto de estudo deste trabalho.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo a síntese de dois novos corantes do tipo cianinas assimétricas (1-2) e posterior polimerização radicalar em massa na presença destas cianinas para obtenção de matrizes poliméricas fotoativas do tipo poli(2-hidroxietilmetacrilato) (PHEMA), poli(metilmacrilato) (PMMA) e poliestireno (PS).

Nesta metodologia serão avaliados importantes parâmetros do processo de polimerização tais como temperatura, tempo e quantidade de iniciador. Em paralelo, objetiva-se testar uma proposta de derivatização dos corantes permitindo interação covalente com a cadeia polimérica.



2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar os precursores das cianinas: (i) 1,2,3,3-tetrametilindol, (ii) 1-(5-carboxipentil),2,3,3-trimetilindol, (iii) 1,2,3,3-tetrametil-5-carboxi indol e (iv) Cloridrato de dianilmalonaldeído;
- Sintetizar e caracterizar as cianinas desejadas;
- Dopar matrizes poliméricas baseadas nos monômeros 2-hidróxiethylmetacrilato (HEMA), metilmacrilato (MMA) e estireno com as cianinas obtidas em diferentes condições de polimerização;
- Realizar a caracterização fotofísica em solução das cianinas sintetizadas e no estado sólido com as matrizes poliméricas;
- Propor uma metodologia de derivatização das cianinas para obtenção de funcionalidade que permita ligação covalente entre polímero e corante.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros Fluorescentes

Matrizes poliméricas fluorescentes vem ganhando destaque na indústria e no meio acadêmico devido a sua vasta possibilidade de aplicações, estabilidade, fácil manuseio e baixo custo.^{1,2,3} Os polímeros fluorescentes são materiais dopados com algum tipo de corante, que pode ser tanto orgânico como inorgânico, e essa dopagem pode ser separada em dois tipos, a dopagem por dispersão e a copolimerização.^{4,5}

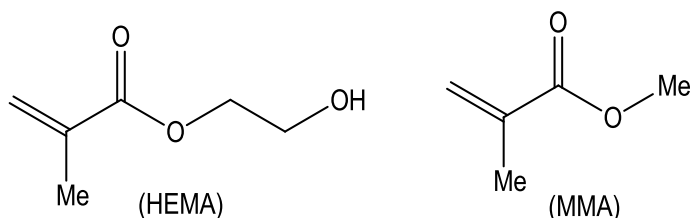
O método de dopagem consiste em realizar a síntese do polímero em presença do corante no meio reacional, para que dessa forma as moléculas de corante fiquem confinadas dentro da matriz polimérica. A metodologia de copolimerização, por sua vez, depende de outros fatores relacionados à molécula a ser inserida, tal como haver grupamentos polimerizáveis ou passíveis de acoplamento com moléculas polimerizáveis. O método é baseado na polimerização em conjunto entre o monômero base da matriz e o corante, formando de um modo geral uma estrutura do tipo poli[matriz-co-(corante)].⁴ Em termos fotofísicos, tanto a metodologia de dopagem quanto a de copolimerização resultam em materiais com propriedades gerais semelhantes, como o aumento da fluorescência por partícula, em razão das moléculas de corante estarem confinadas em um pequeno volume em comparação a sua dispersão em solvente, e o aumento do rendimento quântico de fluorescência devido a significativa diminuição da probabilidade de ocorrer desativação não radiativa proveniente de colisões intermoleculares ou interação com supressores.⁶ Embora as propriedades ópticas sejam semelhantes, a metodologia de copolimerização resulta em materiais de maior qualidade, pois a participação do corante de forma covalente na matriz polimérica proporciona uma maior homogeneidade do material e evita a difusão das moléculas de corante para fora da matriz polimérica por difusão em presença de solvente.⁷

A aplicação de uma matriz polimérica fluorescente está diretamente ligada ao tipo de monômero que a constitui.⁸ Entre as principais aplicações desse tipo de material está a fabricação de lentes, no qual deseja-se um material transparente e homogêneo.⁹ Para esse tipo de fim, os monômeros mais utilizados são os acrilatos, como o 2-hidroxietilmetacrilado (HEMA) e o metilmetacrilato (MMA) (Figura 1).¹⁰

Neste contexto, cabe ressaltar que uma outra metodologia de obtenção de materiais poliméricos vêm sendo utilizada, permitindo a obtenção de nanopartículas fluorescentes (NPF), o que aumenta as potenciais aplicações destes materiais.¹¹ As NPFs são matrizes poliméricas que possuem morfologia definida dentro da escala de nanômetros e tem sido vistas cada vez mais como uma alternativa aos compostos já utilizados em análises biológicas por imagem e marcadores celulares,⁶ visto que podem ser menos agressivos que os contrastes biológicos iodados clássicos.¹² Para esse tipo

de material um dos monômeros mais utilizados é o estireno, devido ao seu fácil manuseio, baixo custo e relativa facilidade de formar nanoestruturas.⁶

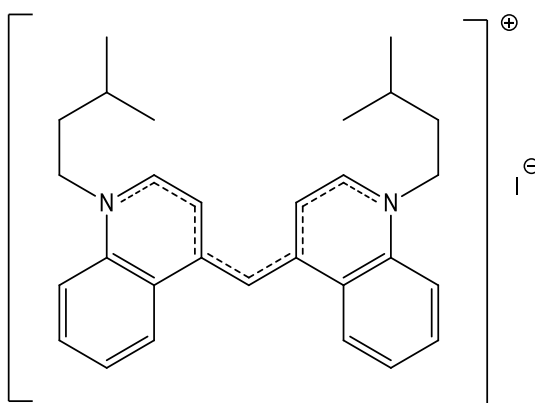
Figura 1. Estrutura dos monômeros usualmente utilizados na fabricação de lentes.



3.2 Cianinas

Neste contexto de obtenção de materiais poliméricos fotoativos, as cianinas têm destacado papel.¹³ No ano de 1856, C. H. G. Williams, ao aquecer iodeto de N-amilquinolina na presença de óxido de prata, notou que a emulsão que imaginava ser um haleto de prata era fotossensível em regiões onde haletos de prata não deveriam ser. A acidental descoberta de Williams se tornou uma nova classe de corantes orgânicos chamada Cianina.¹⁴ Na Figura 2 está apresentada a estrutura da primeira cianina sintetizada.

Figura 2. Primeira cianina descrita na literatura¹⁴.



Moléculas do tipo cianina encontram-se dentro da classificação de corantes orgânicos polimetínicos. Sua estrutura básica consiste em dois heterociclos aromáticos, sendo um deles de caráter doador eletrônico, contendo um nitrogênio terciário com um par de elétrons livres, e o outro deceptor, com um nitrogênio quaternário com uma ligação dupla carbono-nitrogênio (Figura 3). Unidos por uma cadeia polimetínica conjugada, cianinas são moléculas planares.¹⁵ Estes compostos apresentam um número de elétrons π igual a $N+1$, onde N é o número de átomos de carbono que constituem a cadeia polimetínica, e essa característica proporciona à molécula um híbrido de

ressonância que faz com que sua emissão alcance uma larga faixa de possibilidades de comprimentos de onda em comparação a outros tipos de corantes orgânicos, conforme apresentado na Tabela 1.¹⁶

Figura 3. Estruturas genéricas de corantes do tipo cianina, onde R= alifático ou aromático.

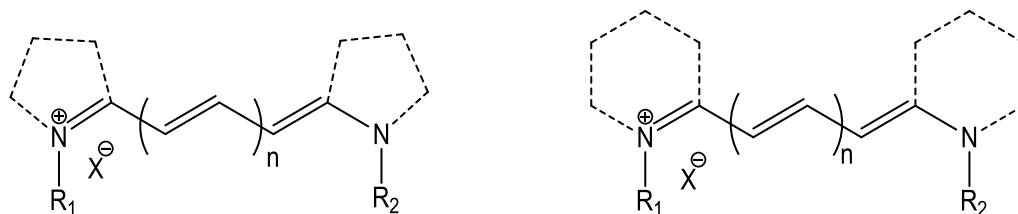
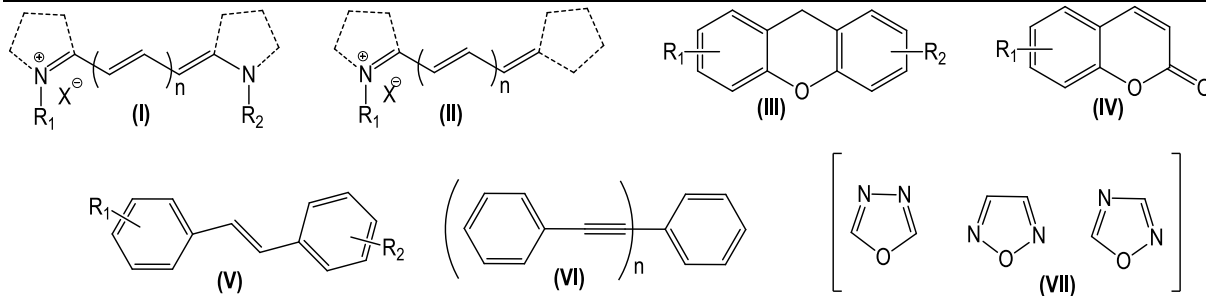


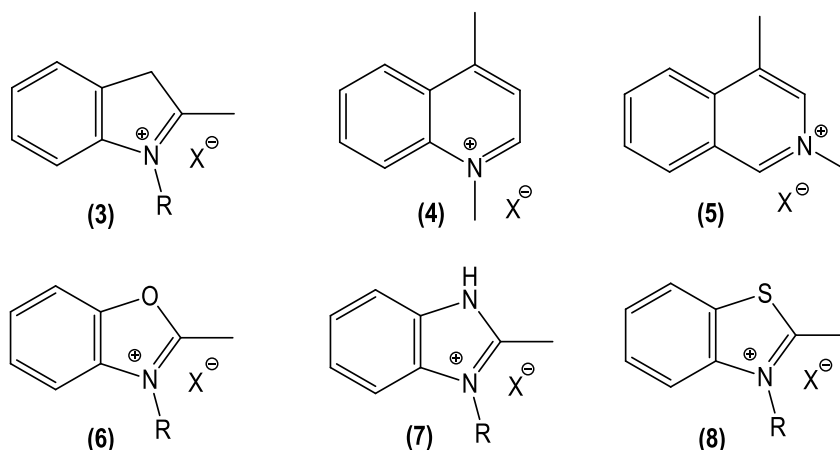
Tabela 1. Faixas de emissão de corantes orgânicos.¹⁷

Corante orgânicos	Comprimento de Onda (nm)
Cianinas (I)	~ 700 - 1100
Merocianinas (II)	~ 590 - 730, ~ 800 - 860
Xantenos (III)	~ 510 - 700
Cumarinas (IV)	~ 400 - 615
Estilbenos (V)	~ 380 - 495
Oligofenilenos (VI)	~ 340 - 450
Oxadiazolas (VII)	~ 310 - 410



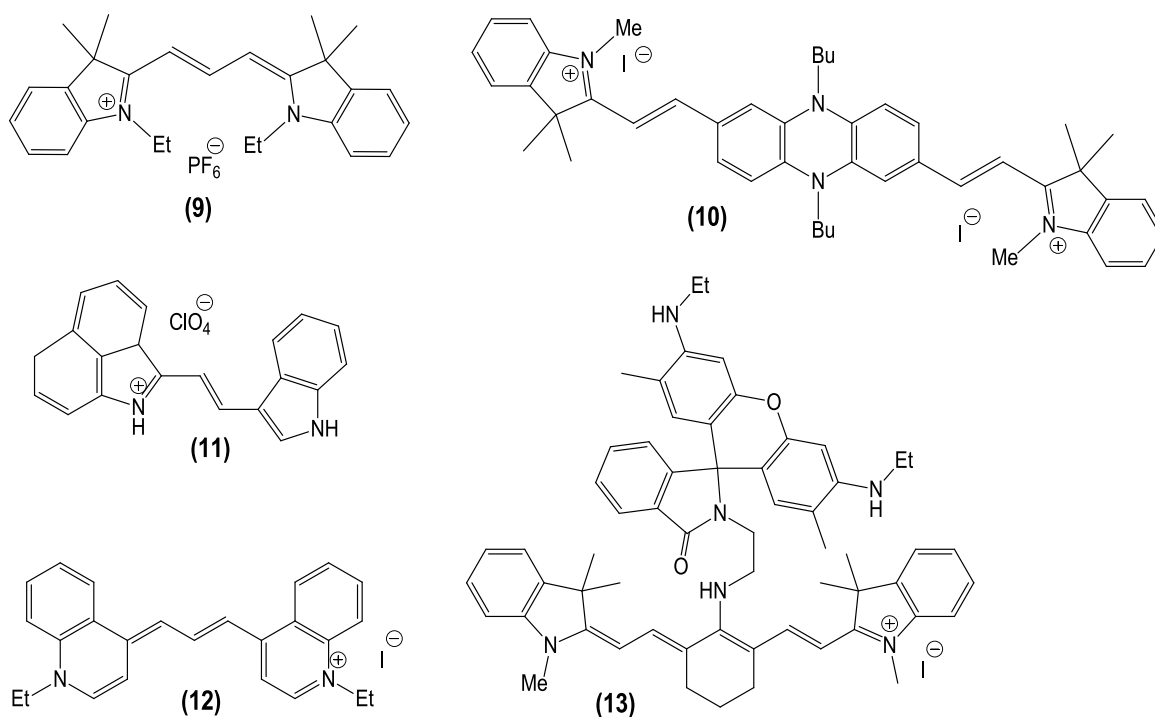
A faixa de comprimentos de onda de absorção e emissão alcançáveis para as cianinas é relativamente largo devido a sua grande possibilidade de modificações e modulações estruturais que estes sistemas permitem. Assim, diferentes heterociclos, substituições aromáticas, grupos ligados ao heteroátomo quaternário e tamanho e estrutura da cadeia polimetínica podem ser utilizados, influenciando diretamente no intervalo de absorção e de emissão do corante. Os heterociclos mais comumente utilizados em cianinas são os Indóis (3), as Quinolinas (4) e Isoquinolinas (5), os Benzoxazóis (6), Benzimidazóis (7) e Benzotiazóis (8) (Figura 4).

Figura 4. Diferentes estruturas de heterociclos utilizados na síntese de cianinas.



Devido a sua versatilidade, cianinas vem ganhando um destaque cada vez maior, tanto na indústria quanto na academia. Suas principais aplicações encontram-se nas áreas de células solares,¹⁸ Imagem celular,¹⁹ Sensores de pH,²⁰ Óptica não-linear²¹ e Sensor de Íons.²² A estrutura química de alguns destes compostos está apresentada na Figura 5.

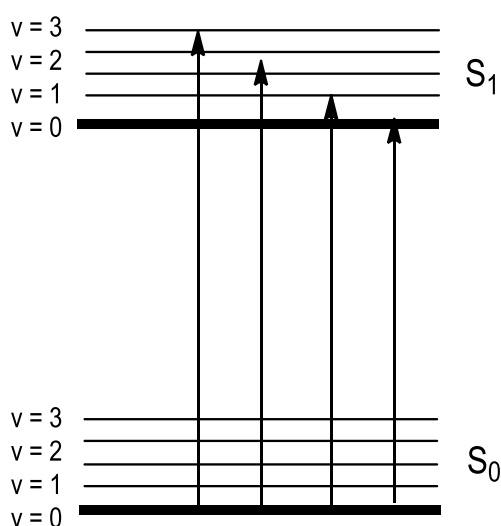
Figura 5. Exemplos de Cianinas nas áreas de células solares (9)¹⁸, imagem celular (10)¹⁹, sensores de pH (11)²⁰, óptica não-linear (12)²¹ e detecção iônica (13).²²



3.3 Processos Fotofísicos

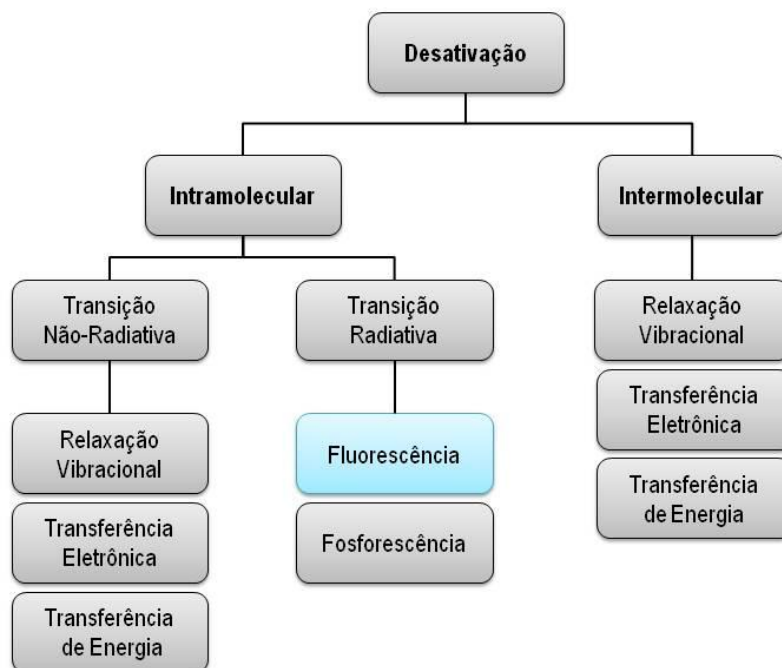
Moléculas fluorescentes tem como principal responsável por essa propriedade os chamados grupos fluoróforos, que apresentam como premissas básicas serem rígidos e ricos em elétrons π .²³ Quando um fluoróforo interage com a radiação eletromagnética, um dos seus elétrons de fronteira (HOMO) é promovido para um estado de energia mais elevado, que é conhecido como estado eletrônico excitado (LUMO). No momento em que essa transição ocorre, o fluoróforo sofre uma transição de dipolo elétrico e a energia do fóton interagente torna-se parte da energia total do estado excitado da molécula. Cada estado eletrônico é quantizado e de energia bem definida, possuindo em cada estado eletrônico, diferentes níveis vibracionais também quantizados (Figura 6).²⁴

Figura 6. Representação das possíveis transições eletrônicas entre dois estados (S_0 e S_1). No esquema estão também representados os estados vibracionais de cada estado eletrônico.



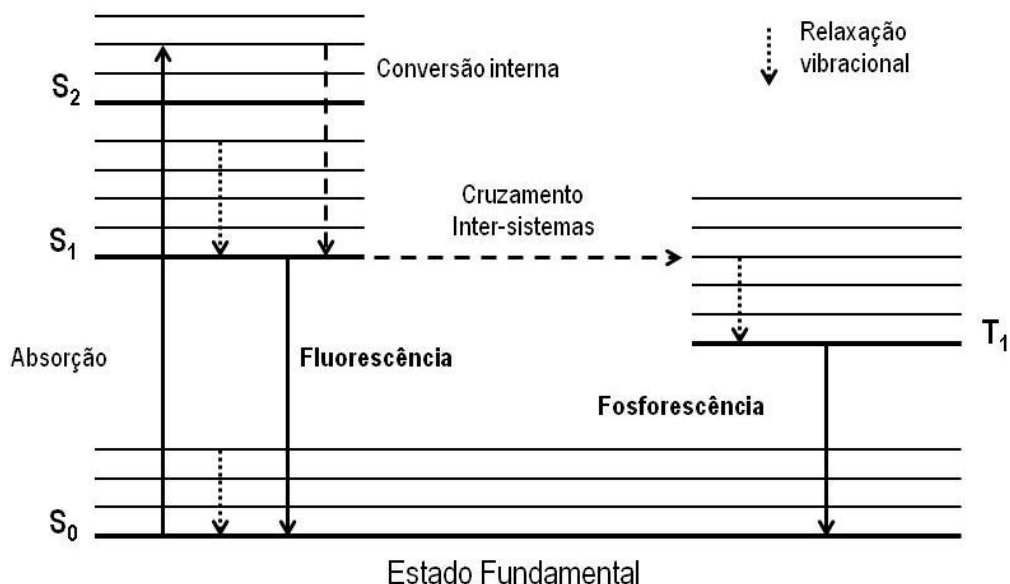
Após a absorção de radiação, os compostos assumem um estado localmente excitado, fazendo com que diferentes alternativas de desativação possam ocorrer, sendo estas intramoleculares ou intermoleculares (Esquema 1).

Esquema 1. Possíveis processos de desativação do estado excitado.



Para uma maior compreensão desses processos, em 1935 Aleksander Jablonski propôs um diagrama envolvendo as possíveis transições fotofísicas de espécies no estado excitado (Figura 7).²⁵

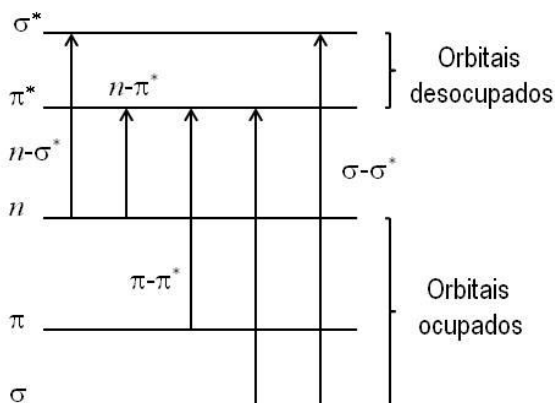
Figura 7. Diagrama de Jablonski.



Observando o Diagrama de Jablonski pode-se tirar algumas conclusões importantes, tais como: (i) o fóton absorvido sempre terá uma energia maior que o fóton emitido (Lei de Stokes) e essa diferença de energia é conhecida como Deslocamento de Stokes, que (ii) os decaimentos radiativos sempre ocorrerão no estado vibracional de menor energia do respectivo estado eletrônico excitado

(Regra de Kasha) e (iii) todos os eventos de desativação competem entre si. Quando se trata de orbitais moleculares, existem seis transições eletrônicas genéricas possíveis como apresentado na Figura 8. Em compostos orgânicos as transições mais importantes são $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, que ocorrem em ligações químicas envolvendo orbitais elétrons π ou elétrons não ligantes, fazendo com que a região de absorção situe-se geralmente na região do visível, necessitando de uma pequena energia para a promoção eletrônica.

Figura 8. Diagrama das possíveis transições eletrônicas em compostos orgânicos.



A partir do estado localmente excitado, tem-se a desativação por emissão de fóton (desativação radiativa) entre orbitais de mesma multiplicidade, denominada de fluorescência.²⁶ A fluorescência molecular ocorre geralmente em moléculas rígidas, cíclicas, contendo elétrons π e é aumentada pela presença de grupos doadores e diminuído por grupos retiradores de densidade eletrônica. Sabe-se também que a localização do máximo de fluorescência é dependente do pH e polaridade do solvente. Moléculas não rígidas, por outro lado, perdem facilmente toda a sua energia absorvida através da degradação, da relaxação vibracional ou de ambas.²⁷

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e métodos

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: fenilhidrazina, 3-metil-2-butanona, ácido acético glacial, ácido sulfúrico concentrado, bicarbonato de sódio, sulfato de sódio anidro, ácido p-aminobenzóico, ácido clorídrico concentrado, nitrito de sódio, cloreto estanhoso diidratado, 1,1,3,3-tetrametoxipropano, anilina, iodometano, trietilamina, ácido n-bromo-hexanóico, nitrometano, acetato de sódio triidratado, metil metacrilato, 2-hidroxietil metacrilato, estireno, N-metilmorfolina e cloroformiato de etila. Os solventes utilizados foram: acetato de etila, hexano, diclorometano, metanol, acetonitrila, etanol absoluto e água deionizada. Silicagel 60 (70-230 mesh) foi utilizada como fase estacionária para cromatografia em coluna. As análises do trabalho foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio grande do Sul. Os equipamentos utilizados foram:

- Ressonância Magnética Nuclear: As análises de RMN de ^1H foram realizadas em um espectrômetro Varian Inova 300 MHz. Foram utilizados CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$ ou $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$ como solventes para análise.

- Absorção na região do infravermelho: Espectrofotômetro no Infravermelho (FTIR) Varian-640 IR, em pastilhas de KBr.

- Absorção na região do UV-Vis em solução: Espectrofotômetro Shimadzu UV-2450.

- Absorção na região do UV-Vis no estado sólido: Espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 com esfera integradora ISR-2200.

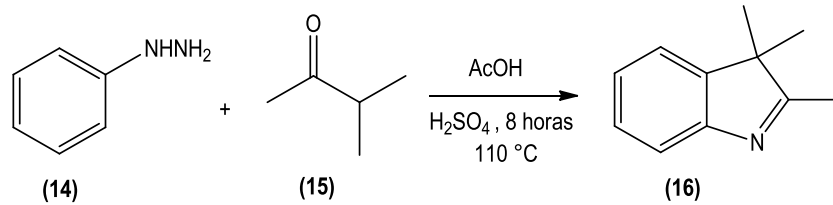
- Emissão de fluorescência: Espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301 PC.

4.2 Síntese dos compostos precursores das cianinas²⁹

4.2.1 Síntese do 2,3,3-trimetilindol (**16**)

A metodologia sintética utilizada é apresentada no Esquema 2, onde em um balão de 250 mL foram adicionados 9,3 mL de fenilhidrazina (**14**) (93,4 mmol), 16 mL de 3-metil-2-butanona (**15**) (150 mmol), 80 mL de ácido acético glacial e 4 mL de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi aquecida em refluxo por 8 horas. Em seguida, o solvente foi removido através de destilação a pressão reduzida. Foram adicionados 50 mL de diclorometano e a mistura reacional foi lavada com solução saturada de bicarbonato de sódio. As fases foram separadas, a fase orgânica foi lavada com água e seca com Na_2SO_4 anidro. O solvente foi removido em evaporador rotatório sendo obtido o produto (**16**) como um líquido alaranjado, utilizado na próxima etapa sem purificação adicional.

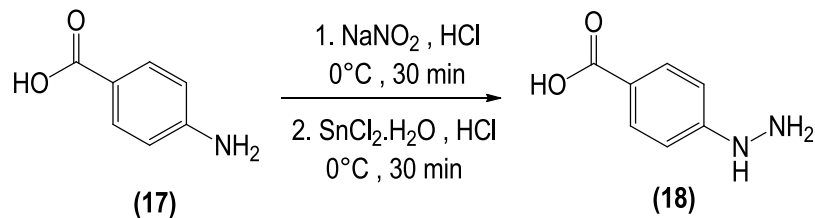
Esquema 2. Reação de síntese do 2,3,3-trimetilindol (**16**).



4.2.2 Síntese do cloridrato de 4-carboxifenilhidrazina (18**)**

A metodologia sintética utilizada é apresentada no Esquema 3, onde em um balão de 250 mL foram adicionados 5 gramas de ácido p-aminobenzóico (**17**) (36,7 mmol), 32 mL de água destilada e 32 mL de ácido clorídrico concentrado. A mistura foi colocada sob agitação, em banho de gelo, mantendo-se a temperatura abaixo de 5°C. Em seguida foi gotejada uma solução contendo 2,82 gramas de nitrito de sódio (41 mmol) em 10 mL de água destilada. A reação foi mantida por 30 minutos para a obtenção do respectivo sal de diazônio. Ainda sob temperatura inferior a 5°C, foi adicionada, lentamente, uma solução contendo 23,7 gramas de cloreto estanhoso diidratado (105 mmol) em 40 mL de ácido clorídrico concentrado e a agitação foi mantida por mais 30 minutos. Por fim, o produto formado foi filtrado, lavado com água destilada, obtendo-se a molécula cloridrato de 4-carboxifenil hidrazina (**18**).

Esquema 3. Reação de síntese do 2,3,3-trimetil-5-carboxiindol (**18**).

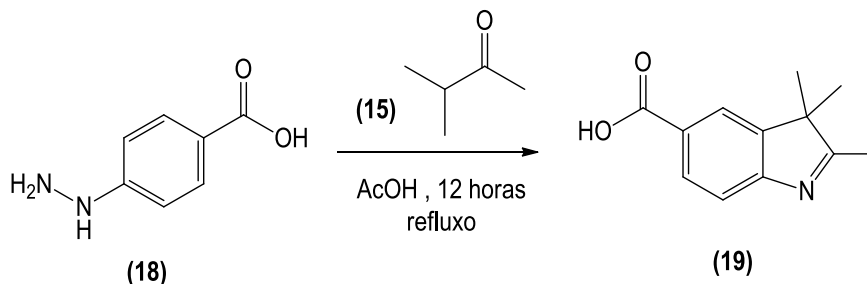


4.2.3 Síntese do 2,3,3-trimetil-5-carboxiindol (19**)**

A metodologia sintética utilizada é apresentada no Esquema 4, onde em um balão de 100 mL foram adicionados 4 gramas do cloridrato de 4-carboxifenilhidrazina (**18**) (21,33 mmol), 3,7 mL de 2-metil-3-butanona (**15**) (34,1 mmol) e 40 mL de ácido acético glacial. A mistura foi aquecida em refluxo por 12 horas. Em seguida, o solvente foi removido por destilação a pressão reduzida e a mistura reacional foi neutralizada com solução saturada de bicarbonato de sódio. Foram adicionados 50 mL de diclorometano e o pH da fase aquosa foi ajustado para 4 com solução de HCl 1M. Foi realizada a separação das fases e a fase aquosa foi lavada com diversas porções de diclorometano. As frações orgânicas foram combinadas, secas com Na₂SO₄ anidro e o solvente foi evaporado em evaporador rotatório para a obtenção do produto (**19**). Para esta reação foram obtidos 3,16 g do produto como

um sólido com um rendimento de 73%.

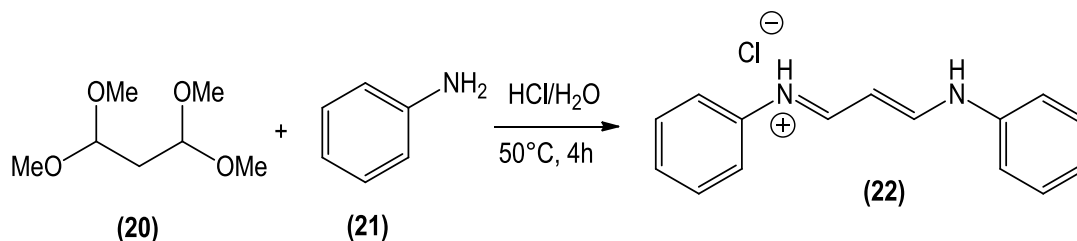
Esquema 4. Reação de síntese do 2,3,3-trimetil-5-carboxiindol (**19**).



4.2.4 Síntese do Cloridrato de dianilmalonaldeído (**22**)

A metodologia sintética utilizada é apresentada no Esquema 5, onde em um balão de 500 mL foram adicionados 10,5 mL de 1,1,3,3-tetrametoxipropano (**20**) (60 mmol), 170 mL de água destilada e 8,5 mL de ácido clorídrico concentrado e a mistura foi agitada a 50°C por 30 minutos. Em um Erlenmeyer foram adicionados 210 mL de água destilada, 11,1 mL de anilina (120 mmol) e 15 mL de ácido clorídrico concentrado e a solução foi aquecida até atingir a temperatura de 50°C. Atendida a temperatura, a solução de anilina (**21**) foi lentamente adicionada à outra solução, sendo observada uma mudança gradativa de cor e a precipitação de um sólido laranja. Terminada a adição a reação foi mantida por 4 horas. Por fim, o sólido foi filtrado e lavado com água destilada em abundância para remoção do ácido e obtenção do produto desejado (**22**). Esse composto foi sintetizado para ser utilizado como precursor de cadeia polimetínica. Foram obtidos 12,10 g do composto (**22**) com um rendimento de 78%.

Esquema 5. Reação de síntese do Cloridrato de dianilmalonaldeído (**22**).



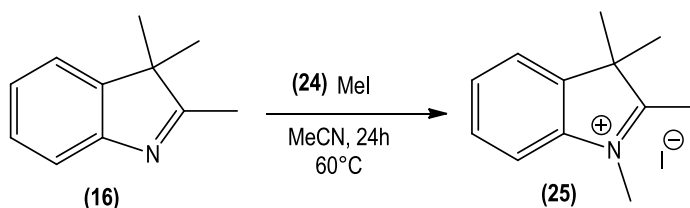
4.3 Quaternização dos núcleos indólicos

4.3.1 Síntese do iodeto de 1,2,3,3-tetrametilindol (**25**)

A metodologia sintética utilizada é apresentada no Esquema 6, onde em um balão de 100 mL foram adicionados 4 gramas do precursor 2,3,3-trimetilindol (**16**) (25,15 mmol), 6,3 mL de iodometano

(**24**) (100 mmol) e 50 mL de acetonitrila e a mistura foi aquecida a 60°C por 24 horas. Após, o solvente foi removido em evaporador rotatório e foi adicionado acetato de etila ao bruto reacional. O sólido formado foi filtrado e lavado com diversas porções de acetato de etila e hexano para a obtenção do produto (**25**). Obteve-se 6,43 g do composto desejado com um rendimento de 85%.

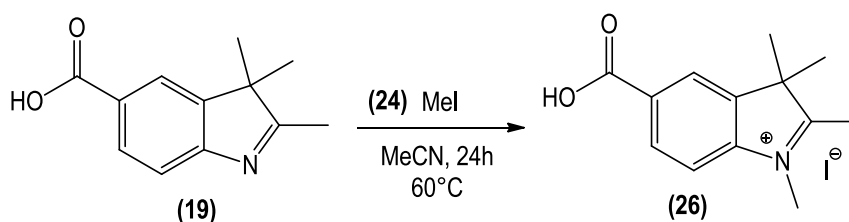
Esquema 6. Reação de síntese do 1,2,3,3-tetrametil indol (**25**).



4.3.2 Síntese do iodeto de 1,2,3,3-tetrametil-5-carboxiindol (**26**)

A metodologia sintética utilizada é apresentada no Esquema 7, onde em um balão de 50 mL foram adicionados 1,015 gramas do precursor 2,3,3-trimetil-5-carboxiindol (**19**) (5 mmol), 20 mL de acetonitrila seca e 1,6 ml de iodometano (**24**) (25 mmol) e a mistura foi aquecida por 24 horas na temperatura de 60° C. Após, o solvente foi removido em evaporador rotatório e foi adicionado acetato de etila. O sólido formado foi filtrado e lavado com acetato de etila e hexano para a obtenção do produto (**26**). Obteve-se 1,35 g do composto desejado com um rendimento de 78%.

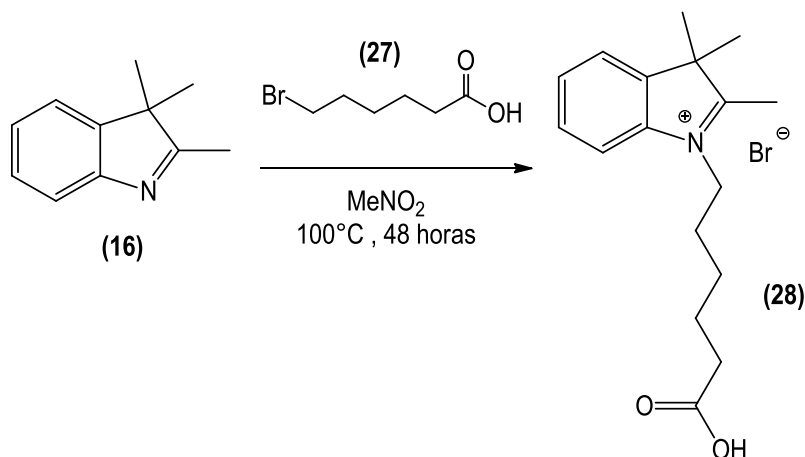
Esquema 7. Reação de síntese do 1,2,3,3-tetrametil-5-carboxiindol (**26**).



4.3.3 Síntese do brometo de 1-(5-carboxipentil)-2,3,3-trimetilindol (**28**)

A metodologia sintética utilizada é apresentada no Esquema 8, onde em um balão de 100mL foram adicionados 3,43g do precursor 2,3,3-trimetilindol (**16**) (21,3 mmol), 5g de ácido n-bromo-hexanóico (**27**) (25,6 mmol) e 10mL de nitrometano. A mistura reacional foi mantida a 100°C durante 48 horas. Após, o solvente foi removido em evaporador rotatório e foi adicionado acetato de etila ao bruto reacional. O sólido formado foi filtrado e lavado com diversas porções de acetato de etila e hexano para a obtenção do produto (**28**). Foram obtidos 3,54 g do composto com um rendimento de 47%.

Esquema 8. Reação de síntese do 1-(5-carboxipentil)-2,3,3-trimetilindol (**28**).

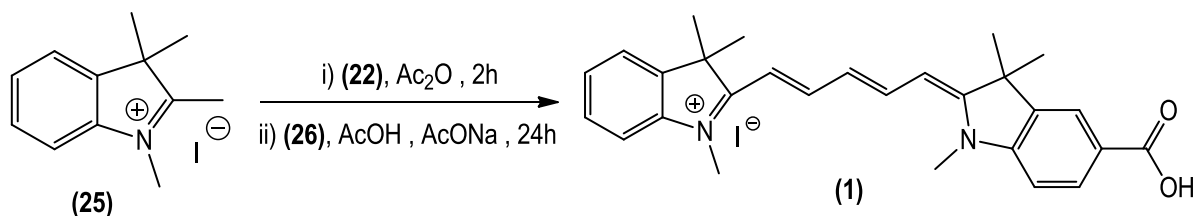


4.4 Síntese das Cianinas¹⁵

4.4.1 Síntese da cianina (**1**)

A metodologia sintética utilizada é apresentada no Esquema 9, onde em uma balão foram adicionados 0,421 gramas do precursor iodeto de 1,2,3,3-tetrametilindol (**25**) (1,4 mmol), 0,431 gramas do cloridrato de dianilmalonaldeído (**22**) (1,67 mmol) e 10 mL de anidrido acético. A mistura foi aquecida em refluxo, a 135°C , por 2 horas, tempo necessário para que fosse observado o consumo completo do indol através de análises de CCD. O solvente foi removido por destilação à pressão reduzida e foram adicionados 0,483 gramas do composto 1,2,3,3-tetrametil-5-carboxiindol (**26**) (1,4 mmol), 50 mL de ácido acético glacial e 0,381 gramas de acetato de sódio triidratado (2,8 mmol). A reação foi colocada em refluxo por 24 horas, na temperatura de 110°C . Por fim, o solvente foi removido por destilação e o produto foi purificado por cromatografia em coluna utilizando como eluente uma mistura de diclorometano/metanol (95/5) para a obtenção da cianina desejada. Obteve-se 0,256 g do composto (**1**) com um rendimento de 33%.

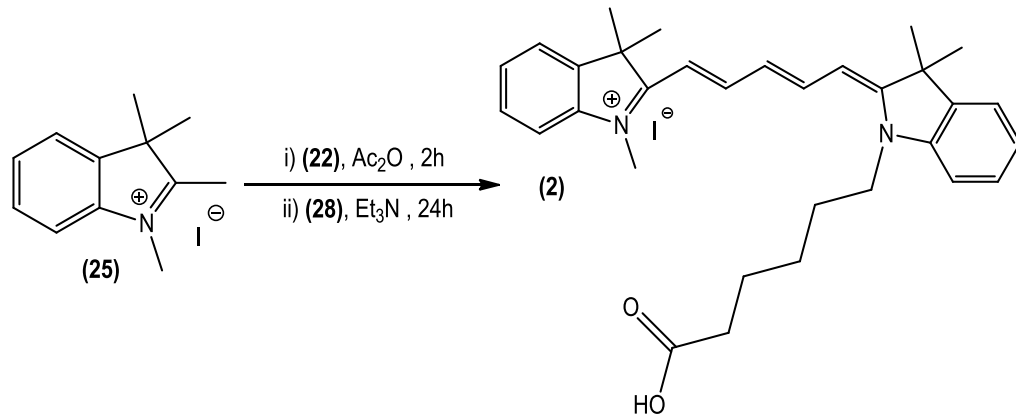
Esquema 9. Reação de síntese da cianina (**1**).



4.4.2 Síntese da cianina (2)

A metodologia sintética utilizada é apresentada no Esquema 10, onde em um balão foram adicionados 0,602 gramas do precursor iodeto de 1,2,3,3-tetrametilindol (**25**) (2mmol), 0,258,5 gramas do cloridrato de dianilmalonaldeído (**22**) (2,5 mmol) e 15mL de anidrido acético. A mistura foi aquecida em refluxo, a 130°C, por 2 horas. Após esse tempo, a mistura reacional foi resfriada até 60°C para a sequencial adição de 1,062 gramas (3 mmol) de 1-(5-carboxipentil)-2,3,3-trimetilindol (**28**) e 1,2 mL (6 mmol) de trietilamina. A reação permaneceu a 60°C durante 24 horas. Por fim, a mistura foi neutralizada com 6 mmol de HCl, o solvente foi removido em destilador rotatório e purificado por cromatografia em coluna com uma solução eluente de diclorometano/metanol (95/5) para a obtenção da cianina desejada. Obteve-se 0,480 g do composto (**2**) com um rendimento de 57%.

Esquema 10. Reação de síntese da cianina (**2**).

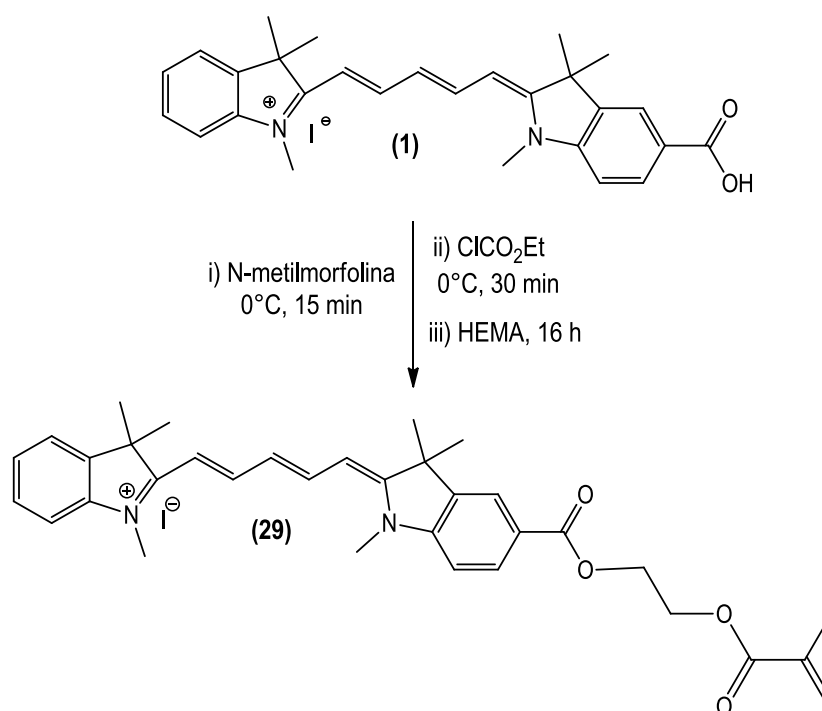


4.5 Derivatização das Cianinas

4.5.1 Síntese do monômero cianina (**29**)

A metodologia sintética utilizada é apresentada no Esquema 11, onde em um schlenk sob atmosfera de argônio foram adicionados 25mg (0,25 mmol) de N-metilmorfolina, 106 mg da cianina (**1**) (0,25 mmol) e 3 ml de diclorometano seco. A mistura reacional foi mantida em 0°C durante 15 minutos. Após esse tempo foram adicionados 27mg (0,25 mmol) de cloroformiato de etila e a mistura foi mantida em 0°C durante 30 minutos. Em seguida foram adicionados 32,5mg de HEMA (0,25 mmol) e a reação foi mantida em 0°C por mais uma hora. Passado esse tempo, a mistura reacional foi estabilizada em temperatura ambiente e mantida por 16 horas. Por fim, foram feitas cinco extrações líquido-líquido, duas com NaOH 1M, duas com HCl 1M e uma com uma solução de cloreto de sódio saturado. O combinado foi secado com sulfato de sódio anidro, o solvente foi removido em destilador rotatório e purificado por cromatografia em coluna com uma solução eluente de diclorometano/metanol (95/5).

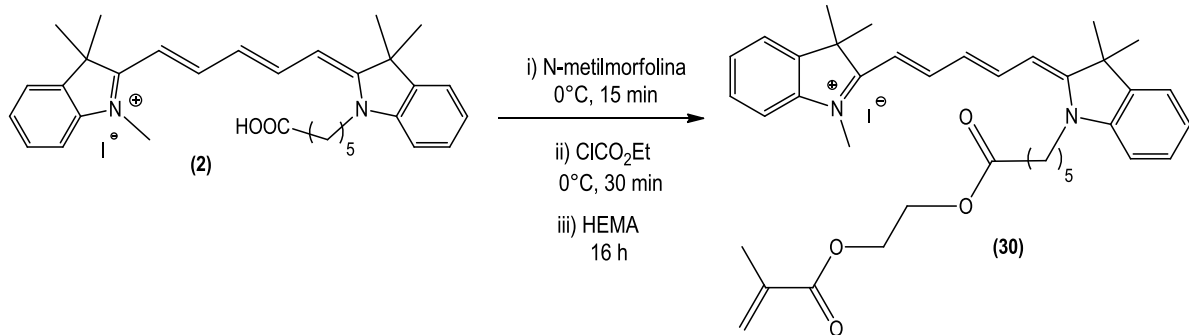
Esquema 11. Reação de síntese *do monômero cianina (29)*.



4.5.2 Síntese do monômero cianina (30)

A metodologia sintética utilizada é apresentada no Esquema 12, onde em um schlenk sob atmosfera de argônio foram adicionados 25mg (0,25 mmol) de N-metilmorfolina, 152,5 mg da cianina (2) (0,25 mmol) e 3 ml de diclorometano seco. A mistura reacional foi mantida em 0°C durante 15 minutos. Após esse tempo foram adicionados cloroformiato de etila 27mg (0,25 mmol) e a mistura foi mantida em 0°C durante 30 minutos. Em seguida foram adicionados 32,5mg de HEMA (0,25 mmol) e a reação foi mantida em 0°C por uma hora adicional. Em seguida, a mistura reacional foi estabilizada em temperatura ambiente e mantida por 16 horas. Por fim, foram feitas cinco extrações líquido-líquido, duas com NaOH 1M, duas com HCl 1M e uma com uma solução de cloreto de sódio saturado. O combinado foi secado com sulfato de sódio anidro, o solvente foi removido em destilador rotatório e purificado por cromatografia em coluna com uma solução eluente de diclorometano/metanol (95/5).

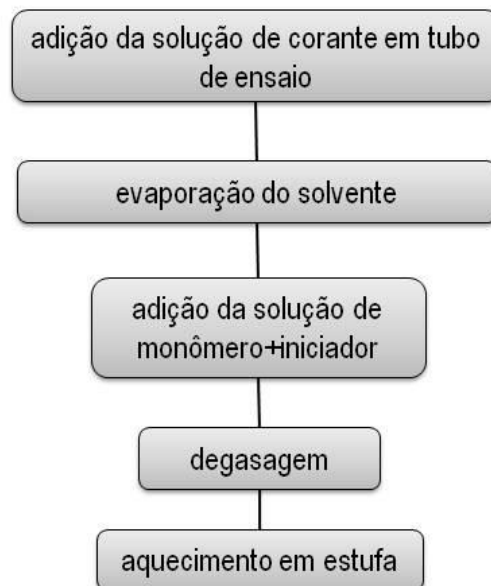
Esquema 12. Reação de síntese do monômero cianina (30).



4.6 Polimerizações em massa

Primeiramente foram obtidos polímeros dopados com as cianinas (**1-2**) a partir de metodologias onde diferentes parâmetros foram variados, a saber: corante, monômero, quantidade de iniciador e concentração de corante. Estes parâmetros foram variados a fim de estudar a influência do corante durante a polimerização e das utilizadas na estabilidade do corante. Dessa forma foram obtidos nesta etapa 22 amostras de polímeros dopados com corante. De uma forma geral, todas as amostras foram feitas em tubos de ensaio e passaram pelo processo apresentado no Esquema 13.

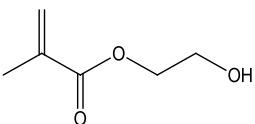
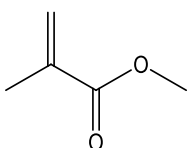
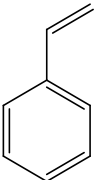
Esquema 13. Metodologia de obtenção dos polímeros dopados.



As cianinas (**1-2**) foram empregadas nas polimerizações a partir de soluções em diclorometano (7×10^{-5} M). Após a mistura de todos os reagentes, a polimerização foi feita em rampas de aquecimento diferenciados. Para melhor apresentação das diferentes metodologias de polimerização, serão

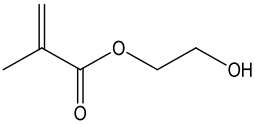
apresentadas três tabelas (Tabela 2-4), resumindo as quantidades de reagentes, monômeros e iniciador.

Tabela 2. Reagentes e quantidade utilizadas nas polymerizações em massa (Grupo I).^(a)

Entrada	Código Polímero	Monômero ^(b)	Cianina	Volume Solução Cianina (mL) ^(c)
1	G1HEMA1	HEMA 	2	0.1
2	G1HEMA2		2	1
3	G1HEMA2b		2	1
4	G1HEMA3		1	0.1
5	G1HEMA4		1	1
6	G1HEMA4b		1	1
7	G1MMA1	MMA 	2	0.1
8	G1MMA2		2	1
9	G1MMA2b		2	1
10	G1MMA3		1	0.1
11	G1MMA4		1	1
12	G1MMA4b		1	1
13	G1EST1	Estireno 	2	0.1
14	G1EST2		2	1
15	G1EST2b		2	1
16	G1EST3		1	0.1
17	G1EST4		1	1
18	G1EST4b		1	1

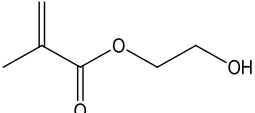
^(a) Temperatura inicial da polymerização de 55°C com taxa de aquecimento de 5°C/dia finalizando em 90°C. ^(b) 3 mL da solução de monômero/iniciador (18mL Monômero/5mg de AIBN). ^(c) [7x10⁻⁵ M].

Tabela 3. Reagentes e quantidade utilizadas nas polymerizações em massa (Grupo II).^(a)

Entrada	Código Polímero	Monômero ^(b)	Cianina	Volume Solução Cianina (mL) ^(c)
19	G2HEMA1	HEMA 	2	0.1
20	G2HEMA2		2	1
21	G2HEMA3		1	0.1
22	G2HEMA4		1	1

^(a) Temperatura inicial da polymerização de 55°C com taxa de aquecimento de 5°C/dia finalizando em 90°C. ^(b) 3 mL da solução de monômero/iniciador (12mL Monômero/12mg de AIBN). ^(c) [7x10⁻⁵ M].

Tabela 4. Reagentes e quantidade utilizadas nas polimerizações em massa (Grupo III).^(a)

Entrada	Código Polímero	Monômero ^(b)	Cianina	Volume Solução Cianina (mL) ^(c)
23	G3HEMA1	HEMA	1	1
24	G3HEMA2		2	1

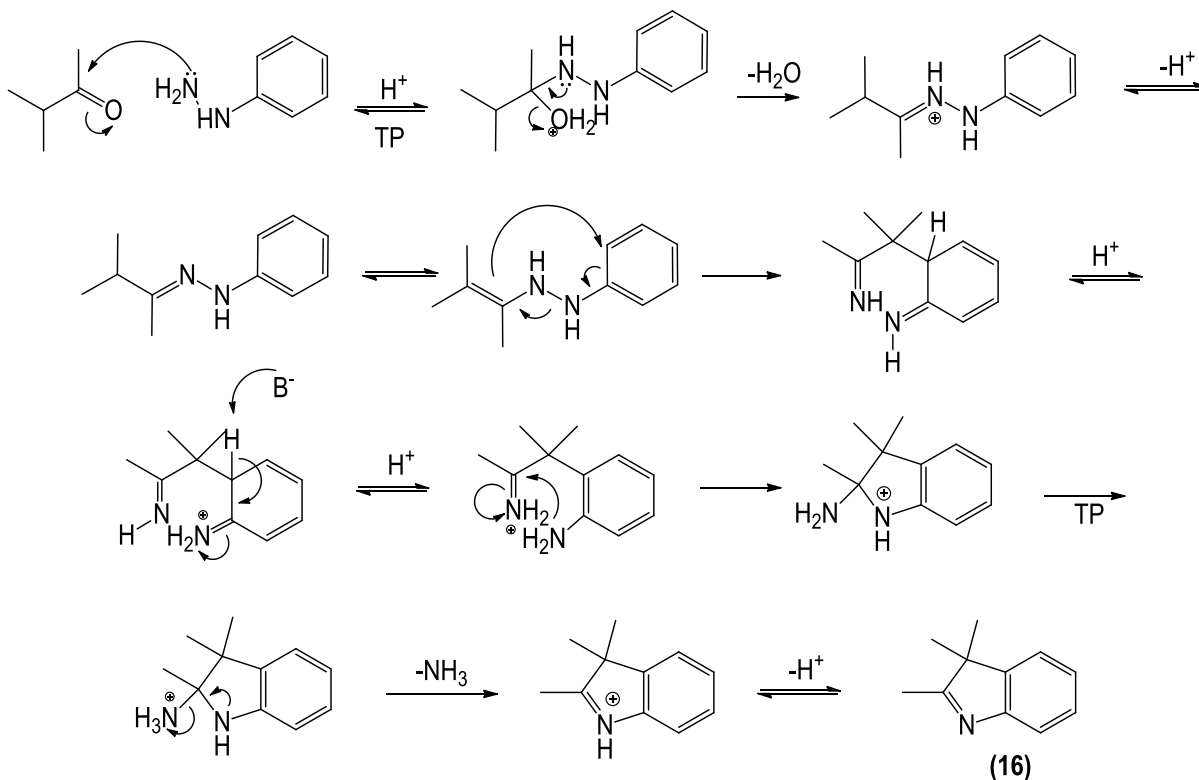
^(a) Temperatura inicial da polimerização de 55°C com taxa de aquecimento de 5°C/dia finalizando em 90°C sem a adição de iniciador. Adição de AIBN após temperatura estabilizar em 90°C. Após adição de iniciador, aquecimento @ 90°C por 5 dias. ^(b) 3 mL da solução de monômero/iniciador (3mL Monômero/1mg de AIBN). ^(c) [7x10⁻⁵ M].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese

Os precursores do tipo indol foram obtidos em bons rendimentos a partir de reação de Fischer (Esquema 14).

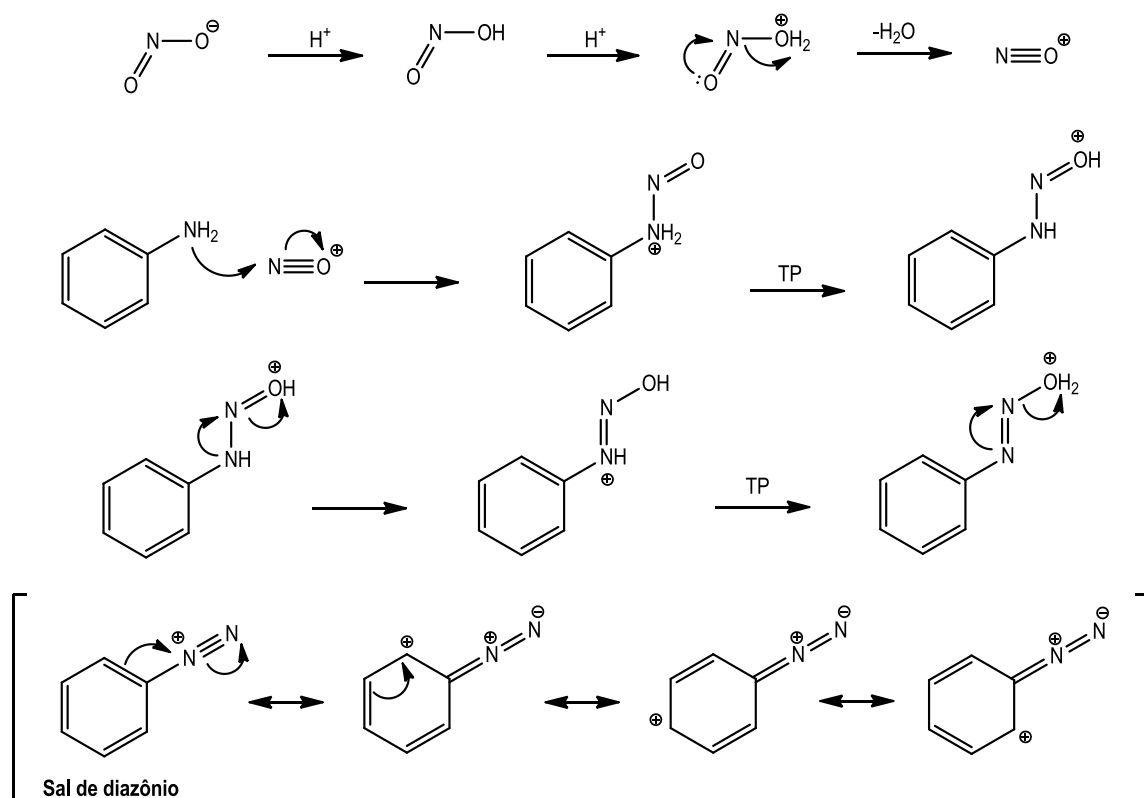
Esquema 14. Mecanismo da reação de síntese do 2,3,3-trimetilindol (**16**).



O mecanismo da reação de Fischer ocorre em uma sequência de etapas iniciada pelo ataque nucleofílico da molécula de fenilhidrazina ao carbono carbonílico da 3-metil-2-butanona catalisado por ácido. Como resultado, ocorre a formação do intermediário tetraédrico, seguida de transferência protônica (TP) e eliminação de uma molécula de água. A partir do intermediário hidrazona formado, ocorre enolização e rearranjo eletrônico, para que dessa forma ocorra a protonação do nitrogênio ligado ao anel e a abstração do hidrogênio alfa imínico por uma base, restaurando assim a aromaticidade do sistema. A etapa seguinte envolve a protonação do outro átomo de nitrogênio e o ataque nucleofílico do nitrogênio ligado ao anel ao carbono imínico, levando a formação de um intermediário cíclico. Após nova transferência protônica, ocorre a eliminação de uma molécula de amônia. Por fim, a abstração do hidrogênio ácido pelo meio leva a formação do núcleo indólico (**16**). Como o produto foi utilizado na etapa seguinte sem a ocorrência de purificação, não foram realizados estudos espectroscópicos do mesmo.

O composto **(18)** foi sintetizado a partir da reação de redução do correspondente sal de diazônio do ácido p-aminobenzoico **(17)**. Inicialmente, ocorre reação de diazotação do grupo amino do composto através do ataque nucleofílico do nitrogênio ao intermediário $\text{N}\equiv\text{O}^+$. Após sequenciais rearranjos e a eliminação de uma molécula de água, é obtido o respectivo sal de diazônio (Esquema 15). Por fim, realiza-se a redução do sal de diazônio, utilizando SnCl_2 dihidratado como agente redutor para a obtenção do cloridrato de 4-carboxifenilhidrazina desejado.

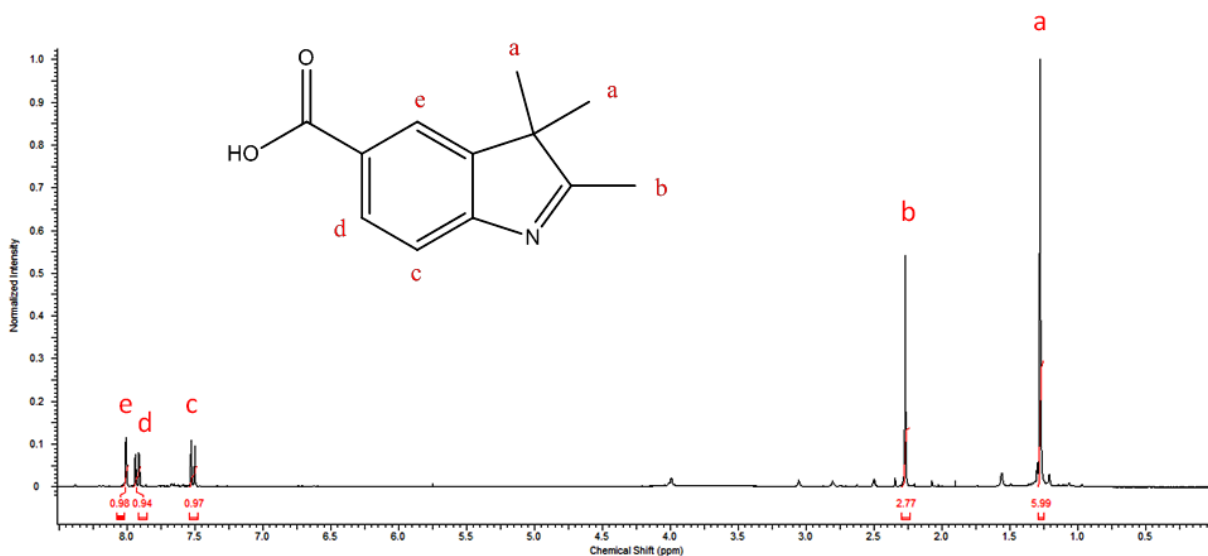
Esquema 15. Mecanismo genérico da síntese de sais de diazônio.



O mecanismo de reação para a formação do composto **(19)** a partir do sal de diazônio **(18)** segue os mesmos princípios do Esquema 15.

Na Figura 9 é mostrado o espectro de RMN de ^1H do composto **(19)** em $\text{DMSO-}d_6$, sendo possível observar os seguintes sinais: (i) um singlete em 1,30 ppm referente aos seis hidrogênios ligados aos carbonos (a); (ii) um singlete em 2,27 ppm referente aos três hidrogênios ligados ao carbono (b); (iii) um dubleto em 7,51 ppm ($J_{orto} = 8,0$ Hz) referente ao hidrogênio ligado à (c); (iv) um dubleto de dubletos em 7,92 ppm ($J_{orto} = 8,0$ Hz, $J_{meta} = 1,6$ Hz) referente ao hidrogênio ligado ao carbono (d) e (v) um dubleto em 8,00 ppm ($J_{meta} = 1,6$ Hz) referente ao hidrogênio ligado ao carbono (e).

Figura 9. Espectro de RMN de ^1H referente ao composto (19).



O mecanismo da reação de síntese do espaçador cloridrato de dianilmalonaldeído (**22**) inicia-se com a protonação seguida de eliminação de metanol do composto (**20**), formando assim o íon intermediário oxônio e o ataque nucleofílico ao mesmo por parte do composto (**21**). Após transferência protônica, ocorre uma segunda eliminação de uma molécula de metanol e a formação do íon imínio, que quando estabilizado por mais uma transferência protônica forma uma imina. Todo o processo ocorre novamente no segundo segmento simétrico da molécula, formando por fim a molécula (**22**) (Esquema 16). Essa molécula foi sintetizada com o intuito de ser o precursor de cadeia polimetínica na síntese de cianinas. O espectro de RMN de ^1H do composto indica a estrutura esperada para o composto (Figura 10).²⁸

Esquema 16. Mecanismo de reação da síntese do cloridrato de Dianilmalonaldeído (**22**).

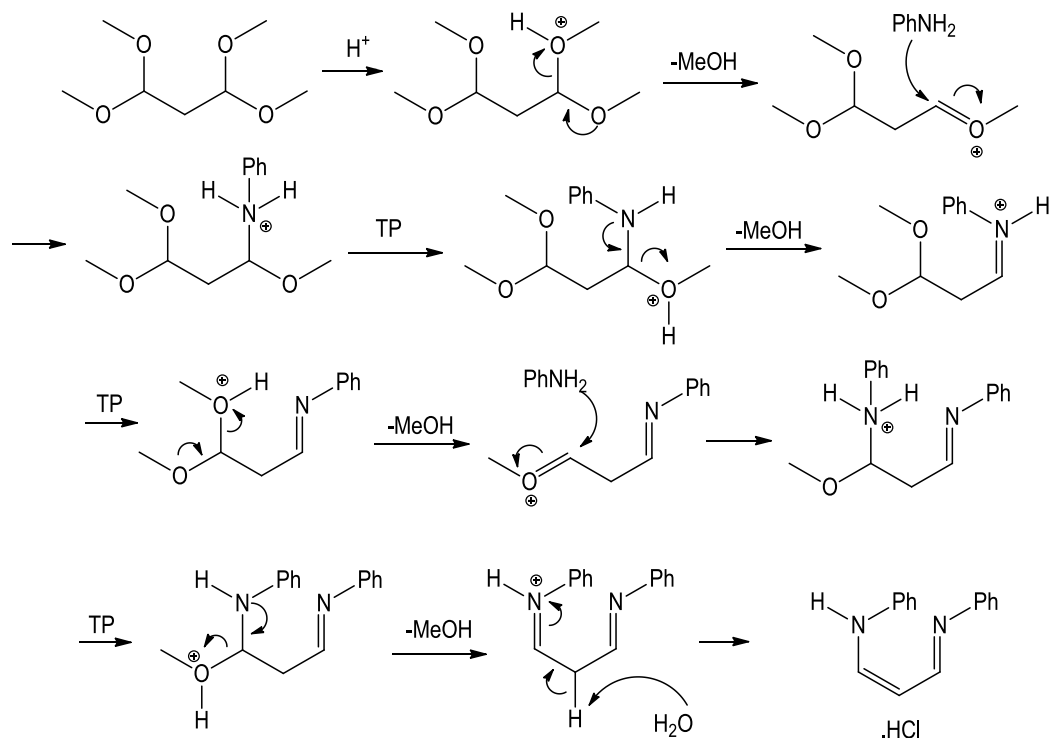
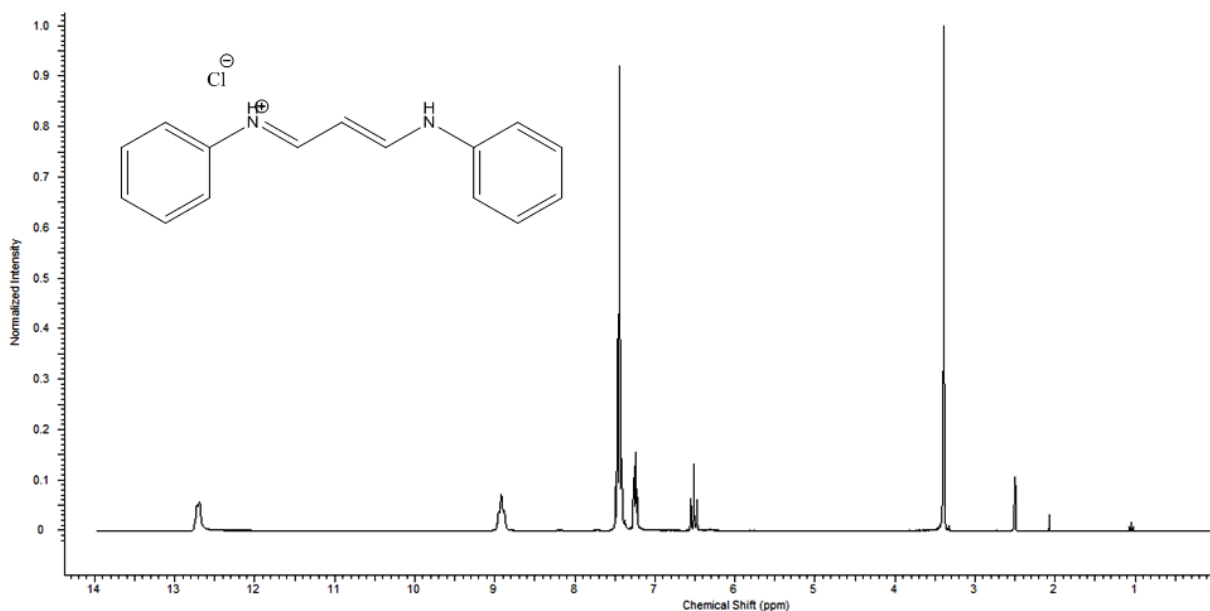


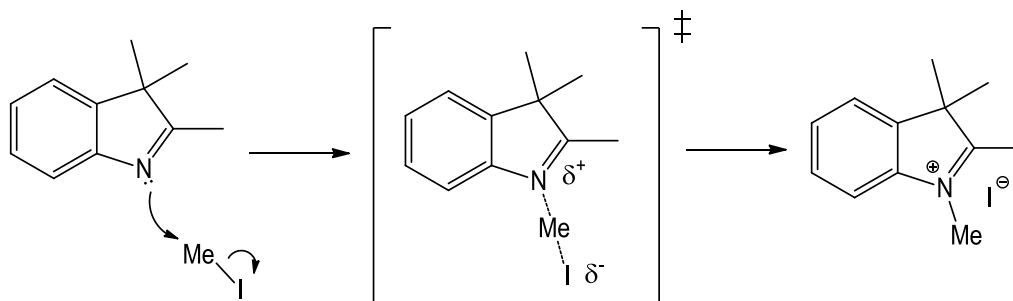
Figura 10. Espectro de RMN de ^1H do composto (**22**).



O composto iodeto de 1,2,3,3-tetrametilindol (**25**) foi obtido através de reação via mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$), onde o par de elétrons livres do nitrogênio ataca a molécula de iodometano (Esquema 17). O ânion iodo, por ser um bom grupo de saída, é eliminado

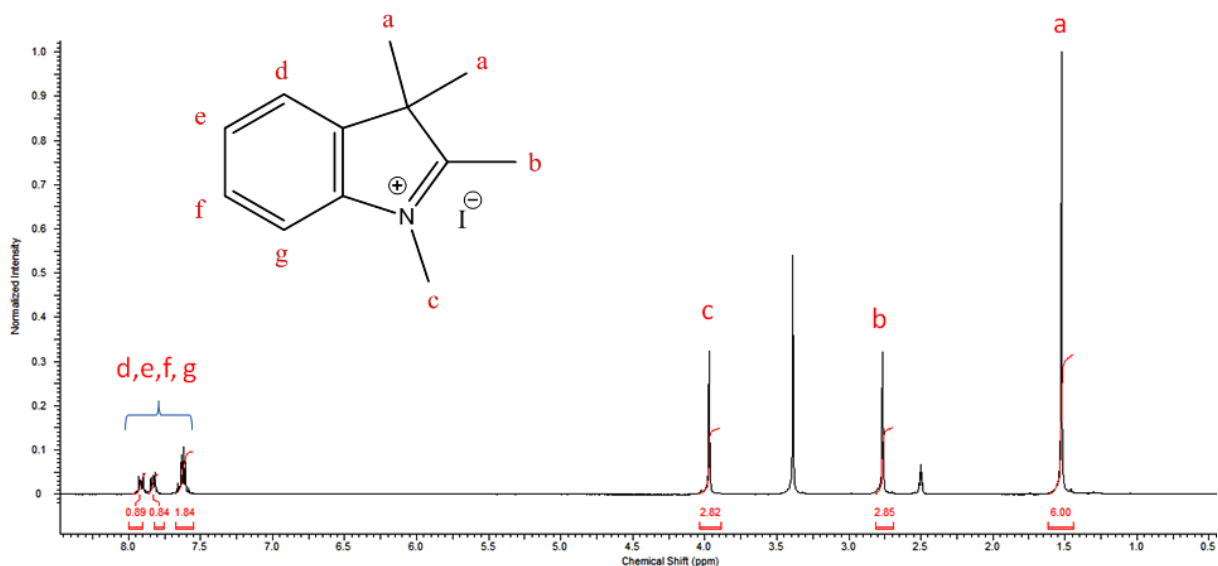
dando lugar ao indol. Pelo fato da reação gerar um nitrogênio quaternário carregado positivamente, o ânion iodo permanece na molécula como contra-íon.

Esquema 17. Mecanismo de quaternização de anel indólico.



Na Figura 11 é apresentado o espectro de RMN de ^1H do composto **(25)** em $\text{DMSO-}d_6$, no qual são observados os seguintes sinais: (i) um singlete em 1,52 ppm referente aos seis hidrogênios ligados à (a); (ii) um singlete em 2,76 ppm referente aos três hidrogênios ligados à (b); (iii) um singlete em 3,97 ppm referente aos três hidrogênios da metila (c) ligada ao nitrogênio e (iv) entre 7,60 e 7,92 ppm há três multipletos que correspondem aos quatro hidrogênios aromáticos da molécula. Destaca-se ainda a presença de um sinal em 3,4 ppm referente à água presente no solvente utilizado para a análise.

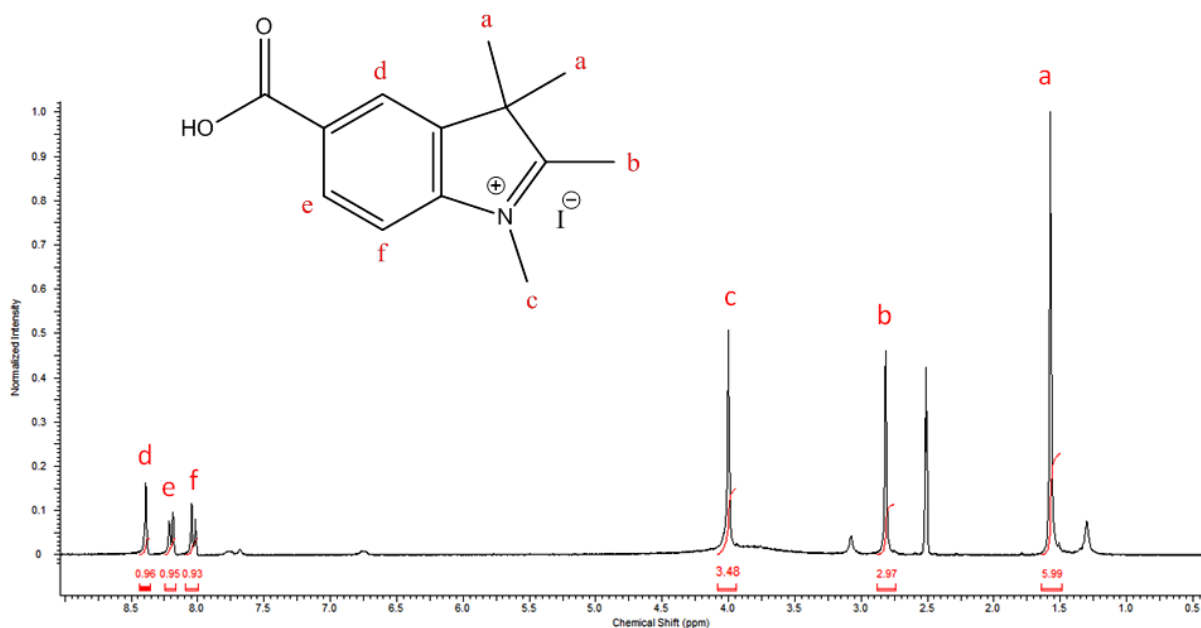
Figura 11. Espectro de RMN de ^1H do composto **(25)**.



O composto **(26)** foi sintetizado seguindo a mesma rota sintética do composto **(25)** (Esquema 17). Na Figura 12 é mostrado o espectro de RMN de ^1H em $\text{DMSO-}d_6$ do composto **(26)**, no qual são

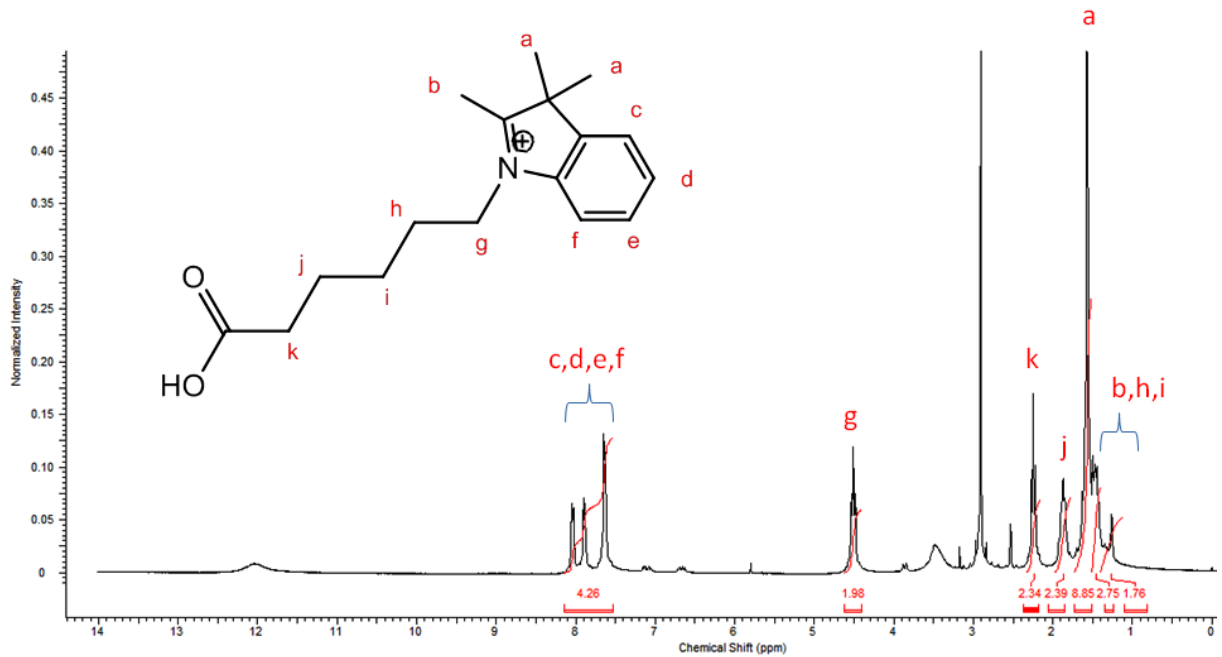
observados os seguintes sinais: (i) um singleto em 1,56 ppm referente aos seis hidrogênios ligados aos carbonos (a); (ii) um singleto em 2,80 ppm referente aos três hidrogênios ligados à (b); (iii) Um singleto em 3,99 ppm referente aos três hidrogênios da metila (c) ligada ao nitrogênio; (iv) um dubleto em 8,00 ppm ($J_{orto} = 8,3$ Hz) referente ao hidrogênio ligado à (d); (v) um dubleto em 8,17 ppm ($J_{orto} = 8,3$ Hz) referente ao hidrogênio ligado à (e) e (vi) um singleto em 8,37 ppm referente ao hidrogênio ligado à (d).

Figura 12. Espectro de RMN de ^1H do composto **(26)**.

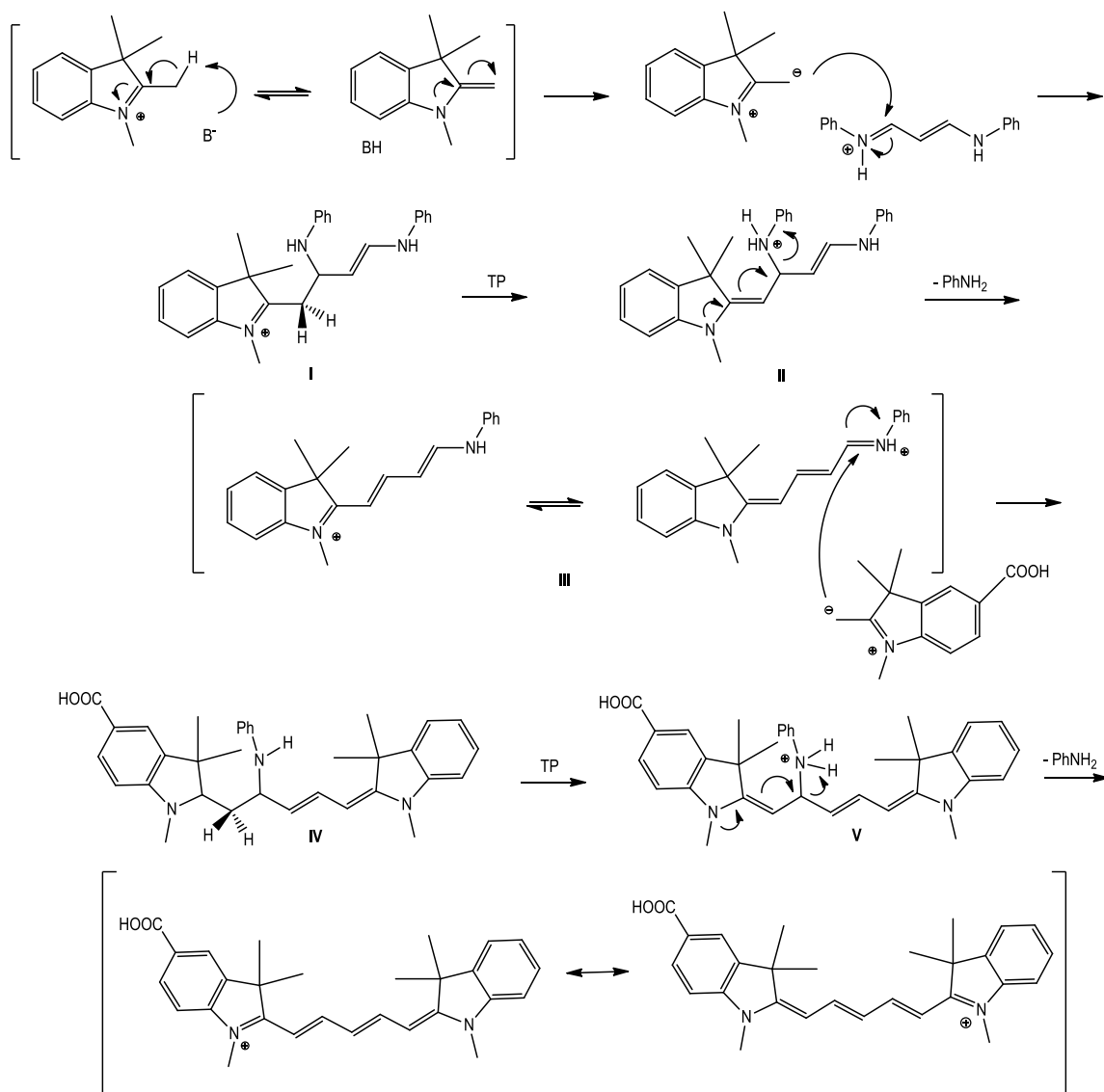


O composto brometo de 1-(5-carboxipentil)-2,3,3-trimetilindol (**28**) foi obtido a partir de reação via mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular, mas desta vez com bromo como grupo de saída. Na Figura 13 é mostrado o espectro de RMN de ^1H em $\text{DMSO-}d_6$ do composto **(28)**, no qual são observados os seguintes sinais: (i) multipletos sobrepostos entre 1,3 ppm e 1,67 ppm referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos (a), (b), (h) e (i), sendo possível observar com destaque o singleto dos hidrogênios das metilas (a); um multipletos de multiplicidade 5 em 1,87 ppm referente aos hidrogênios de (j); um tripleto em 2,25 ppm referente aos hidrogênios do carbono (k); um tripleto em 4,51 ppm referente aos hidrogênios ligados ao carbono (g), multipletos na região de 7,60 a 8,07 ppm referente aos hidrogênios aromáticos dos carbonos (c-f).

Figura 13. Espectro de RMN de ^1H do composto (**28**).



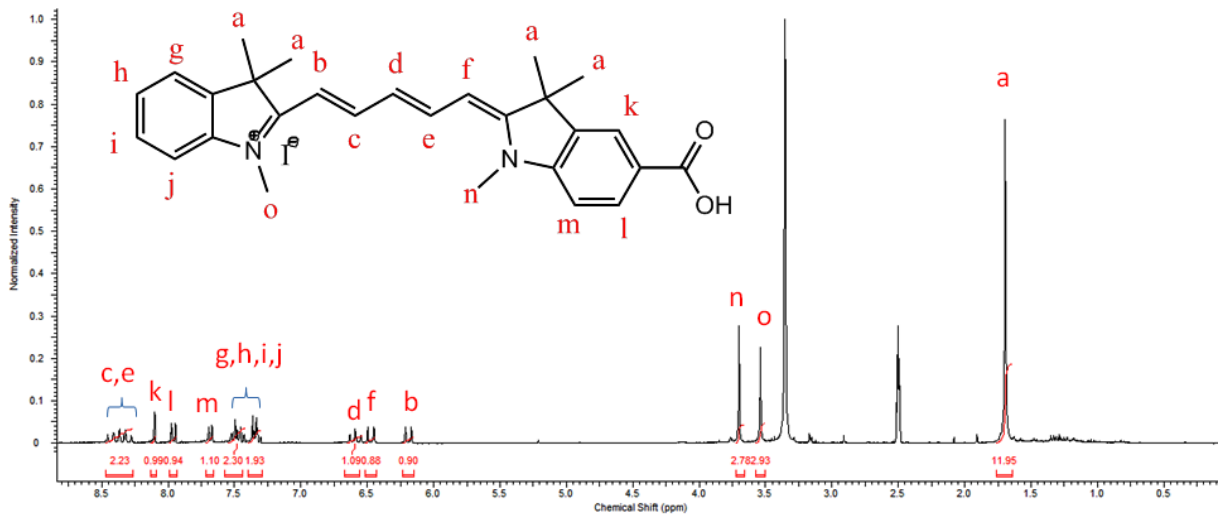
No Esquema 18 está representado o mecanismo da reação de síntese cianina (**1**). A presença de uma base remove o hidrogênio ácido da metila ligada ao carbono 2 do núcleo indólico quaternizado levando a formação de um intermediário carbânion estabilizado. Procede-se o ataque nucleofílico do carbânion ao composto (**22**), formando-se a espécie I. Em seguida, ocorre um processo de enolização e de transferência protônica formando assim o intermediário II. Um rearranjo de elétrons π promove a extensão da conjugação do sistema, levando a formação da hemicianina III e a eliminação de uma molécula de anilina. Uma vez formada a hemicianina III, ocorre a reação com o segundo núcleo indólico para a formação do intermediário IV. Novamente ocorre um processo de transferência de próton e enolização formando-se a espécie V, e após a eliminação de uma segunda molécula de anilina, restaura-se a conjugação do sistema e obtém-se a cianina (**1**).

Esquema 18. Mecanismo de reação de formação da cianina (1).

Na Figura 14 é mostrado o espectro de RMN de ^1H em $\text{DMSO}-d_6$ do composto (1), nas quais são observados os seguintes sinais: (i) um sinal em 1,69 ppm (dois singletos sobrepostos) referentes aos 12 hidrogênios das metilas ligados aos carbonos (a); (ii) em 3,53 e em 3,69 ppm há dois singletos, cada um deles correspondendo à três hidrogênios, referentes aos hidrogênios das metilas (o) e (n) ligadas aos átomos de nitrogênio; (iii) dois dubletos, um em 6,16 ppm ($J_{trans} = 13,3$ Hz) e um centrado em 6,49 ppm ($J_{trans} = 14,3$ Hz), correspondentes aos hidrogênios ligados aos carbonos (b) e (f); (iv) um tripleto em 6,58 ppm ($J_{trans} = 12,3$ Hz) referente ao hidrogênio ligado à (d); (v) entre 7,33 e 7,59 ppm há dois multipletos, correspondendo cada um a dois hidrogênios, referentes aos 4 hidrogênios ligados à (g-j); (vi) em 7,66 ppm ($J_{orto} = 7$ Hz) há um dubleto referente ao hidrogênio ligado à (m); (vii) em 7,94 ppm ($J_{orto} = 7$ Hz) há um dubleto de dubletos referente ao hidrogênio ligado à (l); (viii) em 8,10 ppm

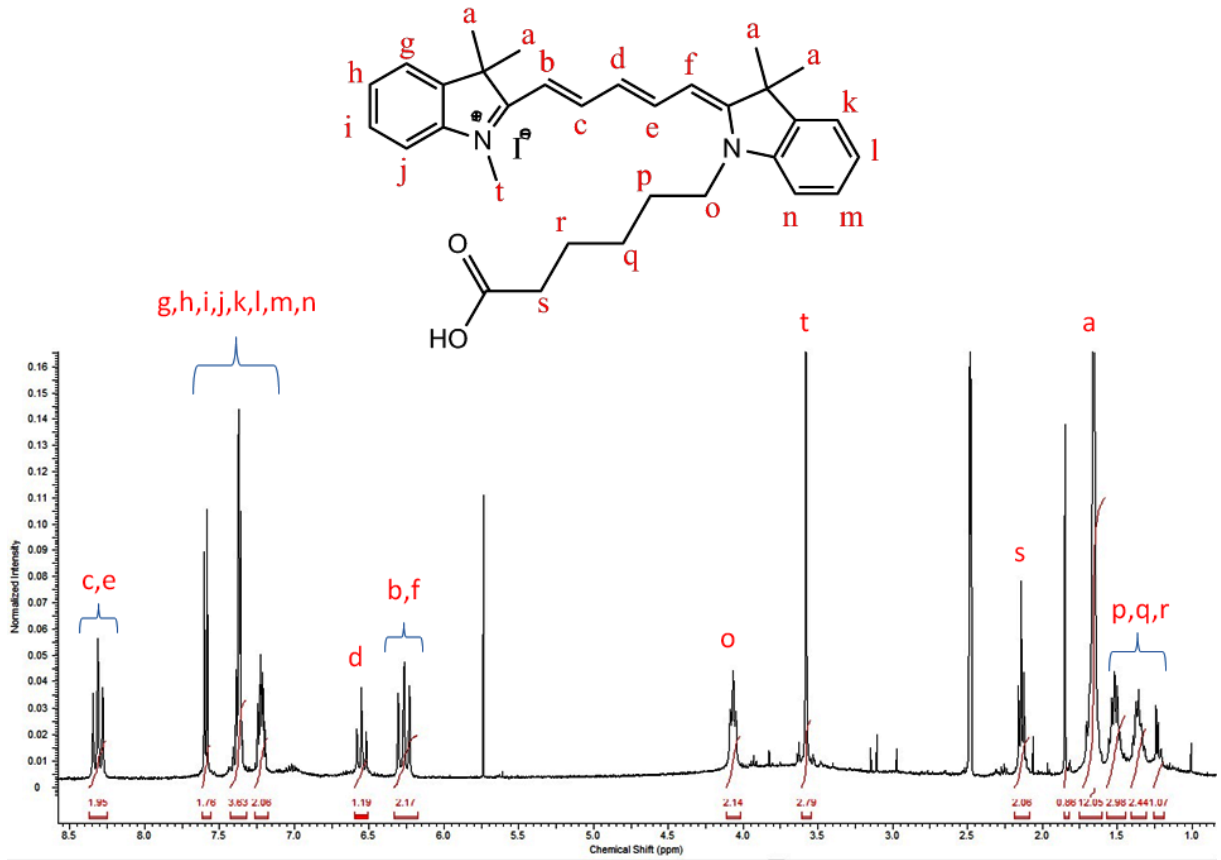
($J_{meta} = 1,6$ Hz) há um singleto referente ao hidrogênio ligado à (k); (ix) centrado em 8,4 ppm há um multipletto, correspondendo a dois hidrogênios, referentes aos hidrogênios ligados à (c) e (e). É possível observar ainda a presença de um intenso sinal em 3,40 ppm correspondente à água presente no solvente utilizado para análise.

Figura 14. Espectro de RMN de ^1H do composto **(1)**.



O mecanismo da reação de formação da cianina **(2)** é equivalente ao apresentado no Esquema 18. Na Figura 15 é mostrado o espectro de RMN de ^1H em $\text{DMSO-}d_6$ do composto **(2)**, nas quais são observados os seguintes sinais: (i) multipletos em 1,23, 1,36 e 1,51 ppm referente aos hidrogênios ligados aos carbonos (p-r); (ii) um singleto em 1,66 ppm referente aos 12 hidrogênios ligados aos carbonos (a); (iii) singleto em 3,58 ppm referente a metil (t) ligada a um dos nitrogênios; (iv) um tripleto em 4,06 ppm referente aos hidrogênios ligados ao carbono (o); dois dubletos sobrepostos em 6,27 ppm referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos (b) e (f); um tripleto em 6,55 ppm referente ao hidrogênio do carbono (d); um conjunto de multipletos na região entre 7,18 e 7,60 ppm referentes aos hidrogênios aromáticos dos carbonos (g-n); um tripleto em 8,31 ppm referente aos hidrogênios dos carbonos (c) e (e).

Figura 15. Espectro de RMN de ^1H do composto (2).



Cabe ressaltar que tentativas de derivatização das cianinas para obtenção dos monômeros foram realizadas conforme apresentado na parte experimental, entretanto não foi possível identificar via espectro de RMN de ^1H do produto a conversão das cianinas aos produtos desejados. Para esta etapa é necessário uma otimização da metodologia de esterificação, fato este não apresentado neste TCC devido ao tempo exíguo de desenvolvimento deste projeto.

5.2 Polimerização

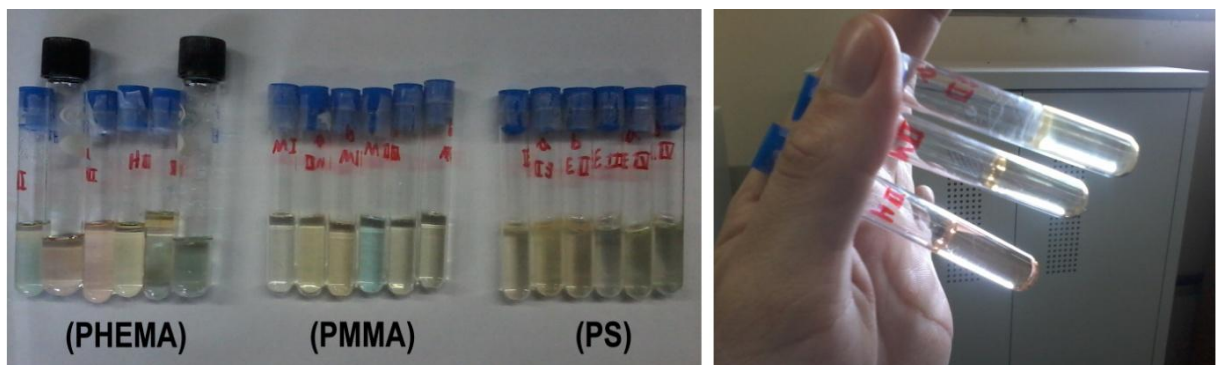
As misturas pertencentes ao Grupo I (página 17, item 4.6) foram preparadas para polimerização e já mostraram diferentes interações com os monômeros utilizados. A partir da Figura 16 pode-se observar que as cianinas apresentaram pouca solubilidade no monômero estireno a partir da observação da coloração final das soluções (tubos de ensaio transparentes à esquerda). A partir deste resultado, a obtenção de polímeros em massa utilizando estireno como monômero foi descartada.

Figura 16. Amostras do Grupo 1 antes do início das polimerizações.



Ao final de 10 dias as amostras polimerizadas denominadas de Grupo I apresentaram significativas alterações em sua coloração conforme pode ser observado na Figura 17.

Figura 17. Polímeros obtidos a partir dos monômeros HEMA, MMA e Estireno (Grupo I).



A partir destes resultados preliminares pode-se observar que os polímeros obtidos com estireno, mantiveram-se incolores e contendo as cianinas como precipitados. Além disso, somente um dos polímeros obtidos com MMA dopados com cianina (1) apresentou uma leve coloração referente ao dopante (Entrada 10. Tabela 2). Os demais polímeros apresentaram-se incolores e com algum precipitado. A utilização de MMA como monômero, embora apresentasse uma melhor solubilidade na preparação, não evitou a degradação dos corantes durante a polimerização. neste grupo de polímeros, o HEMA mostrou-se melhor tanto na solubilidade quanto na minimização da decomposição dos corantes. Uma análise visual preliminar permitiu inferir que os polímeros obtidos somente com HEMA (Grupo II) também apresentaram degradação dos corantes, sendo que a decomposição foi mais

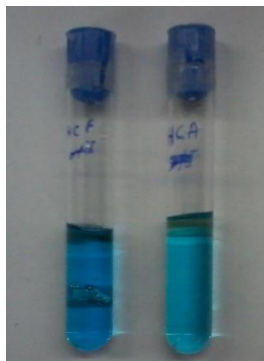
significativa para a Cianina **(2)** (Figura 18), indicando que nestas condições a funcionalização carboxi presente na cianina apresenta melhores resultados quando ligada ao anel aromático ao invés do grupo alquila. As amostras obtidas via polimerização denominada de Grupo II, devido a grande quantidade de iniciador, polimerizaram em 24 horas já mostrando indícios de decomposição total ou parcial dos corantes, indicando uma possível influência do iniciador na decomposição das moléculas **(1)** e **(2)**. A solução mais concentrada com o composto **(1)** mostrou uma menor mudança na coloração, podendo ser um indicativo de maior resistência frente ao iniciador quando comparado com o composto **(2)**.

Figura 18. Polímeros obtidos a partir do monômero HEMA (Grupo II).



A partir da adição de iniciador na mistura de monômero e cianina em temperatura elevada, a polimerização ocorreu de forma relativamente rápida (24h) e sem a mudança da coloração característica da cianina (Figura 19). Este resultado pode indicar uma possível reação paralela entre uma fração do iniciador AIBN e os compostos **(1-2)** em temperaturas mais baixas, levando à decomposição do corante. Assim, pode-se inferir que em temperaturas elevadas a reação de polimerização da matriz é preferencial, diminuindo drasticamente a possibilidade de reações paralelas.

Figura 19. Polímeros obtidos a partir do monômero HEMA (Grupo III) dopados com a Cianina **(1)** (esquerda) e Cianina **(2)** (direita).



5.3 Caracterização Fotofísica

5.3.1 Estudo fotofísico das cianinas (1) e (2)

As medidas de absorção e emissão de fluorescência das cianinas (1) e (2) foram realizadas em solução em três diferentes solventes: etanol (EtOH), N,N-dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO), de forma a avaliar o efeito da constante dielétrica nas propriedades fotofísicas destes compostos. Na Figura 20 e 21 estão representados os espectros de absorção e emissão das referidas cianinas, respectivamente. Os dados relevantes a esta caracterização estão sumarizados na Tabela 5. Os máximos de absorção na região do UV-Vis foram utilizados como comprimentos de onda de excitação para a obtenção dos espectros de emissão de fluorescência.

Figura 20. Espectros de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência da Cianina (1).

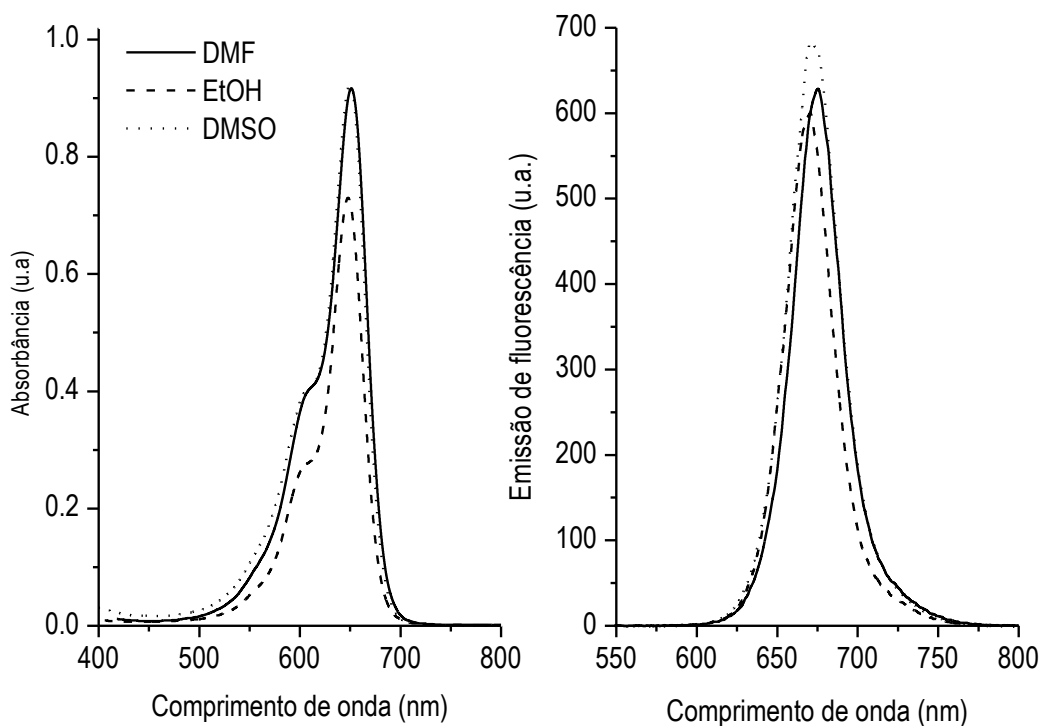
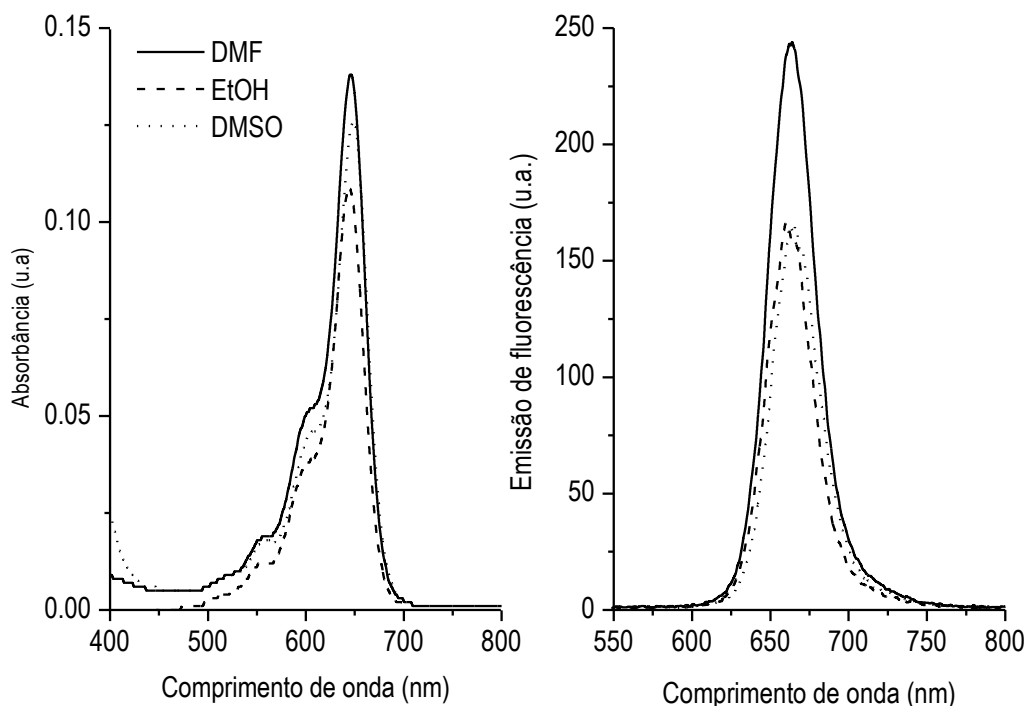


Figura 21. Espectros de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência da Cianina (2).



Com a análise dos valores de comprimento de onda máximo de absorção, nota-se que não há mudanças significativas entre os solventes utilizados, inclusive no EtOH, onde poderiam haver interações do tipo ligação de hidrogênio com os grupos ácidos presentes nas cianinas. Comparando as localizações dos máximos de absorção das duas cianinas em um mesmo solvente, é possível perceber um pequeno deslocamento batocrômico da cianina (1) em relação a (2). Tal efeito já era esperado, visto que na Cianina (1) o grupo ácido está interagindo diretamente com o sistema π da molécula, enquanto na (2) o grupo ácido está eletronicamente isolado. As constantes de absorvidade molar (ϵ) de ambas as Cianinas se mantiveram na ordem de $10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, valores esperados para transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Tabela 5. Dados referentes ao estudo fotofísico das Cianinas (1) e (2).

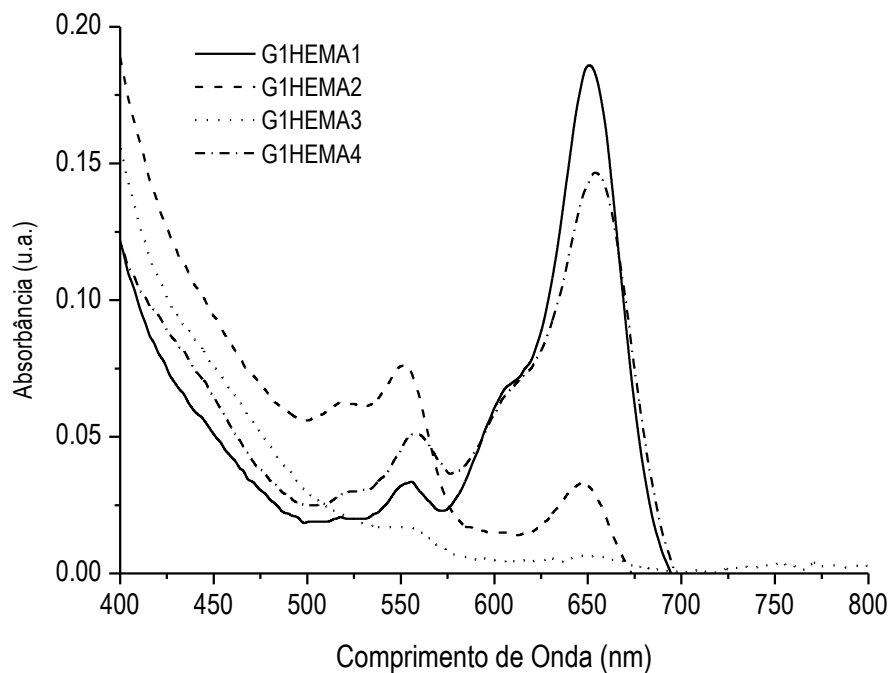
Cianina	Solvente	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$ (nm)
1 ^(a)	DMF	652	182400	675	23
	EtOH	647	145800	676	29
	DMSO	650	184800	671	21
2 ^(b)	DMF	645	137000	663	18
	EtOH	644	108000	662	18
	DMSO	648	125000	665	17

(a) [$5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$]. (b) [$1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$].

5.3.2 Estudo fotofísico dos polímeros

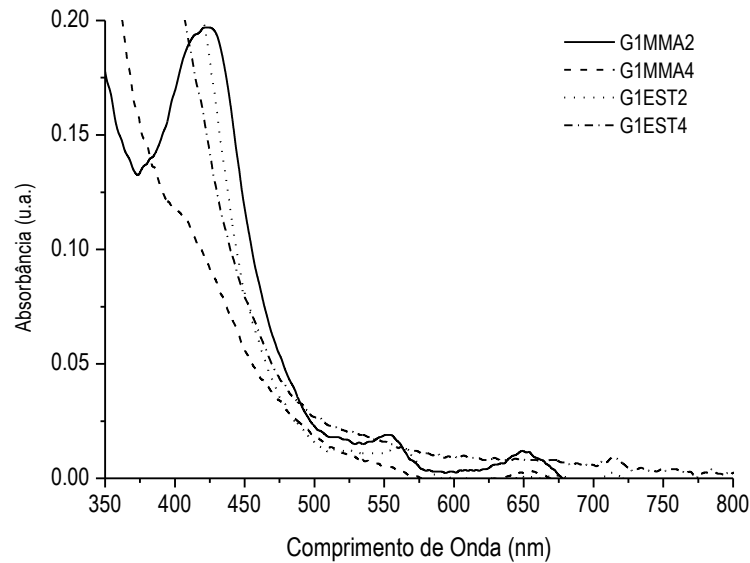
As matrizes poliméricas obtidas foram também caracterizadas fotofisicamente a partir da obtenção dos espectros de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência no estado sólido. Na Figura 22 estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-Vis dos polímeros denominados de Grupo I obtidos utilizando HEMA como monômero. Nas matrizes obtidas, pode-se identificar o máximo de absorção referentes as cianinas nos polímeros com maior concentração de cianina (**G1HEMA1**) e (**G1HEMA4**), além do de menor concentração (**G1HEMA2**). Para a amostra (**G1HEMA3**) a ausência de absorção na região referentes ao corante indica provável decomposição do mesmo, visto que a solubilidade do sistema era satisfatória, descartando precipitação ao longo da polimerização.

Figura 22. Espectros de absorção de UV-Vis dos polímeros do Grupo I preparados a partir de HEMA.



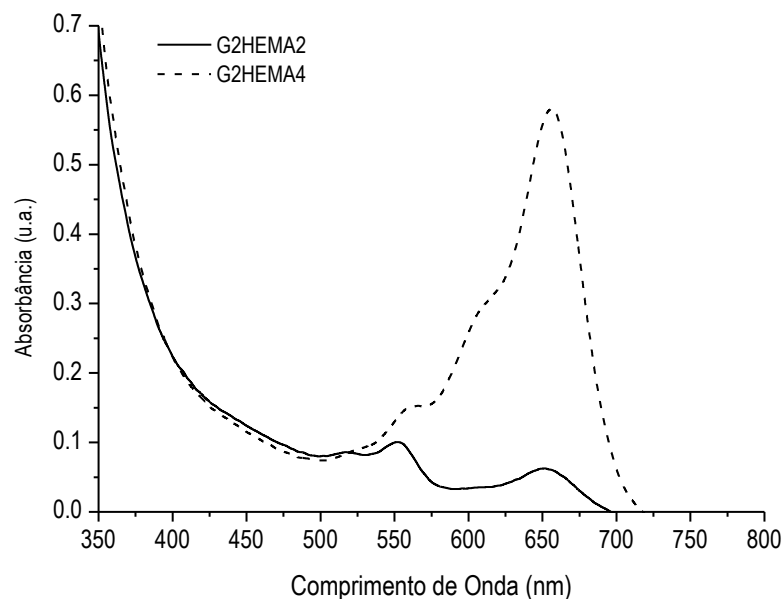
Para as matrizes obtidas a partir de MMA e Estireno foram analisadas apenas os polímeros contendo maior concentração de corante (Figura 23). Nos polímeros de PMMA não foi possível identificar absorção proveniente dos corantes. Porém na amostra (**G1MMA2**) pode ser observada uma nova banda de absorção, inexistente nos corantes em solução, localizada em ~425 nm, podendo indicar um possível produto de degradação da cianina (**2**). Nos polímeros preparados a partir de estireno, como já esperado devido a insolubilidade dos corantes na matriz, não foi possível observar nenhuma banda de absorção referente as cianinas ou até mesmo produtos de decomposição das mesmas.

Figura 23. Espectros de absorção de UV-Vis dos polímeros do Grupo I preparados a partir de MMA e Estireno.



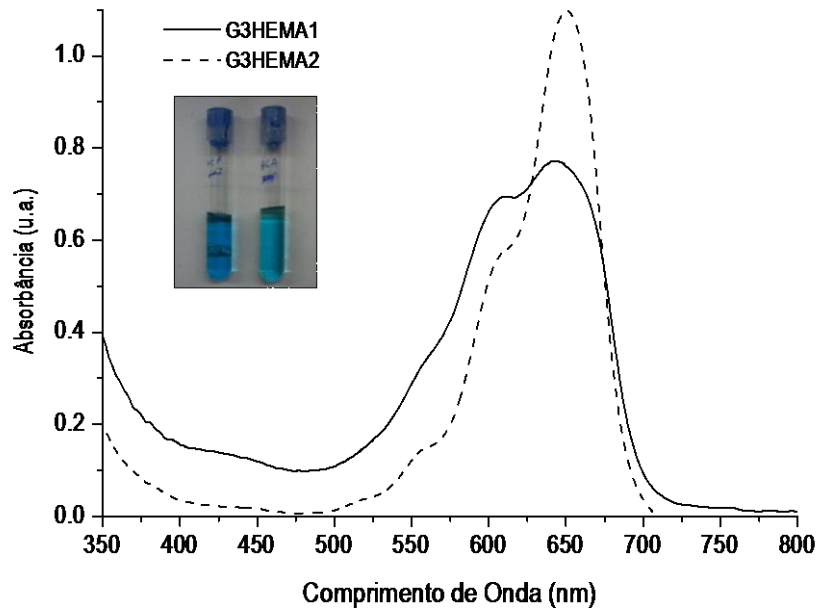
No conjunto de polímeros denominado de Grupo II, foram analisadas as amostras com maior concentração de corante (Figura 24). Na amostra (**G2HEMA2**) é possível observar duas pequenas bandas, uma na região da cianina (**2**) perto de 650 nm e outra com máximo próximo a 550 nm. Uma análise preliminar da banda de absorção em maiores comprimentos de onda indica a presença da cianina (**2**), embora em menor quantidade. Por outro lado, na amostra (**G2HEMA4**) pode ser observada a banda de absorção referente a cianina (**1**), reforçando a hipótese da sua maior resistência frente ao iniciador AIBN quando comparada com a cianina (**2**).

Figura 24. Espectros de absorção de UV-Vis dos polímeros do Grupo II preparados a partir de HEMA.



Os polímeros do terceiro grupo apresentaram coloração aparentemente constante do início ao fim da polimerização, indicando maior estabilidade térmica durante o processo. Na Figura 25 estão apresentados os espectros de absorção de UV-Vis dos respectivos polímeros, onde se observa absorção na região do corante dopante, conforme esperado.

Figura 25. Espectros de absorção de UV-Vis dos polímeros do Grupo III preparados a partir de HEMA.



As medidas de emissão de fluorescência dos polímeros obtidos encontram-se nas Figuras 26-31. Para um melhor entendimento dos resultados apresentados, no primeiro conjunto de dados são apresentados e discutidos os polímeros do Grupo I (Figura 26-28). Importante salientar, que a partir dos resultados de absorção de UV-Vis, foram obtidos os espectros de emissão de fluorescência somente dos polímeros obtidos a partir do monômero HEMA. Neste primeiro conjunto de polímeros, pode-se observar uma emissão localizada em torno de 650 nm referente a cianina. Neste contexto, a pouca intensidade da banda do corante no polímero G1HEMA2 indica uma maior degradação da cianina. Além disso, bandas de emissão localizadas em torno de 450 nm e 550 nm podem estar associadas a decomposição da cianina, que mesmo não mantendo sua estrutura conjugada inicial, apresenta como decomposição outros fluoróforos menos conjugados no meio polimérico. Entretanto, estudos adicionais devem ser realizados para identificar a origem desta emissão na região do azul-verde.

Figura 26. Espectros de emissão de fluorescência dos polímeros do Grupo I preparados a partir de HEMA

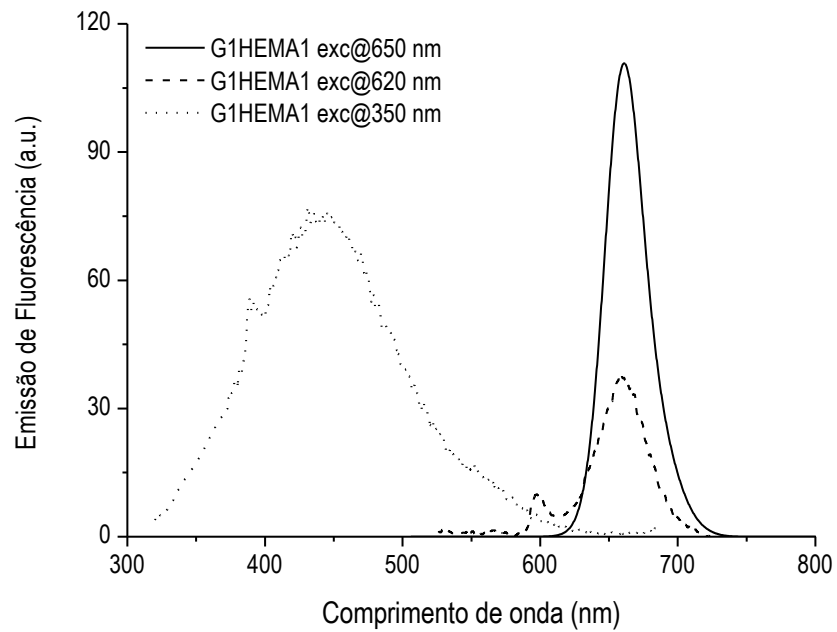


Figura 27. Espectros de emissão de fluorescência dos polímeros do Grupo I preparados a partir de HEMA.

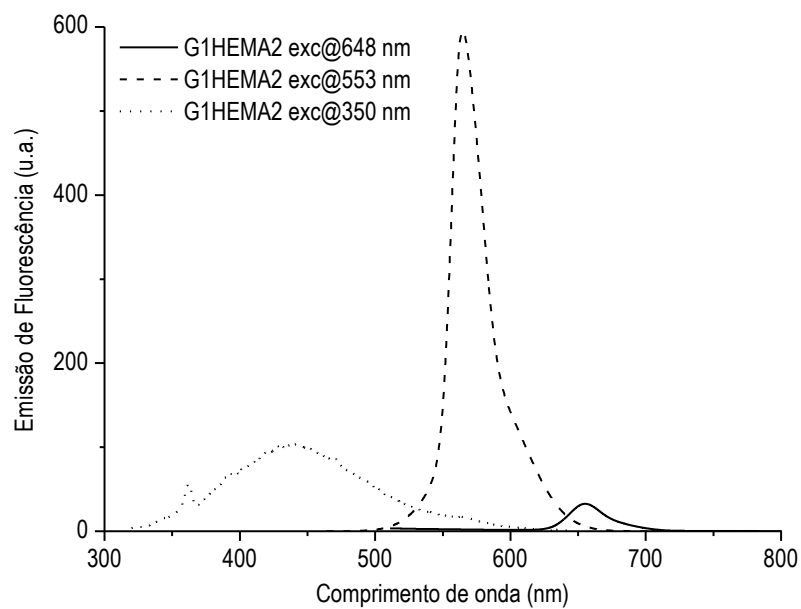
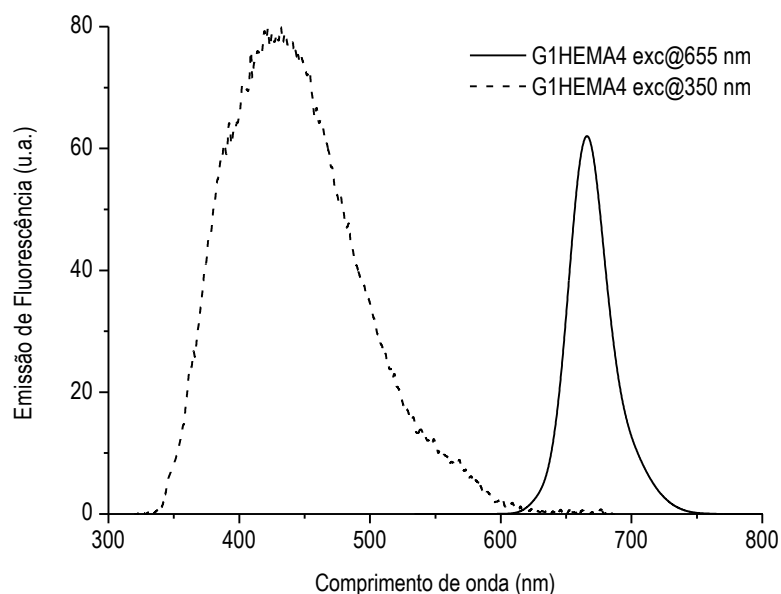
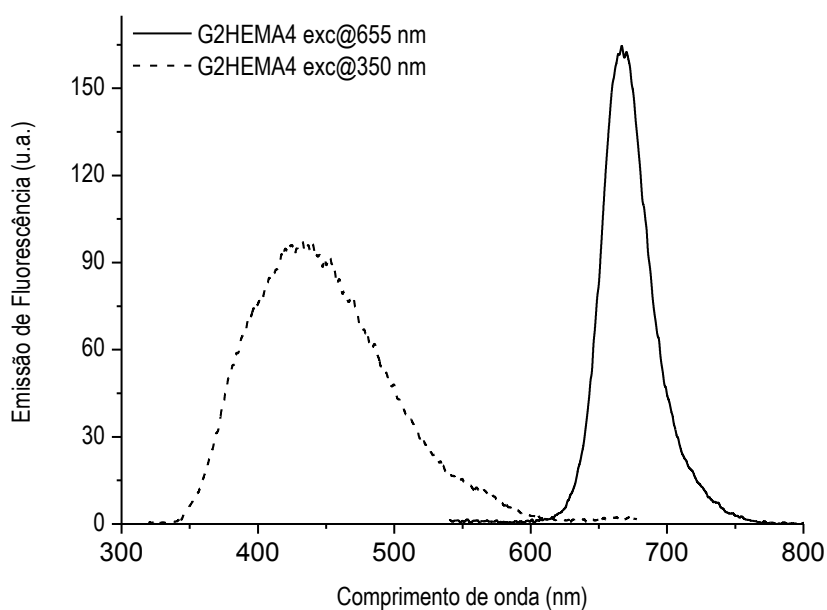


Figura 28. Espectros de emissão de fluorescência dos polímeros do Grupo I preparados a partir de HEMA.



O segundo conjunto de dados (Figura 29), embora seja possível observar a banda referente a cianina (~650 nm), a banda proveniente de excitação em 350 nm também se faz presente, indicando provavelmente decomposição da cianina inicial ou nova banda proveniente de interação da cianina com a matriz polimérica, tendo em vista que é ausente em solução.

Figura 29. Espectros de emissão de fluorescência dos polímeros do Grupo II preparados a partir de HEMA.



Para o terceiro conjunto de dados (Figura 30-31), embora seja possível observar a banda referente a cianina (~650 nm), a banda proveniente de excitação em 350 nm também é observada, como visto nos demais polímeros obtidos.

Figura 30. Espectros de emissão de fluorescência dos polímeros do Grupo III preparados a partir de HEMA e cianina (1).

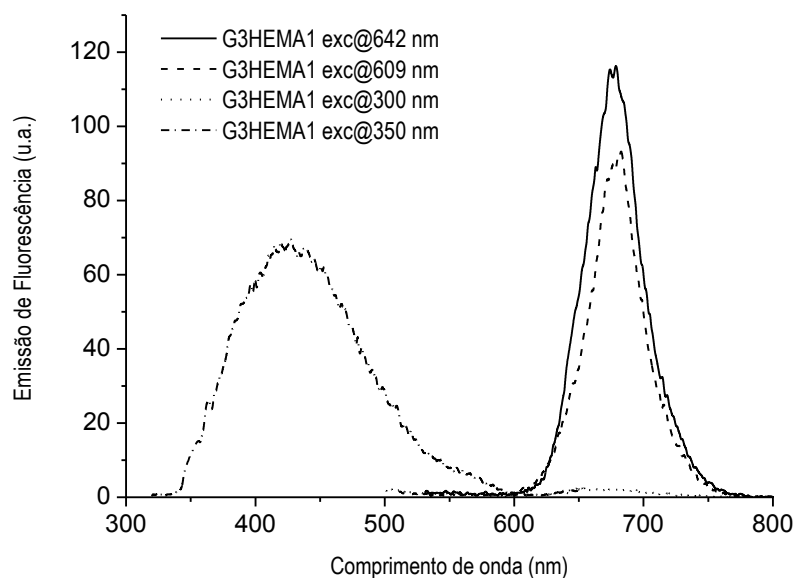
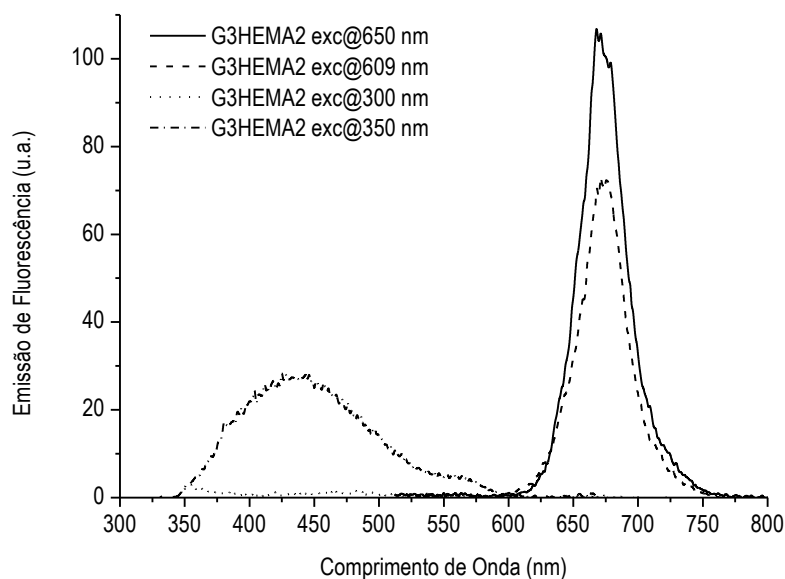


Figura 31. Espectros de emissão de fluorescência dos polímeros do Grupo III preparados a partir de HEMA e cianina (2).



6 CONCLUSÕES

Foram sintetizadas duas cianinas assimétricas a partir da combinação de diferentes núcleos indólicos, com rendimentos conforme descritos na literatura. A tentativa de esterificação das cianinas com HEMA utilizando *N*-metilmorfolina e cloroformiato de etila não mostrou-se eficiente.

O estudo fotofísico das cianinas em solução mostrou ausência de solvatocromismo nos estados fundamental e excitado, e que a presença do grupamento carboxila no anel indólico da estrutura contribui para uma absorção deslocada para o vermelho. Por sua vez, quando o grupo ácido não está diretamente ligado ao sistema conjugado, observou-se que o mesmo exerce pouca influência nas propriedades fotofísicas do composto.

Foram realizadas três diferentes metodologias de polimerização com dopagem por dispersão. Em uma primeira análise foi possível observar que o monômero estireno não era apropriado para tal finalidade, uma vez que ambos os corantes eram insolúveis em seu meio. Ao fim da polimerização os polímeros de PMMA mostraram também uma pequena quantidade de corante precipitado. A primeira metodologia, onde o iniciador era adicionado em pequena quantidade e a temperatura ambiente, mostrou degradação total ou parcial de ambos os corantes em todas as matrizes. O segundo método se baseava na adição de uma grande quantidade de iniciador a temperatura ambiente, e mais uma vez mostrou a degradação dos corantes, mas desta vez foi possível observar claramente a maior fragilidade do derivado carboxilado na porção alquílica frente ao iniciador radicalar utilizado. Na última sequência de amostras, onde o iniciador era adicionado em uma quantidade não muito grande no sistema já a 90°C, ambos os corantes não apresentaram significativa degradação. Dessa forma é possível inferir que existe uma reação preferencial entre cianinas e AIBN quando expostos um ao outro a baixas temperaturas. Tal reação não se mostra presente de forma significativa a altas temperaturas, onde a reação entre HEMA e AIBN é a preferencial.

Analisando a qualidade óptica dos polímeros provenientes de cada grupo, nota-se em todos a presença de regiões de elevada transparência e homogeneidade. Em relação ao tempo de polimerização, as metodologias aplicadas nos Grupos II e III apresentaram polimerizações completas em torno de 24 horas, enquanto o primeiro método necessitou de 10 dias. Avaliando a quantidade de iniciador necessário para que a polimerização ocorra, a segunda metodologia apresenta os valores menos atraentes economicamente pela razão iniciador/monômero utilizada (1 mg/1 mL). Analisando as propriedades fotofísicas, os polímeros do Grupo II e III apresentaram intensa fluorescência na região de interesse.

Assim, levando em consideração todos estes fatores pode-se concluir que, para a polimerização em massa dopada com corantes do tipo cianina, a metodologia via Grupo III foi a mais adequada.

7 REFERÊNCIAS

1. V. MARTÍN et al. Sulforhodamine B doped polymeric matrices: A high efficient and stable solid-state laser. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Espanha, v. 219, p. 265–272, 2001.
2. A.M. BREUL et al. Blue emitting side-chain pendant 4-hydroxy-1,3-thiazoles in polystyrenes synthesized by RAFT polymerization. **European Polymer Journal**. Alemanha, v. 48, p. 1339–1347, 2012.
3. COSTELA et al. Solid-state dye lasers based on polymers incorporating covalently bonded modified rhodamine 6G. **Appl. Phys. Lett.** Espanha, v. 68, n. 5, p. 593-595, 1996.
4. N.S. ALLEN, J.F. MCKELLAR, D. WILSON. Luminescence and degradation of nylon polymers III: Evidence for triplet—singlet resonance energy transfer to a commercial disperse dye. **Journal of Photochemistry**. Reino Unido, v. 7 , p.405-409, 2001.
5. CAMPO, L. F. **Síntese de materiais fotossensíveis baseados em corantes fluorescentes como meio ativo para dispositivos ópticos** . 2003. 178 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
6. PELLACH, M. et al. Functionalised, photostable, fluorescent polystyrene nanoparticles of narrow size-distribution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Israel, v.228, p. 60-67, 2012.
7. RODEMBUSCH, F. S. **Síntese, caracterização e estudo fotofísico de heterociclos fluorescentes por ESIPT e suas aplicações na preparação de novos materiais**. 2005. 111 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
8. WEGNER, G. Functional Polymers. **Acta Materialia**. Alemanha, v. 48, p. 253-262, 2000
9. CAMPO, L.F. CORRÊA, D.S. DE ARAÚJO, M.A. STEFANI, V. Synthesis of benzazolyvinylene derivatives and its copolymerization with methyl methacrylate (MMA). **Macromolecular Rapid Communication** . Brasil, v. 21 , p. 832-836, 2000
10. SINGH, S. et al. Solid-state polymeric dye lasers. **Journal of Luminescence**. Índia, v.101, p. 285-291, 2003.

-
11. LIANG, S. et al. Fabrication of a new fluorescent polymeric nanoparticle containing naphthalimide and investigation on its interaction with bovine serum albumin. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. China, v.116, p. 206-210, 2014
 12. SIDDIQI, H. N. et al. Contrast Mediu Reactions. **Medscape: Drugs, Diseases & Procedures**. Disponível em <<http://emedicine.medscape.com/article/422855-overview#showall>>. Acesso em 23/9/2014.
 13. MILTSOV, S. et al. Synthesis of bis-aminosubstituted indocyanine dyes for their use in polymeric compositions. **Dyes and Pigments**. Rússia, v. 109 , p. 34-41, 2014
 14. BEHERA, B. G. et al. Cyanine Dyes: Self Agregation and Behaviour. **Journal of Surface Science and Technology**. Índia , v.23, p. 1-31, 2007.
 15. PANIGRAHI, M. et al. Synthesis of Cyanines: a review. *Tetrahedron* . Índia, v. 68, p. 781-805, 2012.
 16. GRAGG, L. J. Synthesis of Near-Infrared Heptamethine Cyanine Dyes, 2010, 119 f. Tese (Mestrado em Ciências) – Georgia State University, Georgia, 2010.
 - 17 F.J. DUARTE . **Tunable laser Handbook. 1st. ed.** New York: Academic Press. 1995. 477 p.
 18. WICHT, G. et al. Stability of bilayer trimethine cyanine dye/fullerene organic solar cells. **Solar Energy materials & Solar Cells** Suíça, v. 117, p. 585-591, 2013.
 19. YANG, L. et al. Red turn-on fluorescent phenazine-cyanine chemodosimeters for cyanide anion in aqueous solution and its application for cell imaging. **Sensors and Actuators B: Chemical**. China, v. 203, p. 833-847, 2014
 20. LIU, Q. et al . Na OFF-ON-OFF type of pH fluorecent sensor: Benzo[c,d]índole-based dimethine cyanine dye-synthesis, spectral properties and density functional theory studies. **Journal of Luminescence**. China, v. 154, p. 124-130, 2014.
 21. MIAO, J. et al. The third-order nonlinear optical properties of charge flowable trimethine cyanine with quinolone groups. **Dyes and Pigments**. China, v. 105, p. 41-46, 2014.
 22. XU, Z. et al. A novel ratiometric colorimetric and NIR fluorescent probe for detectind Cu²⁺ with high selectivity and sensitivity based on rhodamine-appended cyanine. **Sensors and Actuators B: Chemical**. China, v. 201, p. 469-474, 2014.
 23. GAIGALAS, A.K. Quantitating Fluorescence Intensity From Fluorophore: Assignment of MESF Values. **Journal of Research ofthe National Institute of Standards and Technology**. Estados Unidos da América, v.110, p. 101-114, 2005
 24. ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. **Molecular Quantum Mechanics**. 5ª.ed. Nova York: Oxford, 2011. 537 p.

-
25. FRACKOWIAK, D. The Jablonski diagram. **Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology** . Poznan (Poland).v.2, p. 399 - 408 ,1988.
26. MARTELLI,C., ATVARIS, T.D.Z., **Espectroscopia Eletrônica de Emissão**, *Chemkeys - Liberdade para Aprender*, Creative Commons (BY-NC-AS)..
- 27 ROUESSAC,F., ROUESSAC, A., **Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques**, John Wiley & Sons, 2nd ed., **2007**.
28. PISONI, D.S. et al. Symmetrical and asymmetrical cyanine dyes. Synthesis, spectral properties and BSA association study. **Journal of Organic Chemistry**. Brasil, v. 79, p. 5511-5522, 2014
29. ALLEN, C. F. H.; WILSON, C. V. The Use of N15 as a Tracer Element in Chemical Reactions. The Mechanism of the Fischer Indole Synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 65, p. 611-612, 1943

ANEXOS**Figura 1A.** Espectros de FTIR das Cianinas (1) e (2).