



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

COMPLEXOS BINUCLEARES DE CUMARINAS-AU(I)

Síntese, Fotofísica e Estudos Computacionais

Carla Sofia Duarte Cunha

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, na área de especialização de Controlo e Qualidade do Ambiente orientada pelo Professor Doutor João Sérgio Seixas de Melo e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2020

“...dove la natura finisce di produrre le sue spezie, l’uomo quivi comincia com le cose natural, com l’aiutorio di essa natura, a creare infinite spezie...”.

Leonardo da Vinci

“Uma ideia é um ponto de partida e nada mais. Logo que se começa a elaborá-la, é transformada pelo pensamento”.

Pablo Picasso

Agradecimentos

Ao longo dos últimos cinco anos tive a oportunidade de vivenciar com muitas pessoas que, certamente, me fizeram crescer a nível pessoal e académico. Prestes a terminar uma das etapas mais importantes no meu percurso académico é chegada a hora de agradecer a todos aqueles que contribuíram para o meu bem-estar e formação académica.

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador o Prof. Dr. João Sérgio Seixas de Melo por todo o apoio, compreensão, supervisão, exigência, disponibilidade e preocupação desde o primeiro dia que me recebeu como sua aluna estagiária de licenciatura até ao presente momento. Agradeço os seus constantes desafios, troca de conhecimentos e entusiasmo que fizeram de mim uma aluna mais capaz e crítica do seu próprio trabalho. Obrigada por ter acreditado em mim e me ter feito apaixonar (ainda mais) pela fotoquímica.

À Prof. Dra. Laura Rodriguez o meu mais sincero obrigada por me ter recebido de braços abertos no seu grupo de investigação. Aos meus colegas de laboratório no grupo de Química Inorgânica da Universidade de Barcelona, Andrea, Ari, Fran, Camille, Mattia, Rose e Araceli o meu eterno obrigada por me terem acolhido tão bem e pelo apoio incondicional no laboratório (e fora dele). Obrigada por me terem dado a conhecer um pouco mais sobre a cidade fantástica que é Barcelona.

Ao Prof. Dr. Adelino Galvão agradeço a sua disponibilidade, simpatia e o apoio incansável para me ajudar a efetuar os cálculos teóricos e esclarecer todas as minhas perguntas numa área desafiadora para mim.

Ao Dr. João Pina um obrigada será pouco para agradecer todo o apoio desde a minha entrada para o grupo de Fotoquímica. Obrigada por me ter ensinado, as vezes que fossem necessárias, a manusear os equipamentos, a paciência para esclarecer todas as minhas dúvidas, o constante incentivo para não ter medo de lidar com os equipamentos e pelo seu entusiasmo sempre que trocávamos ideias sobre um determinado fenómeno/teoria. O meu mais sincero, obrigada.

Aos meus colegas e amigos do grupo de Fotoquímica, Ana Clara, Estefânia, Daniela P., Daniela S., Catarina, Simone, Ricardo e Kelly (sem esquecer o Alan, Felipe, Dora Pontinha e Maria Jorge) obrigada pelo vosso companheirismo, bons momentos, preocupação, conselhos e total disponibilidade que permitiram, sem dúvida, realizar o meu trabalho num ambiente ótimo e que facilitou, em muito, a minha interligação com todos vós.

Ao Centro de Química de Coimbra (CQC) agradeço o financiamento atribuído a uma bolsa de investigação.

Às minhas combatentes, Sara, Rebeca, Marques, Babi, Maria, Marta, Daniela, Telma e Bruna obrigada por ter sido tão gratificante partilhar casa com todas vós durante quatro anos. Partilhamos muitos momentos que irei sempre recordar com um enorme carinho e que me ajudaram a evoluir muito a nível pessoal. Meninas, eu sei que vocês querem muito que isto um dia venha a acontecer, mas eu não quero ganhar (pelo menos para já) nenhum prémio Nobel. Obrigada por acreditarem em mim, sempre! Em especial, como não poderia deixar de ser, agradeço à Carol por me ter recebido desde o primeiro dia de braços abertos. Obrigada por me apoiares em todas as minhas decisões, pela tua preocupação, por me indicares (muitas das vezes) o caminho certo e pelo teu constante incentivo. Serás sempre um dos melhores presentes que a praxe, a Química e Coimbra me deu.

Ao meu agrupamento de escuteiros (Agr. 884) agradeço não apenas o apoio nos últimos cinco anos, mas o apoio dos últimos dezassete anos. Ao escutismo agradeço por me ter tornado a mulher que sou hoje e, é sem dúvida, a melhor escola da vida que poderia ter. Em particular, agradeço ao meu clã por ter sempre compreendido as minhas falhas às reuniões de tribo, aos acampamentos, aos cafés de sexta-feira à noite e por nunca me terem apontado o dedo. Sei que todos vocês sempre quiseram o meu sucesso.

Aos meus amigos de Guimarães, o “Churrasco”, as minhas mais sinceras desculpas pelos jantares de aniversário que não fui, aos cafés que marcavam e estava (praticamente sempre) em Coimbra, à falha nos jogos de basquetebol e aos jogos do Vitória. É com uma enorme nostalgia que me recordo de vocês. Obrigada por mesmo não estando tão presente me compreenderem e acreditarem sempre em mim. Em especial, um obrigada gigante à Tânia por ser um dos meus pilares desde sempre (e para sempre).

Aos meus padrinhos, Lurdes e Celso, obrigada por serem um dos maiores exemplos para mim. O vosso percurso é inspirador. À Isabel e à Carla, obrigada por cuidarem de mim como uma filha, estarei eternamente grata por tudo aquilo que fizeram (e fazem) por mim.

Aos meus pais e irmão, agradeço pelo vosso amor, constante preocupação e pelas vossas palavras de incentivo. Sabem que este sempre foi um dos grandes objetivos traçados por mim e sei que compreenderão todas as minhas falhas. Todas as minhas conquistas serão sempre nossas conquistas. Esta dissertação é dedicada a vocês. Obrigada por tudo!

Dedico todo o meu esforço, principalmente no último ano, ao Zé que estará certamente a olhar por mim e feliz pelo meu percurso.

A todos vós, o meu eterno obrigada! A ti, Coimbra!

A vossa,
Carlita

Índice

ÍNDICE DE FIGURAS.....	XI
ÍNDICE DE ESQUEMAS	XV
ACRÓNIMOS E ABREVIATURAS.....	XIX
SÍMBOLOS	XXIII
RESUMO	XXVII
ABSTRACT.....	XXIX
Enquadramento e Motivação	33
1. Introdução.....	34
1.1. Química Supramolecular	35
1.1.1. Da Química Molecular à Química Supramolecular – Uma nova visão da Química	35
1.2. Complexos de Metais de Transição	36
1.3. Complexos Alquinil-Au(I)-Fosfina	37
1.3.1. A escolha do metal: ouro.....	38
1.3.2. A escolha do cromóforo: hidroxycumarinas	42
1.3.3. A escolha do espaçador: ligandos fosfínicos.....	42
1.3.4. Emissão Induzida por Agregação.....	44
1.4. Princípios de Fotofísica.....	45
1.5. Química Computacional.....	47
1.5.1. Métodos em Química Computacional.....	47
1.5.2. Mecânica Quântica.....	48
1.6. Objetivos do trabalho	49
1.7. Estratégia adotada	50
Bibliografia.....	52
CAPÍTULO II	59

2. Síntese e Caracterização Estrutural de Complexos Binucleares derivados de Au(I)	59
2.1. Síntese e modelação de precursores dos complexos de Au(I)	60
2.2. Metodologia Sintética.....	60
2.3. Síntese e Caracterização de Complexos binucleares de Au(I):[PPh ₂ TPPh ₂ -Au ₂ -Cumarina ₂]	61
2.3.1. Síntese da propiniloxicumarina (1): 4-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)-1-benzopiran-2-ona	62
2.3.2. Síntese dos complexos binucleares derivados de Au(I): 2a-c.....	62
2.4. Técnicas de caracterização: medições físicas	64
2.4.1. Espectroscopia vibracional de infravermelho (IV).....	64
2.4.2. RMN de próton: ¹ H.....	66
2.4.3. RMN de Fósforo: ³¹ P.....	67
2.4.4. Espetrometria de massa	69
Conclusão	71
Bibliografia	72
3. Estudos fotofísicos e fotoquímicos dos complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c	75
3.1. Fundamentação Teórica	76
3.1.1. Espectroscopia de absorção eletrónica e fluorescência	76
3.1.2. Rendimento quântico de fluorescência (ϕ_F).....	77
3.1.3. Fluorescência de estado dinâmico	78
3.1.4. Constantes de velocidade	79
3.2. Caracterização espectral e fotofísica dos complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c, em solventes orgânicos	81
3.2.1. Caracterização do estado excitado singuleto	81
3.2.2. Espectroscopia de absorção eletrónica: dependência com o solvente	82
3.2.3. Fluorescência em estado estacionário: dependência com o solvente.....	83
3.2.4. Rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_F): dependência com o solvente.....	85
3.2.5. Fluorescência resolvida no tempo (estado dinâmico): dependência com o solvente	87
3.2.6. Variação dos parâmetros fotofísicos: constantes de velocidade dos processos radiativos e não radiativos	90
3.2.7. Coeficiente de absorvidade molar (ϵ).....	91
3.2.8. Absorção e Emissão de Fluorescência: dependência com a concentração	92
3.2.9. Fluorescência em estado estacionário: dependência com a temperatura	94
3.2.10. Caracterização do estado excitado tripleto	96
3.2.11. Comportamento em estado sólido: filmes em matrizes de zeonex	102
Conclusão	104

3.3. Emissão Induzida por Agregação (AIE)	106
3.3.1. Espectroscopia de absorção eletrônica: dependência com as misturas binárias MeCN:H ₂ O	107
3.3.2. Fluorescência em estado estacionário: dependência com as misturas binárias MeCN:H ₂ O	108
3.3.3. Fluorescência em estado dinâmico: dependência com as misturas binárias MeCN:H ₂ O	110
3.3.4. Análise global.....	114
3.3.5. Dispersão dinâmica de luz (DLS) e índice de polidispersividade (PDI)	117
3.3.6. Simulação computacional: possibilidade de interação entre as moléculas	118
Conclusão.....	123
Bibliografia	124
CAPÍTULO IV	129
4. Química Computacional	129
4.1. Caracterização computacional do composto 7-hidroxi-4-metilumarina (L, 7H4MC)	130
4.2. Otimização da geometria dos complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c.....	130
4.3. Complexos organometálicos: transições eletrônicas	133
4.3.1. Ligando orgânico, 1: PC74.....	134
4.3.2. Composto 2a: [Au ₂ (PC74) ₂ DPPM]	135
4.3.3. Composto 2b: [Au ₂ (PC74) ₂ DPPP]	136
4.3.4. Composto 2c: [Au ₂ (PC74) ₂ DPPA].....	137
4.4. Interação Aurofílica.....	139
Conclusão.....	142
Bibliografia	143
CONSIDERAÇÕES GERAIS FINAIS	145
CAPÍTULO V	151
5. Experimental.....	151
5.1. Solventes e reagentes.....	151
5.2. Síntese e caracterização de complexos binucleares derivados de Au(I)	151
5.2.1. Primeira parte (1): síntese do composto 4-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)-1-benzopiran-2-ona (1), PC74	152
5.2.2. Segunda parte (2): síntese do polímero [Au(C≡C ₁₂ H ₉ O ₃) _n]	152
5.2.3. Terceira parte (3): síntese de complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c	153

5.3. Instrumentação.....	155
5.3.1. Espetroscopia vibracional no infravermelho (IV)	155
5.3.2. Espetroscopia de ressonância magnética nuclear	155
5.3.3. Espetrometria de massa	155
5.3.4. Materiais e solventes	155
5.3.5. Espectrofotometria de absorção ultravioleta-visível	156
5.3.6. Espetroscopia de Luminescência.....	156
5.3.7. Rendimento quântico de fluorescência e fosforescência	158
5.3.8. Fluorescência resolvida temporalmente (TCSPC): estado dinâmico.....	159
5.3.9. Absorção transiente tripleto-triplete	160
5.3.10. Rendimento quântico de formação de singuleto de oxigênio (ϕ_{Δ}).....	160
5.3.11. Dispersão dinâmica de luz (DLS).....	160
5.3.12. Preparação das soluções nas misturas binárias MeNC:H ₂ O	161
5.3.13. Preparação de filmes em matriz <i>zeonex</i> dos complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c	161
5.4 Cálculos de orbitais moleculares.....	162
5.4.1 Otimizações de geometria.....	162
5.4.2 Transições eletrônicas.....	162
Bibliografia	166
CAPÍTULO VI	171
6. Apêndice	171
Apêndice A:	172
Apêndice B:	173
Apêndice C:	174
Apêndice D:	174
Apêndice E:.....	175
Apêndice F:.....	175
Apêndice G:	176
Apêndice H:	177

Índice de Figuras

Figura 1.1. Distribuição eletrônica do ouro $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$.	38
Figura 1.2 Estrutura genérica das hidroxycumarinas.	42
Figura 1.3 Representação das interações metal-ligando (1 – ligação σ ; 2- retrodoação π).	43
Figura 1.4 Estrutura das difosfinas: 1,1- <i>bis</i> (difenílfosfina)metano (DPPM), 1,3- <i>bis</i> (difenílfosfina)propano (DPPP) e <i>bis</i> (difenílfosfina)acetileno (DPPA).	43
Figura 1.5 Diagrama de <i>Jablonski-Pérrin</i> .	46
Figura 2.1 Sistematização da estrutura dos complexos binucleares de Au(I) sintetizados.	59
Figura 2.2 Comparação dos espectros de IV do ligando orgânico livre (1), do polímero (P) e do composto 2c .	65
Figura 2.3 Espectro de RMN ^1H do ligando orgânico (1), difosfina livre (DPPM) e do composto 2a .	66
Figura 2.4 Espectro de RMN ^{31}P da difosfina livre (DPPM) e do composto 2a em CDCl_3 .	68
Figura 2.5 Representação do espectro de massa do composto 2b e respectivas m/z de fragmentação.	69
Figura 3.1 Espectros de absorção de UV-Vis normalizados do ligando orgânico (1) e dos complexos de Au(I), 2a-c , em acetonitrilo (A) e 2-metiltetrahydrofurano (B), à temperatura ambiente (293 K).	82
Figura 3.2 Espectros normalizados de emissão de fluorescência em dimetilsulfóxido (A) e dioxano (B), à temperatura ambiente (293 K).	83
Figura 3.3 Espectros normalizados de absorção e fluorescência (emissão e excitação) do composto 2a em acetonitrilo, à temperatura ambiente.	84
Figura 3.4 Curvas de decaimento de emissão de fluorescência dos compostos 1 , 2a-c em DMF, juntamente com a dependência dos valores dos tempos de decaimento e dos fatores pré-exponenciais, obtidos da análise individual dos decaimentos. A função de autocorrelação (A.C.), os resíduos pesados e o valor do χ^2 permitem uma avaliação da qualidade do ajuste.	88
Figura 3.5 (A) Espectro de absorção e (B) dependência linear, em função da concentração, do composto 2a em acetonitrilo, à temperatura ambiente.	93
Figura 3.6 Representação de Arrhenius da energia de ativação para a desativação não radiativa (E_a^{nr}) dos complexos de Au(I), em acetonitrilo. 2a : $\ln(\phi_F^{-1} - 1) = -2166.84 + 11.98T^{-1}$, Adj- $R^2 = 0.9954$; 2b : $\ln(\phi_F^{-1} - 1) = -2060.85 + 11.69T^{-1}$, Adj- $R^2 = 0.9993$; 2c : $\ln(\phi_F^{-1} - 1) = -2076.20 + 11.79T^{-1}$, Adj- $R^2 = 0.9994$.	94
Figura 3.7 (A) Espectros de emissão de fluorescência dos compostos 2a-c , em acetonitrilo, em função da temperatura. (B) Dependência linear da fluorescência com a temperatura, no intervalo de 293-235 K.	95
Figura 3.8 Dependência do rendimento quântico de fluorescência do composto 2a (\circ), 2b (Δ) e 2c (\ominus) com o inverso da temperatura, em acetonitrilo.	96
Figura 3.9 Representação do espectro de emissão de fosforescência do composto 2a em 2-metiltetrahydrofurano (2-MeTHF) a 77 K, colhido com diferentes tempos de espera depois do disparo do laser (d.a.f.). Inserido encontra-se o decaimento de fosforescência do composto 2a obtido com $\lambda_{exc} = 320$ nm e $\lambda_{em} = 490$ nm. O ajuste monoexponencial é representado pela linha a tracejado, enquanto que o ajuste bi-exponencial é representado pela linha a cheio.	97
Figura 3.10 Espectros de absorção transiente tripleto-tripletto dos complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c , em acetonitrilo a 293 K, colhido para diferentes tempos de espera depois do disparo do laser (d.a.f.).	99
Figura 3.11 Espectros normalizados de absorção (linha a cheio) e emissão de fluorescência (linha tracejada) dos compostos 2a-c sob a forma de filme (azul) e em solução (preto), à temperatura ambiente ($T = 293$ K).	102

Figura 3.12 Espectros de absorção UV-Vis normalizados, em diversas frações acetonitrilo:água, do ligando orgânico (1) e dos complexos binucleares derivados de Au (I), 2a-c	107
Figura 3.13 (A) Espectros de emissão de fluorescência, (B) representação da área de emissão e (C) fotografia representativa da fotoluminescência com lâmpada UV a 365 nm, na mistura acetonitrilo:água, para diferentes frações de H ₂ O.....	109
Figura 3.14 Parâmetros dos decaimentos de fluorescência obtidos para o composto 2a na mistura de acetonitrilo:água. Dependência dos (A) tempos de decaimento, (B) dos fatores pré-exponenciais e da (C) contribuição de cada espécie com a percentagem de água (% v/v).....	112
Figura 3.15 Decaimentos de emissão de fluorescência, juntamente com os valores dos tempos de decaimento e fatores pré-exponenciais, obtidos da análise individual dos decaimentos. A função de autocorrelação (A.C.), os resíduos pesados e o valor do χ^2 permitem uma avaliação da qualidade do ajuste.....	113
Figura 3.16 Parâmetros dos decaimentos de fluorescência obtidos para o composto 2b na mistura de acetonitrilo: água. Dependência dos (A) tempos de decaimento, (B) dos fatores pré-exponenciais e da (C) contribuição de cada espécie com a percentagem de água (% v/v).....	113
Figura 3.17 Parâmetros dos decaimentos de fluorescência obtidos para o composto 2c na mistura de acetonitrilo:água. Dependência dos (A) tempos de decaimento, (B) dos fatores pré-exponenciais e da (C) contribuição de cada espécie com a percentagem de água (% v/v).....	114
Figura 3.18 Espectros de absorção normalizados do composto 2a nas misturas binárias acetonitrilo:água (0% H ₂ O e 90% H ₂ O, % v/v).....	115
Figura 3.19 (A) Representação das coordenadas de cromaticidade <i>xy</i> (CIE 1931) de cada composto em quatro soluções com diferentes frações da mistura acetonitrilo:água; (B) Fotoluminescência com irradiação UV a 365 nm, para diferentes frações de H ₂ O.....	116
Figura 3.20 Representação dos valores obtidos para os tamanhos dos agregados em função da fração de H ₂ O (% v/v), nas cinco soluções consideradas.....	118
Figura 3.21 Representação do modo de interação das diferentes unidades que podem promover a formação dos agregados, nas misturas acetonitrilo:água.....	119
Figura 3.22 (A) Geometria otimizada ao nível DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC do monómero do composto 2c e (B) geometria otimizada de um possível dímero do composto 2c . As duas geometrias representadas foram obtidas numa condição de vácuo. Carbono (●); Hidrogénio (●); Oxigénio (●); Ouro (●); Fósforo (●).....	120
Figura 3.23 Espectros de absorção teóricos normalizados do composto 2c na forma monomérica (linha tracejada a preto) e dimérica (linha tracejada a esverdeado) em comparação com o espectro experimental considerando a solução em que o monómero é maioritário, 0% de H ₂ O, (linha contínua a preto) e a solução que favorece a formação do agregado, 90% de H ₂ O (linha contínua a esverdeado).....	121
Figura 4.1 Esquema simplificado da representação de quatro possibilidades conformacionais que cada composto pode adotar.....	131
Figura 4.2 Representação da estrutura otimizada (DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC) do ligando orgânico (1) e dos complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c , no vácuo. As geometrias otimizadas foram representadas pelo programa de visualização Chemcraft, versão 1.8. ⁶ Carbono (●); Hidrogénio (●); Oxigénio (●); Ouro (●); Fósforo (●) .	132
Figura 4.3 Representação dos espectros de absorção experimentais (linha a preto) normalizados e espectros teóricos (linha tracejada a azul) do ligando orgânico (1) e complexos de Au(I), 2a-c , em diferentes solventes (canto inferior direito). Os espectros foram obtidos através da soma de funções gaussianas com 50 cm ⁻¹ de largura à meia altura, usando o software Chemcraft versão 1.8. ⁶	133
Figura 4.4 Espectros experimentais de absorção UV-Vis normalizados, em acetonitrilo, à temperatura ambiente. De salientar as duas principais bandas designadas de banda I e banda II (linhas a tracejado).....	134

Figura 4.5 Modo de ligação da difosfinas DPPM com capacidade para formar um anel de 5 membros, contendo dois centros metálicos (M). Ph representa o grupos fenil.	140
Figura 4.6 Orbitais de fronteira HOMO e LUMO, representadas através do programa de visualização Chemcraft, versão 1.8. ⁶ O hiato energético, E_g , pretende demonstrar as diferenças energéticas entre as orbitais de fronteira no ligando orgânico (1) e os complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c . Carbono (●); Hidrogénio (●); Oxigénio (●); Ouro (●); Fósforo (●).....	141
Figura 6.1 Decaimentos de emissão de fluorescência do composto 2b , juntamente com os valores dos tempos de decaimento e fatores pré-exponenciais, obtidos da análise individual dos decaimentos. A função de autocorrelação (A.C.), os resíduos pesados e o valor do χ^2 permitem uma avaliação da qualidade do ajuste.	172
Figura 6.2 Decaimentos de emissão de fluorescência do composto 2c , juntamente com os valores dos tempos de decaimento e fatores pré-exponenciais, obtidos da análise individual dos decaimentos. A função de autocorrelação (A.C.), os resíduos pesados e o valor do χ^2 permitem uma avaliação da qualidade do ajuste.....	172
Figura 6.3 Curvas de DLS obtidas nas misturas acetonitrilo:água (>75-95% de H ₂ O, % v/v) dos complexos binucleares derivados de Au(I): 2a-c	173
Figura 6.4 Valores de PDI nas misturas acetonitrilo:água (>75-95% de H ₂ O, % v/v) dos complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c	173
Figura 6.5 Representação gráfica da relação obtida entre a concentração e a absorvância a 320 nm (e respetivo ajuste linear) para os complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c	174
Figura 6.6 (A) Espectro de emissão de fluorescência para várias concentrações do composto 2b , em acetonitrilo; (B) dependência linear do máximo de intensidade de emissão de fluorescência (aproximadamente a 380 nm) em função da concentração de cada solução de 2b , em acetonitrilo à temperatura ambiente.	175
Figura 6.7 Espectros de emissão de fluorescência na presença (linha a cheio) e na ausência de oxigénio molecular (linha a tracejado), após excitação das soluções a 320 nm, dos complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c	175
Figura 6.8 Espectros normalizados de absorção UV-Vis experimentais (Exp.) e teóricos (Calc.) dos complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c , e difosfinas livres (DPPM, DPPP e DPPA, respetivamente), em acetonitrilo ao nível DFT// LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC.	177

Índice de Esquemas

Esquema 2. 1	61
Esquema 2. 2	62
Esquema 2. 3	63
Esquema 2. 4	71
Esquema 3. 1	123

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Exemplos de alguns grupos precursores na síntese de complexos derivados de Au(I) reportados na literatura. ¹	60
Tabela 2.2 Principais frequências vibracionais (cm ⁻¹) e atribuições de bandas na região do infravermelho (IV) do ligando orgânico (1), do polímero percussor (P) e dos complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c	66
Tabela 2.3 Desvios químicos do RMN ³¹ P das difosfinas livres e difosfinas coordenadas.....	69
Tabela 3.1 Propriedades espectroscópicas do ligando orgânico (1) e dos complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c , em diferentes solventes, à temperatura ambiente (293 K).	85
Tabela 3.2 Valores obtidos para os rendimentos quânticos de emissão de fluorescência do ligando orgânico (1) e dos compostos 2a-c e na presença (O ₂) e ausência de oxigênio (N ₂ sat.), em diferentes solventes a T=293 K, usando o método da esfera integradora.	86
Tabela 3.3 Parâmetros dos decaimentos de fluorescência (τ_i , a_{ij}) obtidos para os compostos 1 e 2a-c , com $\lambda_{exc}=268$ nm e T=293 K, em diferentes solventes ($\lambda_{em}=370$ nm).	89
Tabela 3.4 Valores da constante radiativa, k_F , e não-radiativa, k_{NR} , para os compostos 1 e 2a-c numa série de solventes com diferentes graus de polaridade.	91
Tabela 3.5 Valores obtidos para o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) de cada composto, em acetonitrilo, e respetivo coeficiente de correlação linear (R^2).	92
Tabela 3.6 Parâmetros dos decaimentos de fosforescência (τ_1, τ_2) obtidos para os compostos em estudo, com $\lambda_{exc}=320$ nm e T=77 K, em 2-metiltetrahydrofurano (2-MeTHF).	98
Tabela 3.7 Parâmetros característicos do estado tripleto obtidos para os compostos em estudo, em acetonitrilo.	100
Tabela 3.8 Propriedades espectroscópicas dos complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c , em solução (MeCN) e no estado sólido (filme), à temperatura ambiente (293 K), juntamente com os valores obtidos para os rendimentos quânticos de fluorescência, usando o método da esfera integradora.	103
Tabela 3.9 Parâmetros dos decaimentos de fluorescência (τ_i) obtidos para o ligando orgânico (1), com $\lambda_{exc}=268$ nm e T=293 K, em diferentes frações de H ₂ O (% v/v).	111
Tabela 3.10 Valor máximo de absorção obtido ao nível TD-DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, força do oscilador (f), transições eletrônicas envolventes e representação da densidade eletrônica das orbitais moleculares (O.M.) HOMO e LUMO para o composto 2c , na sua forma dimérica, no vácuo.	122
Tabela 4.1 Valor máximo de absorção obtido ao nível TD-DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, força do oscilador (f), transições eletrônicas envolventes e representação da densidade eletrônica das orbitais moleculares (O.M.) HOMO e LUMO para a 7-hidroxi-4-metilumarina (L , 7H4MC), em acetonitrilo.	130
Tabela 4.2 Energias obtidas para cada conformação ao nível DFT// LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, no vácuo. As energias encontram-se apresentadas em kJ/mol.	131
Tabela 4.3 Valor máximo de absorção obtido ao nível TD-DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, força do oscilador (f), transições eletrônicas envolventes e representação da densidade eletrônica das orbitais moleculares (O.M.) HOMO e LUMO para o ligando orgânico 1 , em acetonitrilo.	135
Tabela 4.4 Valor máximo de absorção obtido ao nível TD-DFT// LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, força do oscilador (f), transições eletrônicas envolventes e representação da densidade eletrônica das orbitais moleculares (O.M.) HOMO e LUMO para o composto 2a , em acetonitrilo.	136
Tabela 4.5 Valor máximo de absorção obtido ao nível TD-DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, força do oscilador (f), transições eletrônicas envolventes e representação da densidade eletrônica das orbitais moleculares (O.M.) HOMO e LUMO para o composto 2b , em acetonitrilo.	137

Tabela 4.6 Valor máximo de absorção obtido ao nível TD-DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, força do oscilador (f), transições eletrônicas envolvidas e representação da densidade eletrônica das orbitais moleculares (O.M.) HO MO e LUMO para o composto 2c , em acetonitrilo.	138
Tabela 4.7 Bandas de absorção no UV-Vis, nos diferentes solventes, para o ligando orgânico (1) e para os complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c . O comportamento espectroscópico obtido através de cálculos teóricos (Calc.) para todos os compostos foi comparado com os resultados experimentais (Exp.).	138
Tabela 4.8 Distância de ligação Au...Au (em Å), nos diferentes solventes, calculadas ao nível DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC.	140
Tabela 5.1 Matriz-Z para o composto 2a , em acetonitrilo (Carga=0, Multiplicidade=1).	162
Tabela 6.1 Propriedades espectroscópicas da 7-hidroxi-4-metilumarina (L , 7H4MC), em diferentes solventes, à temperatura ambiente (293K).	174
Tabela 6.2 Valores máximos de absorção experimentais (Exp.) e teóricos (Calc.), nos diferentes solventes, para a 7-hidroxi-4-metilumarina(L), ligando orgânico (1) e complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c . A força do oscilador (f) e a respectiva transição eletrônica (Trans.) encontram-se reportadas juntamente com os dados obtidos ao nível da teoria DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC.	176
Tabela 6.3 Distâncias e ângulos de ligação (em Å) dos complexos binucleares de Au(I) e respectivas difosfinas livres, no vácuo.	177

Acrónimos e Abreviaturas

São indicadas em *itálico e entre aspas* expressões usualmente empregues em inglês.

aq.	Aquoso
AIE	Emissão induzida por agregação (do inglês, “ <i>Aggregation Induced-Emission</i> ”)
Au	Ouro
AuCl(tht)	Ouro(I) Cloro(tetrahidrotiofeno)
Au ¹⁺	Ouro no estado de oxidação 1 ⁺
Au ³⁺	Ouro no estado de oxidação 3 ⁺
Calc.	Calculado
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
c.d.o	Comprimento de onda
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CH ₃ COONa	Acetato de sódio
CIE	Comissão Internacional de Iluminação (do francês, “ <i>Commission Internationale de l’Eclairage</i> ”)
CT	Transferência de carga (do inglês, “ <i>Charge Transfer</i> ”)
<i>d-d</i>	Transferência de carga entre orbitais do tipo <i>d</i>
<i>d.a.f</i>	Tempo de espera depois do disparo da fonte de excitação (do inglês, “ <i>Delay after flash</i> ”)
DFT	Teoria da funcional da densidade (do inglês, “ <i>Density Functional Theory</i> ”)
D _H	Diâmetro hidrodinâmico
DLS	Dispersão dinâmica de luz (do inglês, “ <i>Dynamic Light Scattering</i> ”)
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DPPA	<i>bis</i> (difenilfosfino)acetileno
DPPB	1,4- <i>bis</i> (difenilfosfino)butano
DPPE	1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)etano
DPPM	1,1- <i>bis</i> (difenilfosfino)metano
DPPP	1,3- <i>bis</i> (difenilfosfino)propano
Dx	1,4-Dioxano
<i>e</i>	Função exponencial
EML	Camada emissiva (do inglês, “ <i>Emissive layer</i> ”)
ESI	Ionização por <i>electrospray</i> (do inglês, “ <i>Electrospray Ionization</i> ”)
<i>f</i>	Frequência
<i>f</i>	Força do oscilador
FWHM	Largura à meia altura (do inglês, “ <i>Full width at half maximum</i> ”)
GAMESS	Sistema geral de estrutura eletrónica e molecular (do inglês, “ <i>General Atomic and Molecular Electronic Structure System</i> ”)
HCl	Ácido clorídrico
HF	“ <i>Hartree-Fock</i> ”
HNO ₃	Ácido nítrico

HOMO	Orbital molecular ocupada de maior energia (do inglês, “ <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ”)
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
IC	Conversão Interna (do inglês, “ <i>Internal Conversion</i> ”)
IL	Intraligando
ILCT	Transferência de carga intraligando (do inglês, “ <i>Intraligand Charge Transfer</i> ”)
ISC	Conversão ou Cruzamento Intersistemas (do inglês, “ <i>Intersystem-Crossing</i> ”)
IV	Infravermelho
<i>J</i>	Constante de acoplamento
K ₂ CO ₃	Carbonato de potássio
LED	Díodo emissor de luz (do inglês, “ <i>Light-Emitting Diodes</i> ”)
LMCT	Transferência de carga do ligando para o metal (do inglês, “ <i>Ligand-to-Metal Charge Transfer</i> ”)
log	Função logarítmica
LUMO	Orbital molecular desocupada de menor energia (do inglês, “ <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ”)
M ⁺	Ião molecular
[M+H] ⁺	Ião molecular protonado
m/z	Razão massa/carga
MeCN	Acetonitrilo
MeCN:H ₂ O	Mistura de acetonitrilo e água nas proporções indicadas
MeOH	Metanol
MLCT	Transferência de carga do metal para o ligando (do inglês, “ <i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i> ”)
MMLCT	Transferência de carga metal-metal-ligando (do inglês, “ <i>Metal-to-Metal-to-Ligand Charge Transfer</i> ”)
MS	Espetrometria de massa (do inglês, “ <i>Mass Spectrometry</i> ”)
Nd:YAG	Ítrio-alumínio dopado com neodímio (do inglês, “ <i>Neodymium-doped yttrium aluminium garnet</i> ”)
O ₂	Oxigênio molecular
O.A.	Orbital atômica
OLED	Díodo orgânico emissor de luz (do inglês, “ <i>Organic Light-Emitting Diodes</i> ”)
O.M.	Orbital molecular
PBE0	Funcional de correlação de troca Perdew, Burke and Ernzerhof (do inglês, “ <i>Perdew-Burke-Ernzerhof Exchange Correlation Functional</i> ”)
PC7	7-(prop-2-in-1-iloxi)-1-benzopiran-2-ona
PC74	4-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)-1-benzopiran-2-ona
PC7Cl	3-cloro-4-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)-1-benzopiran-2-ona
PDI	Índice de polidispersividade (do inglês, “ <i>Polydispersity Index</i> ”)
PPh ₂ ∩ PPh ₂	Difenilfosfina
ppm	Partes por milhão
ps/ch	Picosegundo por canal (do inglês, “ <i>picosecond per channel</i> ”)
RHF	“ <i>Restricted Hartree-Fock</i> ”
r _{isc}	Conversão intersistemas reversa (do inglês, “ <i>reversed intersystem crossing</i> ”)

RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
RMN ¹ H	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton
RMN ³¹ P	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo
RTP	Fosforescência à temperatura ambiente (do inglês, “ <i>Room-temperature phosphorescence</i> ”)
rv	Relaxação vibracional
S	Fotossensibilizador
SOC	Acoplamento spin-orbital (do inglês, “ <i>Spin-orbit coupling</i> ”)
τ_m	Tempo de decaimento do monômero
τ_a	Tempo de decaimento do agregado
T	Transmitância
t.a.	Temperatura ambiente
TADF	Fluorescência retardada por amplificação térmica (do inglês, “ <i>Thermally activated delayed fluorescence</i> ”)
TCSPC	Contagem de monofotão correlacionada temporalmente (do inglês, “ <i>Time Correlated Single Photon Counting</i> ”)
TD-DFT	Teoria da funcional de densidade dependente do tempo (do inglês, “ <i>Time Dependent Density Functional Theory</i> ”)
TMS	Tetrametilsilano
u.a.	Unidades arbitrárias
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
2-MeTHF	2-Metiltetrahidrofurano
7H4MC	7-hidroxi-4-metilcumarina ou 4-metilumbeliferona
f_{H_2O}	Fração de água (H ₂ O)
δ_H	Desvio químico de prótons (em ppm)
δ_P	Desvio químico de fósforo (em ppm)
$\Delta\delta$	Varição do desvio químico (em ppm)
η	Rendimento
l	Percurso ótico
ν	Vibração de estiramento (em cm ⁻¹)

Símbolos

Constantes Fundamentais

Símbolo	Nome	Valor
c	Velocidade da luz no vácuo	$2.99792 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
h	Constante de <i>Planck</i>	$6.626068 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
k_B	Constante de <i>Boltzmann</i>	$1.3806503 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
R	Constante universal dos gases ideais	$8.314472 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
π	Constante matemática	3.14159265359

Luz, Ondas, Ótica

Símbolo	Nome
c	Velocidade da luz no vácuo
$h\nu$	Incidência de luz/excitação por fótons
n	Índice de refração
ν	Frequência
$\tilde{\nu}$	Número de onda ou frequência (em cm^{-1})

Espetroscopia e Fotoquímica

Símbolo	Nome
a_{ij}	Fatores Pré-Exponenciais
A, Abs	Absorvância
IV	Espetroscopia de Infravermelho
I	Intensidade de luz após passar pela amostra
I_0	Intensidade de luz antes de passar pela amostra
$\Delta\text{O.D.}$	Variação da densidade ótica
ϵ	Coefficiente de absortividade molar
λ	Comprimento de onda (em nm)
$\lambda_{\text{max}}^{S_0 \rightarrow S_n}$	Comprimento de onda máximo de absorção (em nm)
$\lambda_{\text{max}}^{T_1 \rightarrow T_n}$	Comprimento de onda máximo de absorção transiente tripleto-triplete (em nm)
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão (em nm)
$\lambda_{\text{max}}^{S_1 \rightarrow S_0}$	Comprimento de onda máximo de emissão de fluorescência (em nm)
$\lambda_{\text{max}}^{T_1 \rightarrow S_0}$	Comprimento de onda máximo de emissão de fosforescência (em nm)
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação (em nm)
S	Estado eletrônico singuleto
S_n	Estado excitado
S_0	Estado fundamental
S_1	Estado singuleto excitado de mais baixa energia
$S_1 \rightarrow S_0$	Emissão de fluorescência

Símbolos

$S_0 \rightarrow S_n$	Absorção do estado singuleto fundamental S_0 para um estado excitado S_n
$S_{n,\pi^*} \rightarrow T_{\pi,\pi^*}$	Conversão intersistemas singuleto (n,π^*) - tripleto (π,π^*)
T	Estado eletrónico tripleto
T_1	Estado tripleto de mais baixa energia
$T_1 \rightarrow S_0$	Emissão de fosforescência
$T_1 \rightarrow T_n$	Absorção tripleto-tripletto
Δ_{SS}	Deslocamento de Stokes (em nm ou cm^{-1})
$^1\text{O}_2$	Estado molecular do singuleto de oxigénio
$^3\text{O}_2$	Estado molecular do tripleto de oxigénio

Física Geral, Instrumental

Símbolo Nome

A.C.	Função de autocorrelação
E	Energia
m	Massa
t	Tempo
T	Temperatura
V	Volume
ϵ'	Constante dielétrica
δ	Deslocamento químico (em ppm)
χ^2	Qui-quadrado (parâmetro estatístico referente à “qualidade do ajuste”)

Propriedades moleculares e atômicas, números quânticos, orbitais

Símbolo Nome

Å	Unidade de comprimento
O.M.	Orbital molecular
σ	Orbital molecular Sigma Ligante
σ^*	Orbital molecular Sigma Antiligante
π	Orbital molecular Pi Ligante
π^*	Orbital molecular Pi Antiligante
$\pi-\pi$	Interação entre orbitais Pi
n,π^*	Estado n,π^* resultante de uma transição $n \rightarrow \pi^*$
$n \rightarrow \pi^*$	Transição eletrónica entre uma orbital não-ligante n e uma orbital antiligante de simetria π^*
$\pi \rightarrow \pi^*$	Transição eletrónica entre uma orbital não-ligante π e uma orbital antiligante de simetria π^*

Constantes, Constantes de Velocidade, Tempos de vida e Rendimentos Quânticos

Símbolo Nome

k_F	Constante cinética de Fluorescência
k_{IC}	Constante cinética do processo de Conversão Interna
k_{ISC}	Constante cinética do processo de Conversão Intersistemas

k_{NR}	Constante cinética dos processos Não-Radiativos
ϕ_F	Rendimento quântico de emissão de Fluorescência
ϕ_P	Rendimento quântico de emissão de Fosforescência
ϕ_Δ	Rendimento quântico de formação de Singuleto Oxigênio
τ_F	Tempo de decaimento de Fluorescência
τ_{Fosf}	Tempo de decaimento de Fosforescência
τ_T	Tempo de decaimento do Estado Tripleto T ₁

Espécies químicas, estruturas, equilíbrio, concentrações

Símbolo	Nome
A	Aceitador
<i>Comp.</i>	Composto
D	Doador
L	Ligando
M	Metal
M	Molar
Ph	Grupo Fenil (do inglês, “ <i>Phenyl</i> ”)
ppm	Concentração em partes por milhão
Coum	Cumarina (do inglês, “ <i>Coumarin</i> ”)
<i>Ref</i>	Referência
S	Fotossensibilizador
v/v	Concentração em volume por volume
C=O	Grupo Carbonilo

Unidades

Símbolo	Nome
Å	Angstrom (10 ⁻¹⁰ m)
atm	Atmosfera
°C	Celsius (unidade de temperatura)
eV	Elétrão-volt
Hz	Hertz
J	Joule
K	Kelvin (unidade de temperatura)
kJ	Kilojoule
m	Metro
MHz	Megahertz
min.	Minuto
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mm	Milímetros

Símbolos

mM	Milimolar
mmol	Milimole
mol	Mole
nm	Nanómetro
ns	Nanosegundo
ps	Picosegundo
s	Segundo
W	Watt
μL	Microlitros

Prefixos

Símbolo	Nome	Fator
f	femto	10^{-15}
p	pico	10^{-12}
n	nano	10^{-9}
μ	micro	10^{-6}
m	mili	10^{-3}
c	centi	10^{-2}
k	kilo	10^3
M	Mega	10^6

Prefixos

Símbolo	Atribuição
d	Dubleto
dd	Duplo Dupleto
m	Multiplete
q	Quarteto
s	Singleto

Resumo

Nos últimos anos, o crescente interesse e estudo de complexos organometálicos tem ganhado cada vez mais destaque principalmente devido à sua fascinante versatilidade e inúmeras aplicações em que estes compostos podem ser empregues. Estes compostos possuem na sua estrutura átomos doadores de elétrons que permitem a coordenação com diferentes metais e possibilitam assim variadas geometrias. Em particular, os complexos derivados de Au(I) representam uma área emergente de investigação, principalmente devido às suas propriedades luminescentes mas também ao possível estabelecimento de interações do tipo metal-metal Au(I)···Au(I) – aurofilicidade.

O estudo realizado na presente dissertação incidiu na síntese e caracterização completa das propriedades espectroscópicas e fotofísicas de três novos complexos binucleares derivados de Au(I) tendo como ligando precursor a 4-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)-1-benzopiran-2-ona e a coordenação de diferentes espaçadores *bis*(difenilfosfinas) com o objetivo de investigar as suas propriedades luminescentes e a possibilidade de exibirem aumento da emissão de fluorescência por diminuição da contribuição do processo não radiativo de conversão interna, dominante nas cumarinas. Dentro dos processos que possibilitassem o aumento da eficiência de luminescência destes compostos, procurou-se a emissão de fosforescência à temperatura ambiente (do inglês, RTP), a fluorescência retardada por amplificação térmica (do inglês TADF ou “*reversed intersystem crossing*”, r_{ISC}) e a emissão induzida por agregação (do inglês, AIE). Numa perspetiva mais aplicada pretende-se que o desenvolvimento de moléculas estáveis com eficiência de luminescência aumentada possam ser aplicadas em díodos orgânicos emissores de luz (do inglês, OLEDs).

As experiências de fluorescência em estado estacionário e dinâmico permitiram obter os dados fotofísicos necessários para a compreensão dos diferentes sistemas em estudo; tal foi efetuado em cinco solventes orgânicos e em misturas binárias de solventes (acetonitrilo:água). Foi igualmente investigado o efeito da introdução de diferentes espaçadores (aumento do comprimento da cadeia alifática **2a**:CH₂; **2b**:CH₂–CH₂–CH₂ e o efeito da rigidez com a inserção de uma ligação tripla C≡C, **2c**), que modificam a conformação dominante dos complexos em estudo e por consequência as interações intra- e inter- moleculares estabelecidas. Foram determinados todos os rendimentos quânticos, incluindo o rendimento quântico de fluorescência (ϕ_F), rendimento quântico de fosforescência (ϕ_P) e o rendimento quântico de formação de singuleto oxigénio (ϕ_Δ) e tempos de vida dos processos de desativação do estado excitado (tempo de vida de fluorescência, fosforescência e estado tripleto). Tal permitiu a obtenção das constantes de velocidade radiativas (k_F) e não radiativas (k_{NR}) que determinam a desativação do estado excitado. A conjugação destas técnicas, juntamente com a de dispersão dinâmica de luz (DLS), permitiu observar a presença de

agregados nos complexos binucleares derivados de Au(I), confirmando a presença do fenômeno AIE nos compostos pretendidos. Cálculos teóricos de orbitais moleculares (DFT e TD-DFT) foram utilizados como uma ferramenta na racionalização do comportamento observado. Um dos compostos elucidados (**2a**) mostrou possuir interação aurofílica. Adicionalmente, foram obtidos os espectros de absorção e de emissão de fluorescência no estado sólido (sob a forma de filme), de modo a verificar as interações no estado sólido e se estas podem ser correlacionadas com as observadas em solução.

Palavras-chave: complexos de Au(I); interação aurofílica; fotofísica; fotoquímica; luminescência; emissão induzida por agregação; TD-DFT.

Abstract

In recent years, the growing interest and investigation of organometallic complexes has gained increasing prominence mainly due to its fascinating versatility and numerous applications in which these compounds can be used. These compounds have electron donor atoms in their structure that allow coordination with different metals and thus allow different geometries. In particular, gold(I) complexes represent an emerging area of research, mainly due to their luminescent properties but also to the possible establishment of type interactions metal-metal Au(I)···Au(I)-aurophilicity.

The study carried out in this dissertation focused on the synthesis and complete characterization of the spectroscopic and photophysical properties of three new binuclear Au(I) complexes having as precursor ligand 4-methyl-7-(prop-2-in-1-yloxy)-1-benzopyran-2-one and with the incorporation of different *bis*(diphenylphosphine) spacers in order to investigate its luminescent properties and the possibility of exhibiting increased fluorescence emission by decreasing the contribution of the internal non-radioactive conversion process, dominant in coumarins. Within the processes that made it possible to increase the luminescence efficiency of these compounds, the emission of phosphorescence at room temperature (RTP), fluorescence delayed by thermal amplification (TADF or reversed intersystem crossing, r_{ISC}) and aggregation-induced emission (AIE). In a more applied perspective, it is intended that the development of stable molecules with increased luminescence efficiency can be applied in organic light-emitting diodes (OLEDs).

The fluorescence experiments in steady state and dynamic allowed to obtain the necessary photophysical data for the understanding of the different systems under study; this was done in five organic solvents and in binary solvent mixtures (acetonitrile:water). The effect of introducing different spacers (increasing the length of the aliphatic chain **2a**:CH₂; **2b**:CH₂–CH₂–CH₂ and the effect of stiffness with the insertion of a triple bond C≡C, **2c**), which modifies the dominant conformation of the complexes in study and consequently the established intra- and inter- molecular interactions. All quantum yields were determined, including quantum fluorescence yield (ϕ_F), quantum phosphorescence yield (ϕ_P), and the quantum yield of oxygen singlet formation (ϕ_A) and lifetime of state deactivation processes excited (fluorescence, phosphorescence and triplet state lifetime). This allowed obtaining the radioactive (k_F) and non-radioactive (k_{NR}) rate constants that determine the deactivation of the excited state. The combination of these techniques, together with the dynamic light scattering (DLS), allowed to observe the presence of aggregates in the binuclear Au(I) complexes, confirming the presence of the AIE phenomenon in the intended compounds.

Theoretical molecular orbital calculations (DFT and TD-DFT) were used as a tool in the rationalization of the observed behavior. One of the elucidated compounds (**2a**) was shown to have aurophilic interaction. Additionally, the absorption and fluorescence emission spectra were obtained in the solid state (in the form of film), in order to verify the interactions in the solid state and if they can be correlated with those observed in solution.

Keywords: gold(I) complexes; aurophilic interaction; photophysics; photochemistry; luminescence; aggregation-induced emission; TD-DFT.

Capítulo I

Introdução

Enquadramento e Motivação

O desenvolvimento de díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) representa uma nova solução promissora de geração de materiais encontrando-se em constante crescimento e procura. Novas moléculas têm sido descobertas e o melhoramento das suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas (em particular a sua fotoestabilidade e aumento dos processos de fotoluminescência) creditam-se-lhes um papel de relevo no futuro desenvolvimento tecnológico permitindo um melhoramento da sua eficiência e sustentabilidade. A camada emissora de luz pode ser de origem polimérica ou baseada em pequenas moléculas; em ambos os casos é fundamental um bom conhecimento a nível molecular das suas características. Atualmente, um dos maiores desafios no que diz respeito à construção de OLEDs prende-se com as limitações relativamente à sua eficiência, estabilidade a longo prazo, intervalo de cores disponíveis e facilidade de processamento. Desta forma, torna-se necessário um controlo efetivo das propriedades e estrutura dos materiais.

Nas duas últimas décadas tem havido um crescente interesse em complexos organometálicos devido ao seu potencial numa vasta gama de aplicações e, em particular, os complexos derivados de Au(I) representam uma área emergente de investigação devido, principalmente, às suas propriedades luminescentes, tanto no estado sólido quanto em solução. Estas propriedades incidem em características estruturais dos seus ligandos, mas também ao possível estabelecimento de interações do tipo metal-metal Au(I)···Au(I), designadas comumente por interações aurofílicas. Neste contexto, a combinação das suas propriedades únicas que faz desta classe de compostos uma das mais promissoras no panorama atual da ciência dos novos materiais, advogam a favor da sua importância.

Dada a relevância da problemática mencionada, o objetivo central do trabalho multidisciplinar apresentado nesta dissertação consiste no desenvolvimento de novas entidades químicas de complexos binucleares derivados de Au(I) que exibam propriedades fotofísicas e fotoquímicas eficientes: aumento da eficiência de luminescência e da fotoestabilidade. Pretende-se amplificar a sua eficiência energética, de modo a conseguir um aproveitamento máximo dessas mesmas propriedades, tendo em vista uma futura aplicação em dispositivos emissivos de luz. Uma discussão integradora dos resultados é efetuada, permitindo a compreensão do comportamento dos sistemas em estudo.

1. Introdução

Nas sociedades modernas, o rápido crescimento populacional e o desenvolvimento económico exigem o investimento em fontes de energia novas e renováveis. Portugal é frequentemente dado como um exemplo de energias renováveis. A Associação Portuguesa de Energias Renováveis (APREN) estima (antes da pandemia de Covid-19) que, numa perspetiva moderada, até 2030, 85-87% da produção elétrica será gerada por fontes renováveis.¹ Para que tal aconteça é necessário prosseguir com a criação de tecnologias acessíveis, eficientes e ecológicas. A eficiência energética é um alvo essencial para o desenvolvimento sustentável e, como tal, exige a procura de soluções sustentáveis para a sua produção e distribuição. A iluminação representa mais de 20% de toda a energia elétrica consumida, de modo que o aumento da eficiência da iluminação doméstica e comercial terá grandes impactos económicos e ambientais.

Atualmente, os díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) estão amplamente presentes em telefones, *écrans* modernos de TVs encontrando-se também implementados em protótipos de células solares orgânicas, painéis flexíveis e dispositivos de última geração. Uma área de crescente interesse centra-se no desenvolvimento de compostos que respondam seletivamente a iões metálicos (sensores), com potencial aplicação em dispositivos optoelectrónicos, díodos emissores de luz e em sistemas fotovoltaicos de conversão de energia. A coordenação de metais de transição com ligandos potencialmente aplicados como emissores de luz constitui um campo permanente de investigação graças à sua significativa contribuição para o entendimento do papel que estes compostos apresentam em sistemas emissivos bem como pela possibilidade de obtenção de diversos complexos, em parte devido às inúmeras possibilidades de grupos substituintes passíveis de serem introduzidos, variedade de geometrias e as suas diversas aplicações. As principais propriedades e potencialidades das diversas aplicações desta classe de compostos serão evidenciadas no decorrer do presente capítulo. Sabe-se que uma das estratégias para melhorar os processos de emissão de luz de materiais luminescentes incide na síntese e caracterização fotofísica de compostos que exibam os fenómenos de emissão induzida por agregação (AIE), fosforescência à temperatura ambiente (RTP) e fluorescência retardada por amplificação térmica (TADF).

O trabalho aqui apresentado pretende ser uma contribuição para a produção e caracterização destes novos materiais, tendo em vista as suas potenciais aplicações. Neste primeiro capítulo pretende-se abordar aspetos gerais de relevância para a compreensão de conceitos fundamentais envolvidos nas áreas em estudo, bem como, uma fundamentação mais pormenorizada de complexos derivados de Au(I), mais concretamente, complexos alquinil-Au(I)-fosfina. Aspetos mais específicos ou de carácter técnico mais acentuado serão apresentadas nas secções respetivas.

1.1. Química Supramolecular

1.1.1. Da Química Molecular à Química Supramolecular – Uma nova visão da Química

A Química Molecular tem desenvolvido ao longo dos anos, um vasto conjunto de métodos muito sofisticados para a construção de estruturas moleculares cada vez mais complexas, através do estabelecimento ou quebra de ligações covalentes entre átomos, de um modo preciso e controlado. Assim, a Química Molecular estabeleceu o seu domínio sobre a ligação covalente. Existe, pois, a necessidade de fazer o mesmo para as forças intermoleculares não covalentes (por exemplo, interações electrostáticas, ligações de hidrogénio, forças de *van der Waals*, etc.). O domínio da Química Supramolecular tem como objetivo adquirir controlo no desenvolvimento de estruturas com ligações intermoleculares.²

A Química Supramolecular, como ramo individualizado da química, possui uma história relativamente recente. Na década de 1960 começaram os estudos com base no desenvolvimento e generalização de trabalhos anteriores que levariam à atribuição do prémio Nobel da Química em 1978 a *Donald J. Cram*, *Jean-Marie Lehn* e *Charles J. Pederson* “pelo desenvolvimento e uso de moléculas com interações estruturais específicas de alta seletividade”.² A Química Supramolecular foi definida por *Lehn* como baseada na interação não covalente: “Tal como há um campo para a Química Molecular baseada na ligação covalente, há um campo da Química Supramolecular, a Química das associações moleculares e das ligações intermoleculares”.³

Atualmente, é consensual e aceite que a Química Supramolecular pode ser definida como a “química para além da molécula”, dedicada às entidades organizadas de maior complexidade que resultam da associação de duas ou mais espécies químicas ligadas por forças intermoleculares, interações não covalentes.³ As interações não covalentes definem a ligação entre os seus componentes, a sua própria organização, tendência para se associarem ou isolarem (seletividade), a sua dinâmica, fluidez ou rigidez; os movimentos e as reorientações bem como as suas transformações mútuas.

Uma espécie química é definida pelos seus componentes, pela natureza das ligações que os mantêm juntos e pelas características espaciais (geométricas e topológicas) resultantes. Os objetos da Química Supramolecular são “entidades supramoleculares”, *supermoléculas* que possuem características tão definidas como as próprias moléculas. As espécies supramoleculares são caracterizadas simultaneamente pelo arranjo espacial dos seus componentes, a sua arquitetura e pela natureza das ligações intermoleculares que as unem. Podem distinguir-se vários tipos de interações que apresentam diferentes intensidades, direccionalidades, dependências da distância e dos ângulos: coordenação de iões metálicos, forças electrostáticas, ligações de hidrogénio, interações de *van der*

Waals, interações doador-aceitador, etc. As suas forças variam de fracas ou moderadas, como as ligações de hidrogénio, a fortes ou muito fortes, na coordenação de iões metálicos.^{3,4}

Tal como na definição de *Lehn*, estas supramoléculas manteriam muitas das propriedades dos seus componentes, com alterações mínimas devido à sua perturbação mútua, mas as propriedades da supramolécula não se limitariam à sobreposição das propriedades dos seus componentes. Deveriam surgir novas propriedades resultantes de processos envolvendo dois ou mais componentes. Por exemplo, transferências entre dois componentes (tais como transferência de eletrão ou de energia) e efeitos cooperativos (tais como a complexação de outras espécies por dois ou mais componentes). Contudo, também poderiam desaparecer algumas das características dos componentes isolados.⁵ A síntese e o estudo das suas novas propriedades fotofísicas e fotoquímicas das supramoléculas constituem o objeto da fotoquímica supramolecular.

1.2. Complexos de Metais de Transição

Nos últimos vinte anos, o crescimento exponencial na pesquisa envolvendo os metais de transição do grupo 11, como o cobre, o ouro e a prata, levaram à descoberta de interessantes propriedades e aplicações destes complexos metálicos. Tais pesquisas englobam estudos sobre estados de oxidação, química de coordenação, propriedades luminescentes, propriedades catalíticas, atividades antimicrobianas entre outros.⁶

Este tipo de compostos consiste num átomo metálico central ao qual se encontram ligados átomos ou moléculas denominadas de ligandos. Quando o ligando é uma molécula, o átomo que está diretamente ligado ao metal é designado por átomo doador, uma vez que, a ligação metal-ligando é estabelecida pela partilha de um par de eletrões, doado pelo ligando. Quando o ligando é composto por vários átomos com capacidade de estabelecer ligações com o metal diz-se polidentado. Quando apenas um dos átomos interage com o metal, o ligando designa-se de monodentado. Relativamente aos centros metálicos, complexos mononucleares apresentam um único átomo metálico central, enquanto que, os complexos polinucleares são compostos por vários. Neste trabalho serão estudados complexos binucleares de Au(I), ou seja, com a incorporação de dois átomos de Au(I) coordenados a diferentes difosfinas, moléculas que atuam como ligando bidentado.

A multiplicidade de características inerentes aos centros metálicos, como por exemplo o seu estado de oxidação (atividade redox) e aos próprios ligandos, como a polaridade e a reatividade, permitem projetar e sintetizar uma diversidade de compostos com variações ao nível da carga, da geometria, números de coordenação e de propriedades cinéticas e termodinâmicas. A manipulação de tais variáveis, pela seleção de ligandos apropriados, pode levar ao ajuste das propriedades

químicas, eletrônicas e fotofísicas. Assim, a escolha do ligando contribui significativamente para a diversidade estrutural e estabilidade da molécula sendo possível sintetizar complexos metálicos com as propriedades mais adequadas a um determinado objetivo.

Devido às suas propriedades luminescentes os complexos de metais de transição foram introduzidos na fabricação de dispositivos orgânicos emissores de luz, OLEDs. Acredita-se que a incorporação destes complexos na camada emissiva (EML) de OLEDs pode induzir o aumento do acoplamento spin-orbital (SOC) que, por sua vez, facilitaria o cruzamento intersistemas de estados excitados singuleto para tripleto, de modo a melhorar a eficiência quântica interna destes dispositivos.⁷ Dessa forma, torna-se atraente a síntese, caracterização e o estudo do comportamento espectroscópico de compostos envolvendo metais de transição. O ouro, em particular, é um metal que ganhou destaque na área de materiais luminescentes, devido à sua versatilidade, baixo custo e relativa abundância em comparação a metais raros como a platina e o irídio que são considerados modelos para aplicação em dispositivos orgânicos emissores de luz.^{8,9,10}

1.3. Complexos Alquinil-Au(I)-Fosfina

Na literatura encontram-se reportados inúmeros artigos científicos com ênfase em complexos mononucleares derivados de Au(I) que apresentam na sua constituição cromóforos aromáticos. Exemplos de complexos polinucleares de Au(I) tem atraído uma considerável atenção o que permitiu um avanço notável no desenvolvimento da química do ouro(I), principalmente de compostos binucleares.

Nos últimos anos, as pesquisas incidentes em complexos de alquinil-ouro(I) tiveram um crescimento significativo, principalmente devido às suas propriedades luminescentes.^{11,12} Estes complexos adotam geometrias lineares, com um átomo de Au(I) central coordenado a dois ligandos axiais, um dos quais é um alquino terminal. A estratégia geral para a obtenção de complexos de alquinil-ouro(I) luminescentes baseia-se no facto de que um dos ligandos é, na verdade, um fluoróforo por si só, cuja emissão no estado tripleto é fortemente aumentada devido ao efeito do átomo pesado induzido pelo átomo de ouro.^{11,13,14} Este, por sua vez, facilita o acesso aos estados excitados tripleto, aumentando o acoplamento spin-orbital, favorecendo o cruzamento intersistemas (ISC).¹⁵ Para além disso, estes oferecem versatilidade no *design* de numerosos compostos organometálicos derivados de Au(I).

Uma característica particular destes complexos é a sua capacidade de se “automontar” em solução aquosa através da formação de ligações aurofílicas intermoleculares, ou seja, entre dois átomos de Au(I).¹⁶ Estas ligações são comparáveis a fortes ligações de hidrogénio (5-10 kcal/mol).^{17,18} Esta sinergia pode oferecer uma estabilidade suplementar aos complexos derivados

de Au(I). A automontagem em agregados supramoleculares pode promover interações adicionais entre ligandos alquinil envolvendo complexos “vizinhos”, como as interações por empilhamento π - π que, por sua vez, pode originar novas bandas de luminescência (não sendo esta característica evidente em todos os sistemas), resultando num fenómeno denominado por AIE – emissão induzida por agregação (do inglês, “*Aggregation Induced-Emission*”). A natureza dos ligandos pode influenciar fortemente tanto a luminescência quanto o tamanho e a forma das supramoléculas resultantes, dado que aqueles são usados para suportar as interações aurofílicas. Além disso, fatores como a concentração, a polaridade do solvente e a temperatura têm um impacto significativo no processo de agregação, o que dificulta o controle total desse fenómeno. De seguida, serão abordados mais detalhadamente conceitos referidos anteriormente necessários à compreensão dos sistemas em estudo, descritos na presente dissertação.

1.3.1. A escolha do metal: ouro

O ouro é um metal de transição estando situado no grupo 11 da Tabela Periódica, o mesmo grupo ao qual pertencem o cobre e a prata. Apesar de ser um metal nobre, forma diversos compostos, sendo o AuCl_3 (cloreto de ouro(III)) e HAuCl_4 (ácido cloroáurico) os compostos mais comuns. Forma também óxido de ouro(III), Au_2O_3 , halogenetos e complexos com estado de oxidação 1^+ e 3^+ , sendo estes os estados de oxidação mais estáveis e importantes na formação de complexos de ouro. Na **Figura 1.1** encontra-se representada a distribuição eletrónica do ouro $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ e o diagrama de orbitais atómicas.

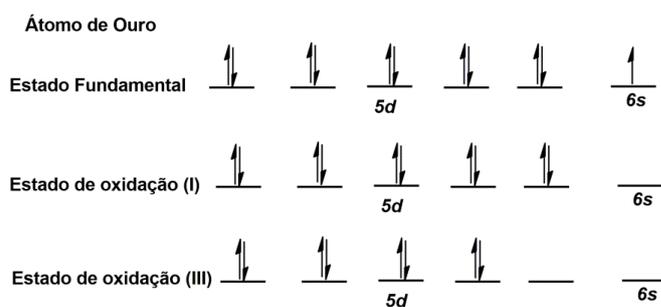


Figura 1.1. Distribuição eletrónica do ouro $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$.

O ouro no seu estado fundamental possui um eletrão s na orbital mais externa, além de um nível d completo. No estado de oxidação 1^+ , a sua configuração eletrónica $5d^{10}$, as orbitais de fronteira são as orbitais $5d$ preenchidas, seguidas pelas orbitais $6s$ e $6p$ vazias.¹⁹ Geralmente, os complexos de ouro(I) apresentam estruturas lineares. O Au(I) é estabilizado por ligandos π -aceitadores dado que estes são capazes de realizar retrodoação com o metal. Ligandos macios como tiolatos e fosfinas são comumente usados para a formação de complexos de Au(I). O ião Au(III) é

o mais comum e estável do ouro, tem configuração eletrônica d^8 e forma complexos de geometria planar quadrangular.

A intensa atividade de pesquisa neste campo é justificada pelas características peculiares deste centro metálico, que combina uma estabilidade, geralmente, boa em ambos os estados de oxidação (I e III) e com uma reatividade ajustável.¹²

1.3.1.1 Complexos derivados de Au(I)

O Au(I) tende a formar complexos lineares com uma forte tendência para formar complexos bi-coordenados do tipo L-Au-X, onde “L” é uma base de Lewis neutra (por exemplo, fosfinas e tioéteres) e “X” pode ser um halogênio, grupo arilo ou alquilo. Complexos de Au(I) tri- e tetracordenados também podem surgir ainda que estes sejam menos comuns.²⁰ O conhecimento destas características permite o desenho racional de complexos derivados de Au(I) para aplicações específicas.

Todas essas propriedades são baseadas no estudo das características de luminescência desta classe de compostos que, muitas vezes, depende significativamente da natureza dos ligandos, da geometria em torno do centro metálico e pela presença de interações do tipo M-M (metal-metal) designadas de aurofilicidade.⁸ Conseqüentemente, isso leva a uma forte distorção no estado excitado e a um grande desvio de Stokes da banda de emissão. Tal como referido anteriormente, a presença do átomo pesado de ouro aumenta o acoplamento spin-orbital (SOC) o que, por sua vez, facilita o acesso ao estado excitado tripleto, via conversão intersistemas.²¹ O relaxamento do estado excitado tripleto, através de decaimento radiativo, resulta na emissão de fosforescência.^{8,22} Além disso, muitos complexos derivados de Au(I) exibem luminescência quer em solução quer no estado sólido.²³

1.3.1.2 Interação Aurofílica

As interações metalofílicas (revistas por *Pyykko*)^{24,25} são frequentemente descritas devido à ocorrência de interações metal...metal de camada fechada (d^{10}, s^2) ou camada pseudo-fechada (d^8).²⁶ A subclasse de interações metalofílicas mais atrativa e amplamente reportada são as interações aurofílicas, que ocorrem entre átomos de ouro, especialmente proeminente em sistemas de ouro(I).^{8,26,27,28}

A singularidade da fraca interação atrativa intermolecular presente entre os centros de ouro conduziu, desde os anos 1990, a uma atenção crescente da comunidade científica. O termo “aurofilicidade” foi introduzido por *Schmidbaur*¹⁸ e é amplamente aceite atualmente.^{27,28,29,30} Trata-se de uma interação fraca linearmente coordenada entre átomos de ouro(I) de camada fechada.¹⁰

Essa interação pode ser intramolecular ou intermolecular, sendo que a distância ideal para que tal interação seja significativa deve ser menor ou próxima da soma dos raios de *van der Waals* (3.32 Å).^{18,31} Estudos anteriores indicam que essa interação pode ter uma influência crucial nas propriedades de fotoluminescência de complexos mononucleares ou polinucleares de Au(I), contribuindo para a transferência de carga metal-metal-para-ligando (MMLCT).³² Este tipo de interação é, não só, importante na estabilização da estrutura mas em catálise, montagem molecular e bioimagem.

Devido à semelhança em termos de energia e direccionalidade entre as interações aurofílicas e as ligações de hidrogénio³³, a ocorrência deste tipo de interação aurofílica intra- e inter- molecular é usualmente associado à formação de agregados moleculares que apresentam excepcional diversidade de composição, morfologia, estereoquímica e, conseqüentemente, propriedades físicas resultando em arquiteturas supramoleculares, tanto no estado sólido quanto em solução.^{9,22,34,35} Os ligandos que ocupam as duas posições de coordenação têm uma influência direta no estabelecimento desses mesmos contactos e podem determinar a arquitetura das possíveis montagens inter- ou intramoleculares resultantes e, conseqüentemente, da luminescência correspondente.

Tendo em consideração a sua natureza de dispersão (*van der Waals*), estudos teóricos sugerem que a atração aurofílica se deve a efeitos de correlação, fortalecidos por efeitos relativísticos⁹, em vez de hibridização.⁸ Este fenómeno está associado aos elétrões de alta velocidade que se movem nas proximidades do núcleo atómico pesado, conferindo-lhes propriedades distintas. Um aumento na carga nuclear efetiva causa uma contração das orbitais menos difusas (como as orbitais *s* e *p*), ao passo que, as orbitais mais difusas (como as orbitais *f* e *d*) se expandem devido ao efeito de proteção aprimorado pelas orbitais contraídas (*s/p*).⁸ O ouro exhibe um efeito relativístico máximo entre todos os elementos vizinhos na tabela periódica, o que significa que ocorre a contração nas orbitais *6s* e em menor extensão as orbitais *6p* e, ao mesmo tempo, dá-se a expansão das orbitais *5d*.^{8,19} Todos esses efeitos diminuem as diferenças de energia entre as orbitais preenchidas *5d* e as orbitais vazias *6s/6p*, dando origem a uma sobreposição mais eficaz e uma interação metal-metal mais forte.^{8,36} As dificuldades na sua atribuição resultam, em parte, da extensa mistura de estados que ocorre nos complexos metálicos o que torna difícil encontrar atribuições simples aos estados, como a presença de uma orbital molecular de baixa energia centrada em Au...Au, que seria uma das orbitais envolvidas na transição eletrónica de menor energia observada na emissão.⁸⁻⁹ No entanto, a sua natureza ainda não se encontra totalmente racionalizada e consensual, daí que exista um esforço contínuo para a clarificação da atribuição dos estados responsáveis pelas emissões observadas.

1.3.1.3 Transições eletrônicas

Os complexos de metais de transição apresentam espectros eletrônicos caracterizados pelo aparecimento de três principais tipos de transições eletrônicas:^{37,38,39}

- (i) Transições entre orbitais moleculares com maior contribuição do metal e que num modelo simples de ligação química correspondem às transições entre orbitais d do metal e por isso são designadas transições do tipo $d-d$. Geralmente, estas transições ocorrem na zona do visível e infravermelho próximo.
- (ii) Transições entre as orbitais moleculares predominantemente no metal ou no ligando são designadas por transições de transferência de carga. Estas podem ser de dois tipos: ligando-metal ou metal-ligando, dependendo se o eletrão está localizado inicialmente nas orbitais do ligando (LMCT) ou do metal (MLCT).^{37,39} Estas transições são dependentes do ião metálico, do ligando, dos átomos envolvidos na coordenação e da geometria do complexo metálico. Muitas vezes, a combinação de duas ou mais transições têm sido atribuídas para explicar as emissões observadas em complexos metálicos. Ocorrem normalmente a energias mais elevadas que as transições $d-d$, no ultravioleta próximo.
- (iii) Transições internas entre orbitais moleculares localizadas nos ligandos. Estas transições envolvem apenas as orbitais do ligando e são pouco afetadas pela coordenação ao metal. São denominadas transições intramoleculares (IL). Ocorrem no ultravioleta próximo ou longínquo e podem ser de dois tipos: (a) $\pi \rightarrow \pi^*$, quando há transição de um eletrão situado numa orbital π ligante para uma orbital π^* antiligante ou (b) $n \rightarrow \pi^*$, quando há transição de um eletrão de uma orbital não ligante (n) para uma orbital π^* antiligante. Além disso, estes dois tipos de transição diferem consideravelmente na força do oscilador, sendo esta elevada em transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (desde que estejam ausentes fatores de proibição por simetria) e baixa em transições $n \rightarrow \pi^*$.⁴⁰ Consequentemente, as bandas de absorção resultantes de transições π, π^* são bastante intensas e, por sua vez, as bandas de absorção resultantes de transições n, π^* são de fraca intensidade.

Os complexos de alquinil-Au(I)-fosfina geralmente exibem intensa absorção na região de UV-Vis originada principalmente pela transição $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada no ligando alquinil ($C \equiv C$ Coum), bem como, transições de transferência de carga entre o centro metálico e a fosfina (ligando aceitador) do tipo MLCT, que surgem em comprimentos de onda menores.^{9,19,41} Este tópico será devidamente detalhado no Capítulo IV.

1.3.2. A escolha do cromóforo: hidroxycumarinas

As cumarinas, mais concretamente as hidroxycumarinas, existem numa ampla variedade de estruturas devido às diferentes possibilidades de substituição na sua estrutura básica que contém um anel benzeno fundido com uma α -pirona, como representado na **Figura 1.2**.⁴² Estes ligandos são usualmente escolhidos por possuírem uma variedade de vantagens, incluindo cor de emissão ajustável, considerável rendimento quântico de fluorescência, grande deslocamento de Stokes, excelente estabilidade de luz e excelentes propriedades óticas. Devido a estas potenciais propriedades, os derivados cumarínicos têm sido amplamente utilizados em sensores fluorescentes, medicamentos, fragrâncias, produtos cosméticos, eletroluminescência, entre outras.^{43,44}

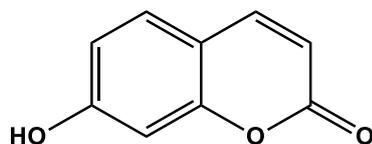


Figura 1.2 Estrutura genérica das hidroxycumarinas.

A obtenção de complexos de Au(I) contendo como cromóforo hidroxycumarinas e seus derivados, tem sido amplamente estudado devido à sua capacidade química de coordenação e às inúmeras possibilidades de inserção de diferentes substituintes em diferentes posições que os tornam ligandos promissores no *design* de diversas estruturas inorgânicas. As suas potencialidades e versatilidades têm contribuído para a obtenção de compostos com excelentes propriedades luminescentes. Deste modo, consolidou-se assim o interesse pela química do Au(I) com diversos ligandos baseados em hidroxycumarinas e, espera-se que este tipo de coordenação possa potencializar uma série de novas propriedades físicas, químicas e até mesmo biológicas.

1.3.3. A escolha do espaçador: ligandos fosfínicos

As fosfinas são um dos principais grupos de ligandos neutros utilizados na química de coordenação. Estes ligandos são bem conhecidos devido à sua diversidade, por melhorar a solubilidade destas espécies e a possibilidade de favorecer as propriedades emissivas.⁴⁵ Na sua configuração, as fosfinas têm um par de elétrons isolado no átomo de fósforo e são doadores σ . Apresentam orbitais vazias do tipo $3p\sigma^*d\pi$, capazes de receber elétrons provenientes do centro metálico (orbitais d), ou seja, essas orbitais ocupadas d comportam-se como aceitadores π , possibilitando a retrodoação, como representado na **Figura 1.3**.⁴⁶

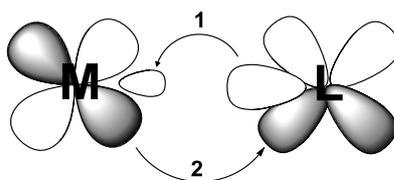


Figura 1.3 Representação das interações metal-ligando (1 – ligação σ ; 2- retrodoação π).

As fosfinas estruturalmente exigentes com grupos aromáticos próximos dos átomos de fósforo são, particularmente, interessantes devido à sua capacidade de facilitar as interações entre o ligando e o centro metálico.³⁵ Neste tipo de ligação química, a densidade eletrônica é sinergeticamente compartilhada entre o ligando e o metal formando ligações mais estáveis. Além disso, as fosfinas podem ter influência na reatividade de complexos metálicos, através de efeitos estéreos e eletrônicos. As características eletrônicas das fosfinas podem ser moduladas através da variação dos substituintes (efeito mesomérico ou indutivo). Os fatores estéreos estão relacionados com o tamanho dos substituintes. Os complexos alquinil-Au(I)-fosfina são considerados ótimos candidatos para analisar em detalhe as suas propriedades luminescentes e têm sido extensivamente investigados neste campo.³⁷

Uma das estratégias para aproximar os átomos de ouro(I) e, conseqüentemente, aumentar as interações aurofílicas consiste na coordenação de ligandos de difosfinas de cadeia curta. O facto de serem difosfinas pode ser aproveitado para desenhar estruturas em que as propriedades dos complexos não variam pela natureza da fosfina, mas sim pela estequiometria e pela geometria que adquirem consoante o tamanho da cadeia alifática das difosfinas com estrutura $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$. De um modo geral, difosfinas de cadeia curta favorecem as interações intramoleculares e, por sua vez, difosfinas de cadeia comprida, frequentemente, são associadas a interações intermoleculares. A **Figura 1.4** ilustra as difosfinas utilizadas com sucesso no presente trabalho. Nas três fosfinas escolhidas, o fósforo possui propriedades eletrônicas semelhantes.

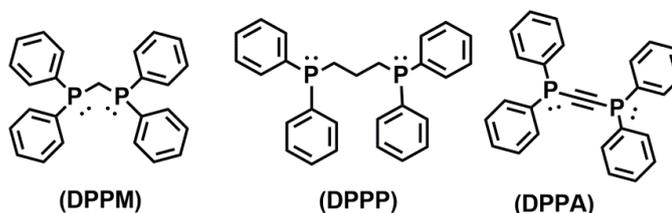


Figura 1.4 Estrutura das difosfinas: 1,1-*bis*(difenilfosfino)metano (DPPM), 1,3-*bis*(difenilfosfino)propano (DPPP) e *bis*(difenilfosfino)acetileno (DPPA).

Tal como mencionado anteriormente, um dos principais objetivos propostos no decorrer do presente projeto incidia na síntese de novos compostos que exibissem os fenômenos de AIE, RTP e TADF. Trabalhos recentes mostram que a agregação pode ser induzida pela alteração da polaridade do solvente ou misturas binárias com implicação direta na eficiência da luminescência. Esta observação pode levar à formação de conjuntos supramoleculares e modificação da cor (comprimento de onda máximo de absorção).^{34,47} A existência dos fenômenos de fosforescência à temperatura ambiente (RTP)⁴⁸ ou fluorescência retardada por amplificação térmica (TADF)⁴⁹ nos complexos de Au(I) permite aproveitar a energia do estado tripleto devido à maior população no estado tripleto induzido pelo acoplamento spin-orbital (SOC), devido à incorporação de metais pesados. A maioria dos emissores TADF aplicados em dispositivos emissores de luz são moléculas orgânicas. Contudo, o uso de complexos de metais de transição está a tornar-se, atualmente, uma área emergente devido às suas estabilidades superiores. Neste sentido, a síntese de complexos organometálicos, com metais do grupo 11 da tabela periódica, tem-se tornando proeminente na procura de materiais eficientes e emissivos que exibam os fenômenos de AIE, RTP e TADF. Nesta secção apenas será dada ênfase ao fenómeno de AIE tendo em consideração que este se encontra presente nos três novos complexos binucleares derivados de Au(I).

1.3.4. Emissão Induzida por Agregação

Embora moléculas orgânicas possam apresentar forte emissão quando dispersas, em solução, estas suprimem a emissão de fluorescência na sua forma agregada devido a interações intermoleculares. Este fenómeno é conhecido por supressão da emissão por agregação, ACQ (do inglês, “*Aggregation caused-quenching*”).¹³

Em 2001, Tang *et al.*^{50,51} observaram um fenómeno surpreendente de emissão induzida por agregação (AIE) que é exatamente o oposto de ACQ.¹³ Os compostos que exibem AIE são fracos ou mesmo não emissivos em soluções diluídas, mas são altamente luminescentes (forte emissão de fluorescência) no estado agregado.⁴³ A descoberta deste conceito resolveu, efetivamente, o problema associado ao ACQ e proporcionou uma vasta gama de oportunidades ilimitadas para o *design* e aplicação de compostos que exibam este efeito sendo, atualmente, um dos ramos de interesse da química (nas suas mais variadas vertentes). Materiais com características de AIE podem ser aplicados na construção de sensores fluorescentes, quimiossensores, biossensores e OLEDs dado que podem ser utilizados diretamente no seu estado de agregação, sem supressão da intensidade de emissão de fluorescência.^{43,52}

Na literatura, a maioria das moléculas ativas de AIE são orgânicas e esse fenómeno tem sido menos explorado para complexos metálicos. Semelhantes a compostos orgânicos, complexos de

metais de transição também exibem ricas propriedades óticas e luminescentes, geralmente, associadas a centros metálicos e à sua estabilidade em solventes orgânicos comuns.²² Este novo conceito permitiu racionalizar o *design* de novos compostos que se baseiam na redução do impedimento estérico em torno dos íons de ouro(I) para promover e facilitar as interações aurofílicas, em grande parte, responsáveis pela forte luminescência presente em alguns complexos de Au(I).¹⁸

1.4. Princípios de Fotofísica

O primeiro passo de um processo fotoquímico (ou fotofísico) consiste na absorção de um fóton por uma dada molécula, no qual os seus elétrons vão popular estados moleculares eletronicamente excitados. Após a absorção de um fóton, a molécula excitada possui vários canais de dissipação energética. Consequentemente, vários processos (fotoquímicos ou fotofísicos) podem ocorrer durante o processo em que a molécula retorna ao seu estado fundamental.

A fluorescência consiste num fenómeno de luminescência molecular no qual após excitação eletrónica, ocorre a emissão de um fóton durante o processo de desativação do estado excitado para o estado fundamental da mesma multiplicidade de spin (normalmente o singuleto de mais baixa energia, S_1 , para o estado singuleto fundamental, S_0). Parâmetros característicos e inerentes à fluorescência são o seu rendimento quântico que varia entre 0 e 1 e o seu tempo de vida, para o qual já são conhecidas moléculas cujos tempos de vida variam entre $\approx 10^{-8}$ e 10^{-12} s.⁵³ Após a absorção de um fóton, o elétron é excitado para um estado eletrónico singuleto excitado (S_n). Posteriormente, existem processos de relaxação não radiativos (por exemplo, relaxação vibracional ou por conversão interna) que provocam a desativação do elétron até ao nível excitado singuleto de menor energia (S_1). Considerando o nível de energia S_1 , o processo de decaimento para o estado fundamental (S_0) pode ocorrer de várias formas que competem entre si, os processos de conversão intersistemas e conversão interna, podendo ainda ocorrer a fluorescência. Por sua vez, quando a emissão ocorre entre dois estados de multiplicidade de spin diferentes (T_1 e S_0), o fenómeno que ocorre é designado de fosforescência. A fosforescência constitui a emissão de energia radiativa advinda do estado tripleto de mais baixo valor energético, T_1 . Dados os elevados tempos de decaimento de fosforescência, τ_{Fosf} , para a grande maioria das moléculas fosforescentes, esta emissão só é observável em matrizes rígidas (normalmente a baixa temperatura) nas quais os processos de conversão intersistemas, de supressão de oxigénio ou outras impurezas e devidos aos movimentos Brownianos das moléculas se encontram minimizados.⁵⁴

O processo de conversão intersistemas ($S_1 \rightsquigarrow T_1$) verifica-se quando a molécula passa de um estado singuleto excitado para um estado tripleto, o qual está envolvido nos processos de

fosforescência onde há emissão de radiação do estado tripleto (T_1) para o estado fundamental (S_0). Relativamente aos processos de relaxação vibracional, estes encontram-se associados a processos envolvendo transferência de energia para o solvente e, como tal, considerados processos não radiativos. Pode ainda existir um processo não radiativo de conversão interna do estado S_1 para o mais baixo nível de energia vibracional ($v=0$) do estado fundamental S_0 , uma vez que, é uma transição entre dois estados com a mesma multiplicidade que é permitido por spin e por ocorrer entre dois níveis isoenergéticos. Por último, pode ocorrer o fenómeno de fluorescência, no qual ocorre um decaimento do nível S_1 para o menor nível de energia, estado fundamental S_0 , acompanhado da emissão de um fóton. Esta radiação tem um comprimento de onda superior, ou seja, de menor energia do que a radiação absorvida, resultantes dos processos de relaxação do nível de energia S_n para o nível S_1 , em que houve perdas de energia e, conseqüentemente, o comprimento de onda da radiação emitida será maior. Genericamente, este desvio no comprimento de onda é designado por desvio de Stokes.⁵⁵ Posteriormente, os processos de desativação do estado excitado para o estado fundamental podem ser caracterizados por um tempo de vida (τ) e uma constante cinética associada ao decaimento ($k=1/\tau$), através do qual é possível determinar a eficiência de cada um dos processos de decaimento do estado excitado para o estado fundamental de acordo com o seu rendimento quântico. Estes fenómenos são geralmente descritos de acordo com o diagrama de *Jablonski-Pérrin*⁵⁶, como representado na **Figura 1.5**. Neste diagrama, encontram-se representados os níveis vibracionais e eletrónicos de uma molécula, uma vez ocorridos os processos resultantes de uma transição eletrónica.⁵⁷

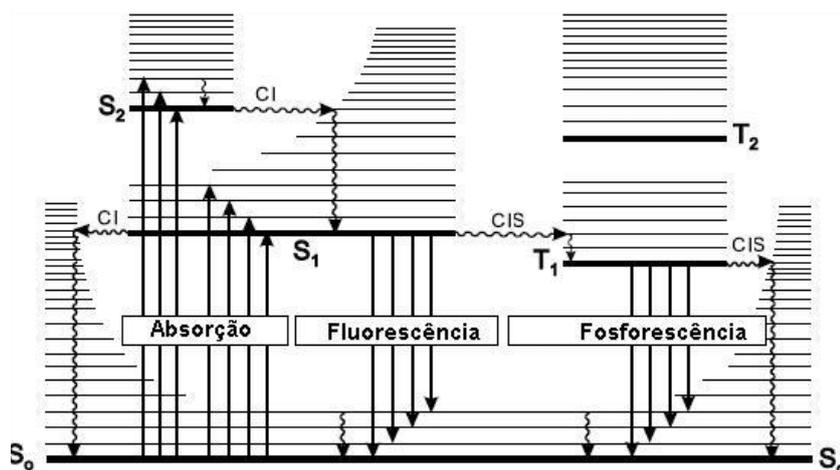


Figura 1.5 Diagrama de *Jablonski-Pérrin*⁵⁶, representando os diversos níveis decorrentes de uma excitação eletrónica e os processos de desativação deles resultantes. CI – conversão interna; CIS – conversão intersistemas.

Os estados singuleto e tripleto, designados por S e T respetivamente no diagrama, referem-se à multiplicidade de spin definida pela expressão $2S+1$, sendo S o número quântico de spin total, e que resulta do spin dos eletrões que povoam um determinado estado.⁵⁷

1.5. Química Computacional

A química computacional é um ramo da química que utiliza o recurso a aproximações matemáticas eficientes, baseadas nas leis da física, para descrever de forma numérica processos com relevância química, o mais rigorosamente possível. Trata-se de uma ferramenta com contribuições extremamente importantes nas mais diversas áreas da química que devido aos avanços ao nível das metodologias implementadas permitiu complementar estudos experimentais e entender o papel da estrutura eletrónica dos compostos nas suas propriedades fotofísicas.⁵⁸

A química computacional baseia-se num conjunto de técnicas de descrição atómica e molecular, suficientemente bem desenvolvidas para implementação num computador, que permitem a resolução de problemas químicos. Estes sistemas podem variar desde pequenas moléculas até grandes moléculas ou agregados. Esta área tornou-se extremamente importante e de grande utilidade, uma vez que, permite a investigação de uma variedade de propriedades essenciais. Nestas propriedades incluem-se previsões de geometria, energia de moléculas, estados de transição, espetros de UV-Vis, características termodinâmicas entre outras.⁵⁹ Esta vantagem inserida na previsão de inúmeras propriedades não exige a necessidade de recorrer a ensaios experimentais que, muitas das vezes, podem ser perigosos, apresentar resultados ambíguos ou até mesmo serem impraticáveis. Contudo, a aquisição de resultados teóricos exige a necessidade de recorrer a aproximações nos métodos considerados e, como tal, é necessário ter um compromisso entre uma análise cuidada dos resultados e a sua validade, bem como, a exigência do custo computacional.

1.5.1. Métodos em Química Computacional

Existem, essencialmente, dois tipos de abordagem que podem ser adotados aquando a análise teórica de estruturas, energias e geometrias de equilíbrio: a mecânica quântica e a mecânica molecular.⁶⁰ Estas diferem entre si pela forma como interpretam as entidades moleculares. A mecânica quântica, baseada nas leis fundamentais da física, descreve o comportamento dos núcleos e eletrões recorrendo à equação de *Schrödinger*.^{61,62} Dada a sua complexidade, os métodos implementados são computacionalmente mais exigentes e, geralmente, aplicados em moléculas relativamente pequenas. Por outro lado, os fundamentos da mecânica molecular surgem da mecânica clássica e das leis de Newton que descrevem os átomos como entidades individualizadas com capacidade para se ligar entre si. Envolvem a parametrização de um campo de forças de modo a reproduzir valores obtidos experimentalmente e, assim, validar as previsões efetuadas para o mesmo tipo de observáveis. Devido à sua maior simplicidade, estes cálculos são mais rápidos e com a possibilidade de abrangerem moléculas de maiores dimensões. De salientar que, quando se pretende

comparar o grau de exatidão dos resultados obtidos com base nestes dois tipos de abordagem, a mecânica molecular, apesar de ser mais simplista, rápida e com menor custo computacional não permite caracterizar os sistemas na sua totalidade e, por isso, é considerado como um conjunto de métodos menos exato e preciso quando comparado com a química quântica.^{59,60}

1.5.2. Mecânica Quântica

De acordo com as aproximações utilizadas, os modelos quânticos podem ser subdivididos em métodos *ab initio* e semiempíricos. De um modo geral, tendo em consideração o estudo efetuado no qual foram considerados métodos *ab initio* será dada apenas ênfase a esta categoria.

Em latim, *ab initio* significa “desde o princípio”. Estes métodos descrevem as moléculas como agregados de núcleos e elétrons que interatuam entre si por meio de forças electroestáticas. Baseiam-se em princípios teóricos sem inclusão de quaisquer dados experimentais para o estabelecimento das equações. Utilizam somente algumas constantes físicas tais como a velocidade da luz, constante de *Planck*, a massa e carga dos elétrons e do núcleo. São considerados os métodos mais exatos, rigorosos e fiáveis. Contudo, são computacionalmente dispendiosos e morosos dependendo fortemente do tamanho do sistema em estudo, uma vez que, o número de integrais moleculares é proporcional à quarta potência do número de elétrons envolvidos, pelo que a sua aplicação é viável apenas para moléculas pequenas. Encontram-se subdivididos em vários procedimentos de que são exemplo, CC (do inglês, *Coupled Cluster*), CI (*Configuration Interaction*), MP (*Moller-Plesset Perturbation Theory*), HF (*Hartree-Fock*), DFT (*Density Functional Theory*) entre outros. Entre estes métodos, os mais usados são o método de *Hartree-Fock* (HF), incluindo as suas variantes, e a Teoria da Funcional de Densidade (DFT). Esta última é, atualmente, uma das aproximações mais amplamente utilizadas em cálculos de química quântica. Nos cálculos teóricos executados neste trabalho teve-se em consideração o método DFT. Neste sentido, apenas será descrita uma fundamentação teórica mais pormenorizada referente a esta metodologia.⁶³

Na Teoria da Funcional de Densidade (DFT), tal como o próprio nome sugere, a energia de um sistema eletrónico pode ser descrita em termos da densidade de probabilidade eletrónica (sendo ela própria uma função, e não necessariamente a partir das funções de onda). Desta forma a função de onda para um sistema com N elétrons, que é uma função de 4N coordenadas (3N espaciais + N de spin), pode ser substituída pela densidade eletrónica que é dada em função de três coordenadas espaciais, independentemente do número de elétrons.⁶³ Adicionalmente, é usado uma funcional de densidade (isto é, uma função de uma função) para obter a energia da densidade eletrónica. Uma funcional de troca está relacionada com a repulsão entre dois elétrons com o mesmo spin, enquanto

que, uma funcional de correlação refere-se à interação entre elétrons de spins opostos.⁶⁴ O número de funcionais de troca e correlação disponíveis atualmente é muito vasto. Um dos funcionais de troca mais utilizados é *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE).⁶⁵

De uma forma geral, a estrutura dos compostos abordados neste estudo é considerada de tamanho médio sendo, assim, o DFT é considerada uma boa escolha para a solução aproximada da equação de *Schrödinger* já que computacionalmente é menos dispendioso, mais eficiente e rigoroso quando comparado ao método *Hartree-Fock* (HF) e, além disso, inclui efeitos de correlação eletrônica.

Os cálculos teóricos dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, foram executados com o programa *Gamess*⁶⁶ (do inglês, *The General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) através de metodologias DFT e TD-DFT para os cálculos envolvendo estados fundamental e excitado, respetivamente. Foi ainda considerado o recurso a uma funcional corrigido para distâncias longas do tipo BPBE, parametrizado com o fator $\omega=0.2$, LC-BPBE($\omega=0.2$). Os elétrons do cerne foram modelados com recurso a um potencial efetivo (ECP) do tipo SBKJC o que corresponde a uma base orbital -31G para os elétrons de valência. Estes cálculos permitiram otimizar as geometrias dos compostos (conformers), atribuir o carácter das transições eletrônicas e simular espectros de absorção UV-Vis.

1.6. Objetivos do trabalho

Compilando todos os conhecimentos supracitados definimos como proposta do trabalho apresentado nesta dissertação, o desenvolvimento e síntese de novos compostos que incorporam na sua estrutura diferentes espaçadores e a presença de dois átomos de ouro(I) com o objetivo de obter compostos que potenciem as propriedades fotoluminescentes. Neste sentido, subdividimos o trabalho em três vertentes de estudo. No primeiro passo pretende-se otimizar métodos de síntese de complexos binucleares derivados de Au(I) de modo a ampliar o conhecimento na área de síntese de complexos organometálicos. O passo seguinte consiste na caracterização estrutural e fotofísica de todos os compostos sintetizados tanto em solução (solventes orgânicos e misturas binárias de solventes) como no estado sólido. Do ponto de vista estrutural a escolha destes espaçadores não resulta de um acaso mas, pelo contrário, prende-se com o facto de permitir proceder a derivatizações estruturais variando o comprimento da cadeia alifática bem como a sua flexibilidade. Deste modo, pretende-se efetuar um estudo mais aprofundado do tipo de interações que podem ser estabelecidas, modelando a distância Au(I)⋯Au(I), entre os núcleos metálicos constituintes para permitir estudar a influência da interação aurofílica (caso se verifique a presença da mesma) nas propriedades luminescentes, nomeadamente, o rendimento quântico de luminescência e os desvios

de Stokes. Por último, recorreu-se ao auxílio de cálculos teóricos ao nível DFT e TD-DFT para uma interpretação mais cuidada e pormenorizada dos resultados obtidos experimentalmente.

O objetivo final deste trabalho resultou num estudo integrado sobre a estrutura/propriedades dos complexos sintetizados ao nível de três parâmetros: tamanho da cadeia alifática; emissão induzida por agregação (que se percebeu ser a forma como a fotoluminescência é aumentada nestes compostos) e a natureza da transição/interação envolvente.

1.7. Estratégia adotada

De acordo com a literatura, nos derivados de cumarina grande parte da desativação do estado singuleto excitado ocorre a partir do mecanismo de conversão interna, processo não radiativo que domina a desativação das cumarinas. Tal como mencionado anteriormente, com base na síntese de novos complexos de ouro(I), pretende-se obter moléculas estáveis de modo a aumentar as propriedades luminescentes, relativamente ao seu cromóforo original (cumarina), diminuindo o canal de desativação não radiativo ($S_1 \rightarrow S_0$, conversão interna IC). Desta forma, qualquer fração que possa ser “desviada” para a fosforescência constitui um ganho na estratégia definida. Para tal, é necessário sintetizar complexos nos quais o processo de conversão interna diminui à custa do aumento do processo de conversão intersistemas, $S_1 \rightarrow T_1$, induzido pelo acoplamento spin-orbital⁶⁷ por efeito do átomo pesado de ouro, aumentando assim a formação do estado tripleto com posterior aumento da emissão de fosforescência.

Neste sentido, propusemo-nos a desenhar e sintetizar novos complexos de Au(I) com a incorporação de espaçadores de difosfinas com o principal objetivo de estudar: a eventual supressão do domínio do cromóforo (de desativação por IC); a possibilidade de estes compostos exibirem AIE, RTP e TADF; atribuir o carácter das transições envolventes; a possibilidade de estabelecer interações do tipo Au(I)···Au(I) e se tal interação amplifica o efeito aurofílico na eficiência de emissão de luz. De seguida são descrito, resumidamente, os principais tópicos mencionados nos diversos capítulos constituintes da presente dissertação.

No Capítulo I apresenta-se uma introdução teórica e revisão selecionada da literatura subjacente aos diferentes tópicos estudados sobre noções de química supramolecular, propriedades e aplicações dos complexos organometálicos, em particular, os complexos derivados de Au(I). São ainda explorados os princípios subjacentes ao fenómeno de emissão induzida por agregação (AIE), à fotofísica molecular e química computacional, e que serve de fundamento teórico aos subsequentes capítulos de discussão e interpretação de dados experimentais.

No Capítulo II são discutidos os métodos de síntese e procedimentos experimentais necessários para a caracterização estrutural dos três novos complexos binucleares derivados de

Au(I) recorrendo a metodologias sintéticas descritas na literatura. No terceiro capítulo, mostra-se como o estudo da absorção e emissão de fluorescência, nas misturas binárias acetonitrilo:água, se revelou importante para a compreensão dos sistemas em estudo. A obtenção dos decaimentos de fluorescência permitiu atribuir um tempo de vida curto e um tempo de vida longo (monómero e agregado, respetivamente). A técnica de DLS foi extremamente importante dado que permitiu corroborar a formação de agregados nas misturas binárias consideradas através da determinação do seu tamanho hidrodinâmico. Os processos radiativos (k_F) e não radiativos (k_{NR}), em solventes orgânicos, são discutidos a partir da determinação dos parâmetros que os definem, ϕ_F e τ_F .

No quarto capítulo, recorreu-se ao auxílio de cálculos teóricos ao nível DFT e TD-DFT de orbitais moleculares que permitiu compreender o comportamento observado experimentalmente para os complexos binucleares derivados de Au(I). Este estudo possibilitou uma interpretação e racionalização dos espetros eletrónicos (absorção) com base nos resultados experimentais e, conseqüentemente, a atribuição do carácter das transições envolvidas.

Convém ainda advertir que apenas no capítulo V são reportados os procedimentos experimentais pormenorizados envolvidos na síntese e caracterização estrutural dos compostos descritos na presente dissertação, bem como os respetivos procedimentos e técnicas necessárias para efetuar os estudos fotofísicos e a metodologia computacional adotada.

Por último, no Capítulo VI, encontram-se anexadas figuras e tabelas complementares para a compreensão dos resultados apresentados, nomeadamente, curvas de DLS, tempos de vida de fluorescência nas misturas binárias, cálculos teóricos, etc.

Bibliografía

1. <https://www.apren.pt/contents/documents/apren-2050-pt.pdf>.
2. Cram, D. J., The design of molecular hosts, guests, and their complexes (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, 27 (8), 1009-1020.
3. Steed, J. W.; Atwood, J. L., *Supramolecular chemistry*. John Wiley & Sons: 2013.
4. Steed, J. W.; Turner, D. R.; Wallace, K., *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*. John Wiley & Sons: 2007.
5. Lehn, J. M., Supramolecular polymer chemistry—scope and perspectives. *Polymer international* **2002**, 51 (10), 825-839.
6. Meggers, E., Targeting proteins with metal complexes. *Chemical communications* **2009**, (9), 1001-1010.
7. Au, V. K.-M.; Tsang, D. P.-K.; Wong, K. M.-C.; Chan, M.-Y.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W., Functionalized bis-cyclometalated alkynylgold (III) complexes: synthesis, characterization, electrochemistry, photophysics, photochemistry, and electroluminescence studies. *Inorganic chemistry* **2013**, 52 (21), 12713-12725.
8. Yam, V. W.-W.; Cheng, E. C.-C., Highlights on the recent advances in gold chemistry—a photophysical perspective. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37 (9), 1806-1813.
9. Rodríguez, L.; Ferrer, M.; Crehuet, R.; Anglada, J.; Lima, J. o. C., Correlation between photophysical parameters and gold–gold distances in gold (I)(4-Pyridyl) ethynyl complexes. *Inorganic Chemistry* **2012**, 51 (14), 7636-7641.
10. Blanco, M. C.; Camara, J.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Lopez-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E.; Villacampa, M. D., Luminescent homo-and heteropolynuclear gold complexes stabilized by a unique acetylide fragment. *Organometallics* **2012**, 31 (7), 2597-2605.
11. Moro, A. J.; Avó, J.; Malfois, M.; Zaccaria, F.; Guerra, C. F.; Caparrós, F. J.; Rodríguez, L.; Lima, J. C., Aggregation induced emission of a new naphthyridine-ethynyl–gold (I) complex as a potential tool for sensing guanosine nucleotides in aqueous media. *Dalton Transactions* **2020**, 49 (1), 171-178.
12. Tubaro, C.; Baron, M.; Costante, M.; Basato, M.; Biffis, A.; Gennaro, A.; Isse, A. A.; Graiff, C.; Accorsi, G., Dinuclear gold (I) complexes with propylene bridged N-heterocyclic dicarbene ligands: synthesis, structures, and trends in reactivities and properties. *Dalton Transactions* **2013**, 42 (30), 10952-10963.

13. Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D., Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole. *Chemical communications* **2001**, (18), 1740-1741.
14. Luo, Z.; Yuan, X.; Yu, Y.; Zhang, Q.; Leong, D. T.; Lee, J. Y.; Xie, J., From aggregation-induced emission of Au (I)-thiolate complexes to ultrabright Au (0)@ Au (I)-thiolate core-shell nanoclusters. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (40), 16662-16670.
15. Wu, Z.; Yao, Q.; Chai, O. J. H.; Ding, N.; Xu, W.; Zang, S.; Xie, J., Unraveling the Impact of Gold (I)-Thiolate Motifs on the Aggregation-Induced Emission of Gold Nanoclusters. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *29* (25), 9934-9939.
16. Gavara, R.; Llorca, J.; Lima, J. C.; Rodríguez, L., A luminescent hydrogel based on a new Au (I) complex. *Chemical communications* **2013**, *49* (1), 72-74.
17. Steiner, T., The hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (1), 48-76.
18. Schmidbaur, H., The aurophilicity phenomenon: a decade of experimental findings, theoretical concepts and emerging applications. *Gold Bulletin* **2000**, *33* (1), 3-10.
19. Vogler, A.; Kunkely, H., Photoreactivity of gold complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *219-221*, 489-507.
20. López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Rodríguez-Castillo, M.; Soldevilla, I., Versatile coordinative abilities of perhalophenyl-gold (I) fragments to xantphos: Influence on the emissive properties. *Journal of Organometallic Chemistry* **2020**, 121198.
21. Hobbollahi, E.; List, M.; Redhammer, G.; Zabel, M.; Monkowius, U., Structural and photophysical characterization of gold (I) complexes bearing naphthyl chromophores. *Inorganic Chemistry Communications* **2016**, *65*, 24-27.
22. Pinto, A.; Svahn, N.; Lima, J. C.; Rodríguez, L., Aggregation induced emission of gold (I) complexes in water or water mixtures. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (34), 11125-11139.
23. Kathewad, N.; Kumar, N.; Dasgupta, R.; Ghosh, M.; Pal, S.; Khan, S., The syntheses and photophysical properties of PNP-based Au(I) complexes with strong intramolecular Au...Au interactions. *Dalton Transactions* **2019**, *48* (21), 7274-7280.
24. Pyykkö, P., Strong closed-shell interactions in inorganic chemistry. *Chemical reviews* **1997**, *97* (3), 597-636.
25. Pyykkö, P., Theoretical chemistry of gold. II. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358* (14), 4113-4130.
26. Sculfort, S.; Braunstein, P., Intramolecular d10-d10 interactions in heterometallic clusters of the transition metals. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (5), 2741-2760.

27. Schmidbaur, H.; Schier, A., Auophilic interactions as a subject of current research: an update. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (1), 370-412.
28. Schmidbaur, H.; Schier, A., A briefing on auophilicity. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (9), 1931-1951.
29. Nesmeyanov, A.; Perevalova, E.; Struchkov, Y. T.; Antipin, M. Y.; Grandberg, K.; Dyadhenko, V., Tris (triphenylphosphinegold) oxonium salts. *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *201* (1), 343-349.
30. Deák, A.; Megyes, T.; Tárkányi, G.; Király, P.; Biczók, L.; Pálincás, G.; Stang, P. J., Synthesis and Solution-and Solid-State Characterization of Gold (I) Rings with Short Au \cdots Au Interactions. Spontaneous Resolution of a Gold (I) Complex. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (39), 12668-12670.
31. Bondi, A., van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68* (3), 441-451.
32. Poethig, A.; Strassner, T., Triazinone-Bridged Neutral Dinuclear Gold (I)-NHC Complex. *Organometallics* **2012**, *31* (8), 3431-3434.
33. Bardají, M.; Laguna, A.; Orera, V. M.; Villacampa, M. D., Synthesis, structural characterization, and luminescence studies of gold (I) and gold (III) complexes with a triphosphine ligand. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37* (20), 5125-5130.
34. Lima, J. C.; Rodríguez, L., Supramolecular gold metallogeleators: the key role of metallophilic interactions. *Inorganics* **2015**, *3* (1), 1-18.
35. Pandey, M. K.; Kunchur, H. S.; Mondal, D.; Radhakrishna, L.; Kote, B. S.; Balakrishna, M. S., Rare Au \cdots H Interactions in Gold (I) Complexes of Bulky Phosphines Derived from 2, 6-Dibenzhydryl-4-methylphenyl Core. *Inorganic Chemistry* **2020**, *59* (6), 3642-3658.
36. Armaroli, N.; Accorsi, G.; Cardinali, F.; Listorti, A., Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Copper. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, Springer: **2007**; 69-115.
37. Pujadas, M.; Rodríguez, L., Luminescent phosphine gold (I) alkynyl complexes. Highlights from 2010 to 2018. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *408*, 213179.
38. Balzani, V.; Moggi, L., Photochemistry of coordination compounds: a glance at past, present, and future. *Coordination Chemistry Reviews* **1990**, *97*, 313-326.
39. Yam, V. W.-W.; Au, V. K.-M.; Leung, S. Y.-L., Light-emitting self-assembled materials based on d8 and d10 transition metal complexes. *Chemical reviews* **2015**, *115* (15), 7589-7728.
40. Plotnikov, V. G., Theoretical foundations of the classification of molecules by luminescence spectra. *Russian Chemical Reviews* **1980**, *49* (2), 172.

41. Tiekink, E. R.; Kang, J.-G., Luminescence properties of phosphinegold (I) halides and thiolates. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253* (11-12), 1627-1648.
42. Seixas de Melo, J. S.; Fernandes, P., Spectroscopy and photophysics of 4-and 7-hydroxycoumarins and their thione analogs. *Journal of Molecular Structure* **2001**, *565*, 69-78.
43. Yan, L.; Li, R.; Shen, W.; Qi, Z., Multiple-color AIE coumarin-based Schiff bases and potential application in yellow OLEDs. *Journal of Luminescence* **2018**, *194*, 151-155.
44. Arcau, J.; Andermark, V.; Aguiló, E.; Gandioso, A.; Moro, A.; Cetina, M.; Lima, J. C.; Rissanen, K.; Ott, I.; Rodríguez, L., Luminescent alkynyl-gold (I) coumarin derivatives and their biological activity. *Dalton Transactions* **2014**, *43* (11), 4426-4436.
45. M. C. Blanco, J. C. m., V. Fernandez-Moreira, A. Laguna; and M. C. Gimeno, G. I., Phosphanes, and Alkynyls: The Perfect Allies in the Search for Luminescent Compounds; *Eur. J. Inorg. Chem.***2018**, 2762–2767.
46. Pacchioni, G.; Bagus, P. S., Metal-phosphine bonding revisited.. sigma-Basicity,. pi-acidity, and the role of phosphorus d orbitals in zerovalent metal-phosphine complexes. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31* (21), 4391-4398.
47. Giestas, L.; Gavara, R.; Aguiló, E.; Svahn, N.; Lima, J. C.; Rodríguez, L., Modulation of supramolecular gold (I) aggregates by anion's interaction. *Supramolecular Chemistry* **2018**, *30* (4), 278-285.
48. Aguilo, E.; Moro, A. J.; Outis, M.; Pina, J.; Sarmiento, D.; Seixas de Melo, J. S.; Rodríguez, L.; Lima, J. o. C., Deactivation routes in gold (I) polypyridyl complexes: internal conversion vs fast intersystem crossing. *Inorganic chemistry* **2018**, *57* (21), 13423-13430.
49. Lima, J. C.; Rodríguez, L., Highlights on gold TADF complexes. *Inorganics* **2019**, *7* (10), 124.
50. Hong, Y.; Lam, J. W.; Tang, B. Z., Aggregation-induced emission. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (11), 5361-5388.
51. Mei, J.; Leung, N. L.; Kwok, R. T.; Lam, J. W.; Tang, B. Z., Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar! *Chemical reviews* **2015**, *115* (21), 11718-11940.
52. Tonge, C. M.; Paisley, N. R.; Polgar, A. M.; Lix, K.; Algar, W. R.; Hudson, Z. M., Color-Tunable Thermally Activated Delayed Fluorescence in Oxadiazole-Based Acrylic Copolymers: Photophysical Properties and Applications in Ratiometric Oxygen Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (5), 6525-6535.
53. Bagchi, B., How fast is ultrafast chemistry? *Current Science* **1995**, *69* (2), 129-140.
54. Einstein, A., *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. Courier Corporation: **1956**.

55. Stokes, G. G., XXX. On the change of refrangibility of light. *Philosophical transactions of the Royal Society of London* **1852**, (142), 463-562.
56. Kasha, M., 50 YEARS OF THE JABLONSKI DIAGRAM. *Acta Physica Polonica A* **1987**, 71 (5), 661-670.
57. Jabłoński, A., Über den mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. *Zeitschrift für Physik* **1935**, 94 (1-2), 38-46.
58. Cheng, G.-J.; Zhang, X.; Chung, L. W.; Xu, L.; Wu, Y.-D., Computational organic chemistry: bridging theory and experiment in establishing the mechanisms of chemical reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137 (5), 1706-1725.
59. Jensen, F., *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons: **2017**.
60. Hehre, W. J., *A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations*. Wavefunction Irvine, CA: **2003**; Vol. 2.
61. Barrow, G. M. *I. t. M. S.*, McGraw-Hill Book Company, Inc. & Kogakusha Company, Ltd., **1962**.
62. McQuarrie, D. A. Q. C. U. S. B., Mill Valley, California, **1983**.
63. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous electron gas. *Physical review* **1964**, 136 (3B), B864.
64. Kohn, W.; Sham, L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review* **1965**, 140 (4A), A1133.
65. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters* **1996**, 77 (18), 3865.
66. Guest, M. F.; Kendrick, J.; Van Lenthe, J.; Schoeffel, K.; Sherwood, P., GAMESS-UK User's Guide and Reference Manual. *Computing for Science Ltd., Daresbury Laboratory, Warrington, England* **1993**.
67. Becker, R. S.; Becker, R. S., *Theory and interpretation of fluorescence and phosphorescence*. Wiley Interscience New York: **1969**; Vol. 85.

Capítulo II

Síntese e Caracterização Estrutural de Complexos Binucleares derivados de Au(I)

Quais as metodologias sintéticas adotadas? Quais as técnicas de caracterização consideradas? Quais os produtos obtidos com sucesso?

Capítulo II

2. Síntese e Caracterização Estrutural de Complexos Binucleares derivados de Au(I)

Foi efetuada a síntese e caracterização detalhada de três novos complexos binucleares derivados de Au(I) considerando como cromóforo a 4-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)-1-benzopiran-2-ona (**1**, PC74) coordenado a um centro metálico (ouro) e a incorporação de espaçadores do tipo *bis*(difenílfosfinas). É importante ressaltar que os compostos sintetizados apresentam a peculiaridade de terem coordenadas diferentes *bis*(difenílfosfinas) - $\text{PPh}_2\text{-PPh}_2$. As modificações estruturais entre as difosfinas relacionam-se com o comprimento da cadeia alifática (**2a**: CH_2 ; **2b**: $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$) e a presença do efeito da rigidez, através da inserção de uma ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ (**2c**), que se revelaram extremamente importantes no estudo espectral e fotofísico, na tipologia das interações envolvidas, bem como, nos cálculos teóricos efetuados. A **Figura 2.1** demonstra sistematicamente a estrutura dos complexos binucleares derivados de Au(I) sintetizados. Para racionalização e simplificação da análise dos resultados obtidos foram atribuídos os seguintes acrônimos e numeração para os compostos em estudo, **1**:PC74; **2a**: $[\text{Au}_2(\text{PC74})_2\text{DPPM}]$; **2b**: $[\text{Au}_2(\text{PC74})_2\text{DPPP}]$; **2c**: $[\text{Au}_2(\text{PC74})_2\text{DPPA}]$.

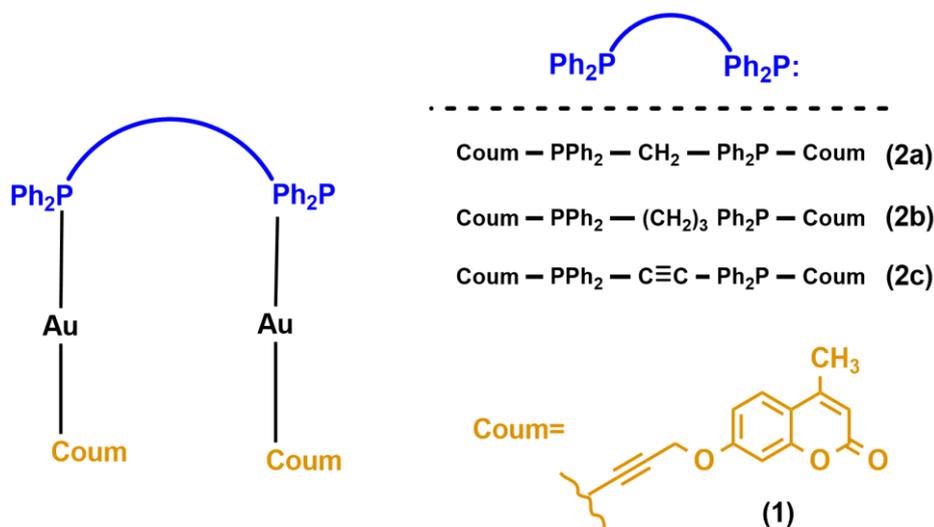
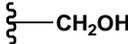
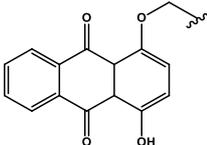
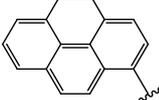
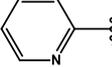
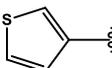


Figura 2.1 Sistematização da estrutura genérica dos complexos binucleares de Au(I) sintetizados, **2a-c**.

2.1. Síntese e modelação de precursores dos complexos de Au(I)

Os complexos alquínil-Au(I)-fosfina ($R_1-C\equiv C-Au-PR_3$) podem ser sintetizados a partir de vários precursores (R_1) como, por exemplo, grupos alifáticos (**Tabela 2.1**, entrada 1 e 2), grupos aromáticos (**Tabela 2.1**, entrada 3 e 4), heterocíclicos (**Tabela 2.1**, entrada 5 e 6) entre outros.¹

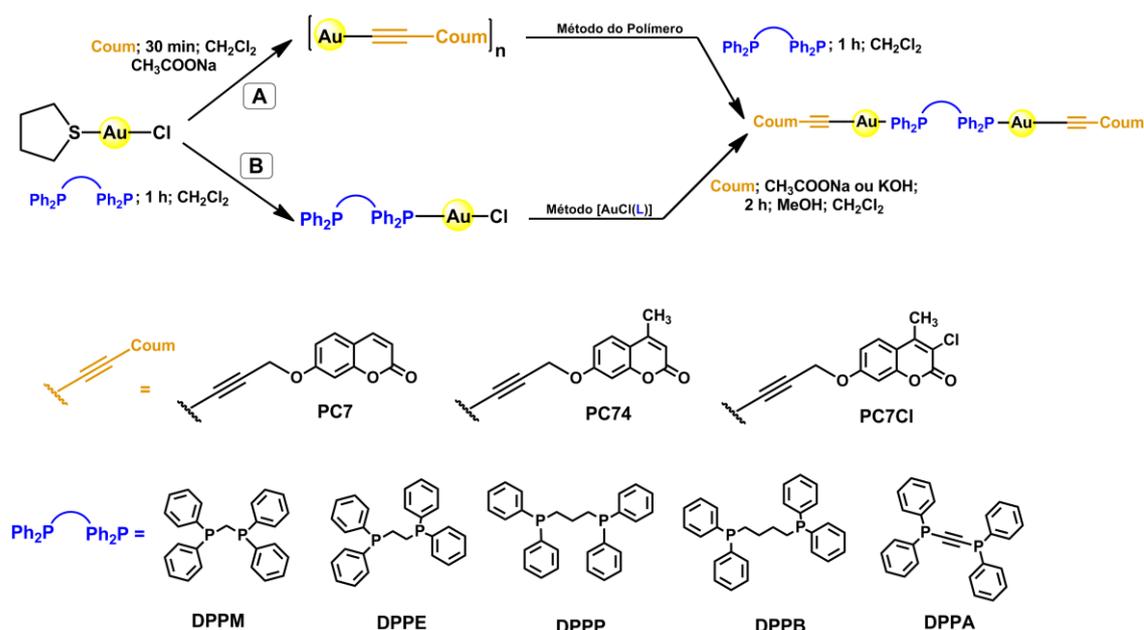
Tabela 2.1 Exemplos de alguns grupos precursores na síntese de complexos derivados de Au(I) reportados na literatura.¹

Entrada	R_1
1	
2	
3	
4	
5	
6	

De todos os grupos de precursores mencionados anteriormente destacam-se no grupo dos aromáticos, as hidroxicumarinas. A escolha desta classe de compostos como ligando orgânico (cromóforo) nas sínteses efetuadas prende-se pela sua capacidade em formar complexos derivados de Au(I) com diferentes geometrias e pela sua enorme variedade de substituintes que podem ser considerados. A nível sintético existe uma considerável facilidade em modelar estruturalmente estes compostos, abrindo-se a possibilidade para a introdução de grupos com diferentes substituintes e em diferentes posições.

2.2. Metodologia Sintética

No **Esquema 2.1**, encontram-se representadas as duas vias sintéticas adotadas para a obtenção dos complexos derivados de Au(I) pretendidos. A via **A**, também designada por Método do Polímero, consiste na incorporação do ligando orgânico (coordenação do alquínil) ao centro metálico Au(I) de modo a obter a estrutura polimérica $[Au(C\equiv C_nH_nO_n)]_n$. Num segundo passo reacional, dá-se a complexação da fosfina com o polímero obtido na etapa anterior. Numa via alternativa (**B**), inicialmente ocorre a coordenação da fosfina com o centro metálico Au(I) e, posteriormente, a incorporação do ligando orgânico.



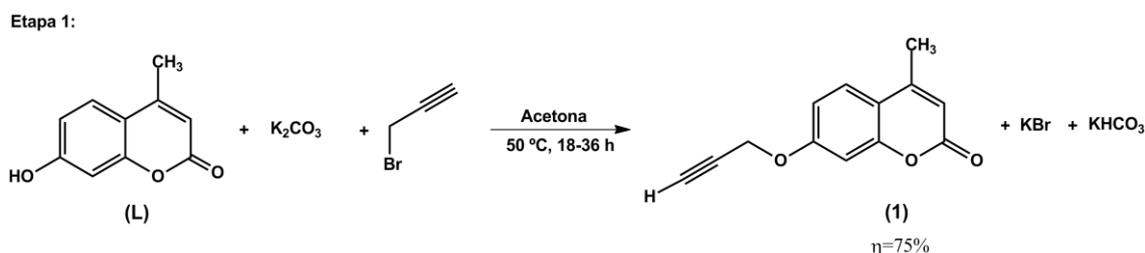
Relativamente às tentativas de síntese com base na via sintética **A**, conclui-se que para ambos os cromóforos PC7 (cumarina não substituída) e PC7Cl (cumarina substituída na posição 3 (Cl) e 4, grupo metil) observa-se a formação de nanopartículas o que se traduz na obtenção de um baixo rendimento e a não purificação completa dos produtos. No que diz respeito ao método **B**, no caso do cromóforo PC7 e as diferentes difosfinas, ocorre novamente a formação de nanopartículas; no caso do cromóforo PC7Cl coordenado com as diversas difosfinas e de acordo com os resultados das diferentes técnicas de caracterização verifica-se que é necessária uma otimização das condições experimentais das duas metodologias sintéticas. Obtiveram-se com sucesso, três novos complexos de Au(I) através da via sintética **A** considerando o mesmo cromóforo, PC74 (cumarina substituída na posição 4 com um grupo metil) com as difosfinas: DPPM (1,1-*bis*(difenilfosfino)metano), DPPP (1,3-*bis*(difenilfosfino)propano) e DPPA (*bis*(difenilfosfino)acetileno).

2.3. Síntese e Caracterização de Complexos binucleares de Au(I):[PPh₂-PPh₂-Au₂-Cumarina₂]

Tendo em consideração a estratégia adotada obtida com sucesso, primeiramente, foi necessário proceder à síntese da 4-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)-1-benzopiran-2-ona (**1**). A propiniloxicumarina foi obtida a partir da hidroxycumarina comercial (**L**, 7H4MC) substituída na posição 4 com o grupo metil e na posição 7 com o grupo hidroxilo, seguindo o método adotado pelo grupo de investigação da Laura Rodríguez e colaboradores.^{2,3,4,5,6}

2.3.1. Síntese da propiniloxicumarina (1): 4-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)-1-benzopiran-2-ona

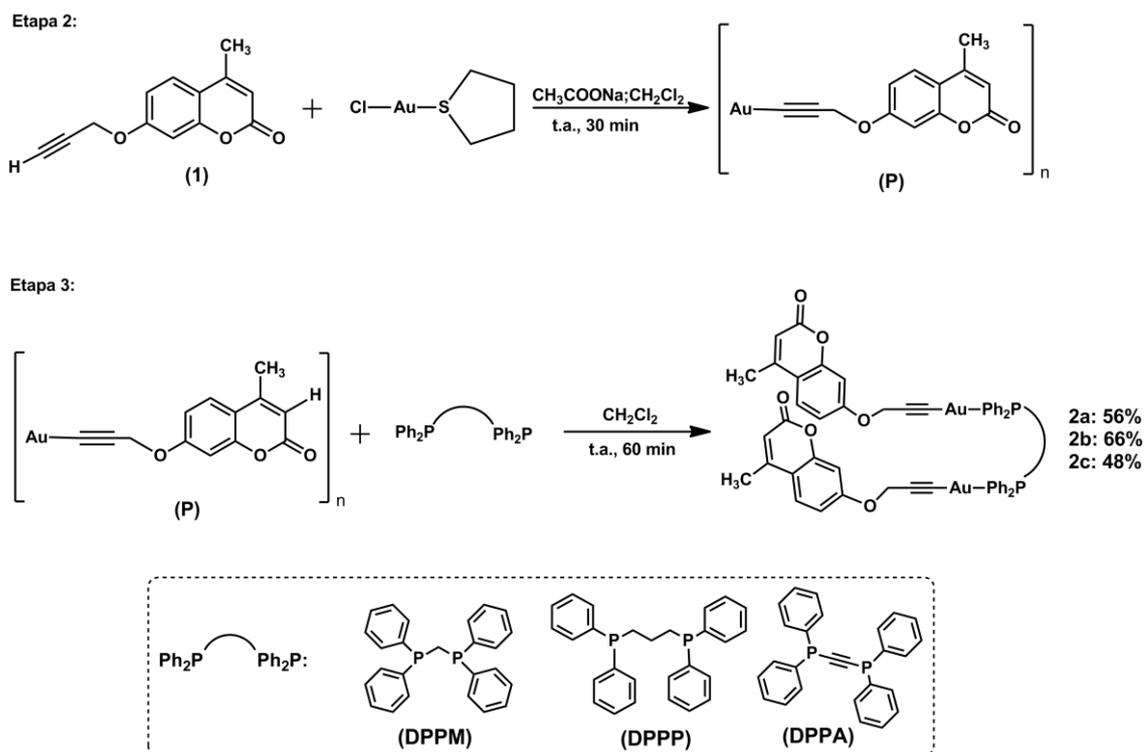
A 7-hidroxi-4-metilcumarina de origem comercial (**L**) foi feita reagir com brometo de propargil em acetona a 50 °C na presença de carbonato de potássio (K₂CO₃). A 4-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)-1-benzopiran-2-ona (**1**) correspondente foi obtida com alto rendimento (ca. 75%) após 18-36 h de agitação sob refluxo, seguida de purificação por cromatografia em coluna. A estrutura do composto foi confirmada por espectroscopia de IV e RMN de próton, secção 5.2.1, Capítulo V. A via sintética encontra-se sumarizada no **Esquema 2.2**.



Esquema 2. 2

2.3.2. Síntese dos complexos binucleares derivados de Au(I): 2a-c

Seguidamente, foi sintetizado o polímero (**P**) através da reação da propiniloxicumarina (**1**), anteriormente obtida, com AuCl(tht) na presença da base acetato de sódio (responsável pela desprotonação do próton terminal **1**), durante 30 minutos à temperatura ambiente.⁴ A síntese do polímero precursor designado por **P** no **Esquema 2.3**, [Au(C≡C₁₂H₉O₃)]_n, essencial para as demais sínteses foi efetuada várias vezes obtendo-se sempre um rendimento >70%. Por último, fez-se reagir numa proporção 2:1 de polímero:difosfina (DPPM, DPPP e DPPA) em diclorometano, à temperatura ambiente. O par de elétrons livre dos átomos de fósforo possibilitou a coordenação com os dois átomos de ouro do derivado polimérico (**P**) permitindo assim o isolamento dos produtos pretendidos, Etapa 3. Obtiveram-se com sucesso três novos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, com rendimentos na ordem dos 50-70%. As etapas das sínteses efetuadas encontram-se representadas no **Esquema 2.3**.



Esquema 2.3

Na sua constituição o $\text{AuCl}(\text{tht})$ contém a coordenação Au-S que é estável. Por sua vez, o tetrahidrotiofeno (tht) é um gás, que pelo aumento de entropia favorece a descoordenação enquanto houver outro átomo que também apresente boa coordenação com o ouro (Au), como é o exemplo do fósforo. Nestas sínteses, em particular, no caso da coordenação por alquínil é a formação e precipitação do polímero que favorece a síntese e, conseqüentemente, a formação dos produtos pretendidos.

Tal como referido no Capítulo I, na química de coordenação os metais são considerados ácidos de Lewis, capazes de receber pares de elétrons. Os ligandos, por sua vez, são considerados bases de Lewis, capazes de doar pares de elétrons para formar ligações covalentes coordenadas. O derivado polimérico (**P**), reagente de partida nas demais sínteses, dissolve-se ao reagir na presença de ligandos doadores. Neste caso, em particular, os ligandos doadores são as *bis*(difenilfosfinas) que ao doarem os pares de elétrons livre dos átomos de fósforo permitem a formação de uma ligação coordenada Au-P . Deste modo, é possível obter espécies monoméricas e, conseqüentemente, os compostos pretendidos. Os três novos complexos binucleares derivados de Au(I) , **2a-c**, foram obtidos através da mesma metodologia de síntese, apenas alterando a *bis*(difenilfosfina) de interesse, conforme ilustrado no **Esquema 2.3**. Os rendimentos obtidos foram na ordem dos 50-70% (ver Secção 5.2, Capítulo V).

É de salientar que todas as reações e manipulações foram realizadas sob atmosfera inerte de N₂ de alta pureza usando técnicas padrão em *schlenks*. Esta última consideração torna-se imperativa, uma vez que, estes compostos são sensíveis e instáveis ao ar, pois reagem com a água e o oxigénio.

2.4. Técnicas de caracterização: medições físicas

De modo a comprovar se as sínteses foram bem sucedidas, os novos compostos foram submetidos a várias técnicas de caracterização, nomeadamente, espectroscopia vibracional de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de protão e de fósforo (RMN ¹H e ³¹P, respetivamente) e espetrometria de massa de ionização por *electrospray* de modo positivo [ESI-MS(+)], de forma a se obterem as estruturas moleculares e respetivas purezas dos mesmos. Uma discussão detalhada da caracterização dos compostos **2a-c**, através das técnicas referidas é de seguida descrita.

2.4.1. Espectroscopia vibracional de infravermelho (IV)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma ferramenta de grande importância e utilidade no auxílio da elucidação de estruturas de diversas classes de compostos de coordenação, por facilitar a identificação de determinados grupos funcionais pertencentes a uma molécula e o modo de coordenação dos ligandos. O método baseia-se na absorção da radiação infravermelha que é convertida em energia de vibração molecular. Esta técnica permite identificar transições entre níveis vibracionais das moléculas quando são irradiadas.

A análise dos espectros na região do infravermelho dos produtos obtidos foi realizada na região espectral entre 4000-400 cm⁻¹ com o auxílio de um espectrofotómetro. Os espectros vibracionais no IV dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, são bastante semelhantes entre si, o que se deve ao facto de todos os compostos conterem o mesmo cromóforo (e dois átomos de ouro) e apenas diferir na difosfina (extensão da cadeia alifática (CH₂)_n ou a presença de C≡C). A título de exemplo, a **Figura 2.3** apresenta os espectros vibracionais no IV do ligando orgânico livre (**1**), do polímero sintetizado (**P**), na etapa 2 (Esquema 2.3) e do composto **2c**.

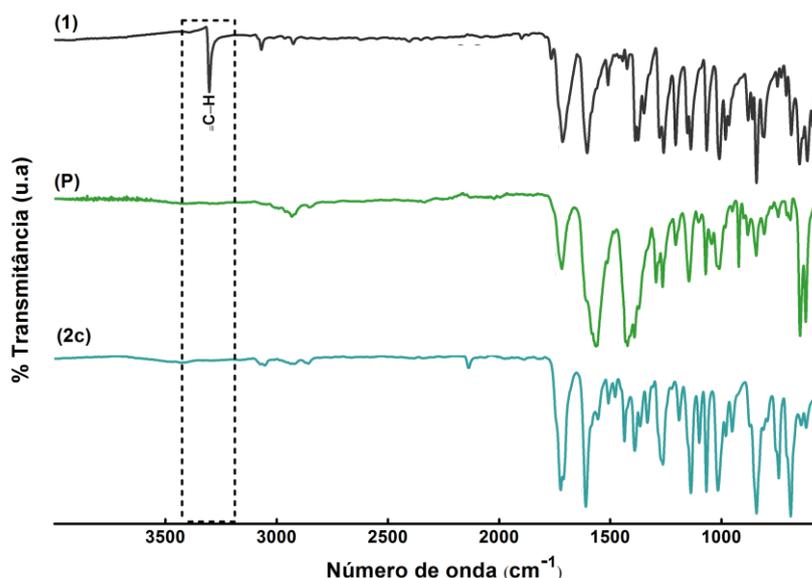


Figura 2.2 Comparação dos espectros de IV do ligando orgânico livre (1), do polímero (P) e do composto 2c.

A análise dos espectros de absorção na região do IV do ligando orgânico (1), do polímero (P) e dos compostos **2a-c** permitiram obter informações relevantes a respeito da coordenação do ligando orgânico (alquínil) ao centro metálico, através dos deslocamentos das vibrações características de todos os produtos. Os espectros de infravermelho mostram evidência adicional da formação bem-sucedida dos produtos devido ao desaparecimento do sinal a 3302 cm^{-1} . A ausência deste sinal nos produtos finais (e no polímero) está relacionada com a abstração do próton terminal ($\equiv\text{C-H}$) que é uma indicação do sucesso da coordenação do ligando orgânico ao átomo de ouro (**Figura 2.3**, linha a tracejado). Com a complexação do polímero ao ligando fosfínico é esperado que ocorra um deslocamento da banda de $\nu(\text{C=O})$ do ligando orgânico para região de menor energia. Nos espectros de IV dos produtos obtidos, essa banda encontra-se deslocada para a região a 1709 cm^{-1} , 1704 cm^{-1} e 1710 cm^{-1} (respectivamente para compostos **2a**, **2b** e **2c**). Através da análise da **Figura 2.2**, verifica-se que um grande número de bandas é proveniente do ligando orgânico (1), tal como seria de esperar, dado que o produto pretendido contém duas unidades do mesmo ligando. Estes resultados são uma indicação do sucesso da formação dos novos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**.

Resumindo, as principais frequências vibracionais (representadas na forma de número de onda) das bandas na região do infravermelho e respectivas atribuições que são mais relevantes na avaliação do sucesso das sínteses efetuadas encontram-se indicadas na **Tabela 2.2**.

Tabela 2.2 Principais frequências vibracionais (cm^{-1}) e atribuições de bandas na região do infravermelho (IV) do ligando orgânico (**1**), do polímero precursor (**P**) e dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**.

Acrônimo	Modo Vibracional	Número de onda (cm^{-1})
1	$\nu(\equiv\text{C-H}); \nu(\text{C}\equiv\text{C}); \nu(\text{C}=\text{O})$	3302; 2022; 1714
P	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}); \nu(\text{C}=\text{O})$	2022; 1716
2a	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}); \nu(\text{C}=\text{O})$	2131; 1709
2b	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}); \nu(\text{C}=\text{O})$	2135; 1704
2c	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}); \nu(\text{C}=\text{O})$	2137; 1710

Estes resultados foram corroborados pelas técnicas de ressonância magnética nuclear de próton (^1H) e fósforo (^{31}P).

2.4.2. RMN de próton: ^1H

A análise do espectro de RMN ^1H permitiu realizar as atribuições dos sinais referentes aos prótons presentes na estrutura do ligando orgânico (**1**) e dos produtos obtidos (**2a-c**). As propostas de atribuição dos valores referentes aos desvios químicos, constantes de acoplamento e multiplicidade de spin referentes à caracterização dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, encontram-se descritas no Capítulo V, Secção 5.2. Com o intuito de explicar a estratégia aplicada apresenta-se, a título de exemplo, o espectro de RMN ^1H correspondente ao composto **2a**, em clorofórmio (CDCl_3). De modo a facilitar a interpretação da análise efetuada, encontra-se na **Figura 2.3** uma esquematização da nomenclatura utilizada para definir os diferentes tipos de prótons presentes no ligando orgânico (**1**), na difosfina livre (DPPM) e no produto obtido (**2a**).

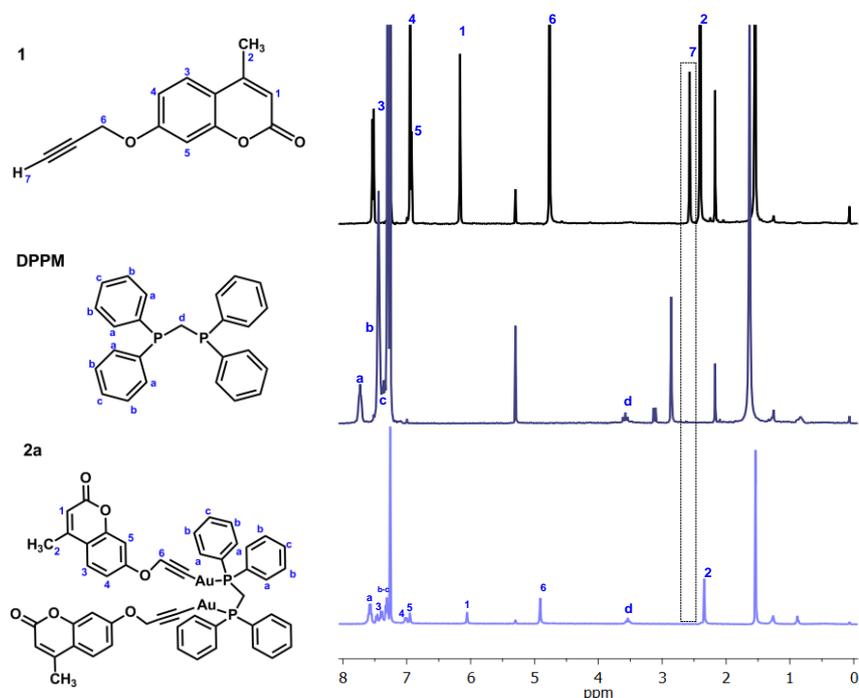


Figura 2.3 Espectro de RMN ^1H do ligando orgânico (**1**), difosfina livre (DPPM) e do composto **2a**.

Com base na análise do espectro de RMN de próton representado na **Figura 2.4**, destacam-se três informações, particularmente, relevantes que permitem comprovar o sucesso da síntese dos compostos pretendidos: i) desaparecimento no espectro do composto **2a** do sinal tripleto referente ao átomo de hidrogênio do composto **1** (em $\delta=2.57$ ppm). Esta alteração evidencia a ocorrência da desprotonação do próton terminal na posição 7; ii) os espectros apresentam similaridade significativa com o composto análogo (**1**), sendo que os sinais provenientes deste sofrem um ligeiro desvio para frequência de ressonância mais alta, uma consequência natural da coordenação com o átomo de ouro; iii) comparando as integrações dos sinais aromáticos da difosfina livre (DPPM) com a integração dos sinais provenientes do produto **2a**, observa-se uma proporção de 28 hidrogênios aromáticos para 14 hidrogênios alifáticos que corrobora com a presença de 1 DPPM bidentado e dois ligandos 4-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)-1-benzopirran-2-ona (**1**). No espectro do composto **2a** os sinais entre 7.56 e 7.30 ppm são relativos aos hidrogênios presentes nos anéis aromáticos da difosfina (DPPM), os mesmos são desblindados pelo grande campo anisotrópico gerado pelos elétrons do sistema π do anel aromático presentes nos anéis aromáticos do ligando orgânico (**1**). Além disso, os resultados espectroscópicos de RMN para este produto revelam a presença de um sinal tripleto a 3.54 ppm, estando em concordância com os hidrogênios presentes na 1,1-*bis*(difenilfosfina)metano, $(\text{CH}_2)_n$ ($n=1$).

Para todos os produtos, as análises dos espectros de RMN de próton (^1H) corroboram na elucidação das estruturas propostas dos compostos correspondentes, uma vez que, tanto a área quanto o número de sinais nos respectivos espectros de próton estão de acordo com o número de hidrogênios presentes nos compostos, indicando a pureza destes segundo esta técnica.

2.4.3. RMN de Fósforo: ^{31}P

Tal como referido anteriormente, procedeu-se à análise do espectro de RMN de fósforo (^{31}P) dos produtos obtidos. O fósforo de massa atômica (31) e número atômico ímpar (15) e de abundância natural 100% tem, tal como o ^1H , um momento magnético $I=1/2$. Por ser um núcleo dipolar origina sinais fortes e estreitos e ampla faixa de deslocamentos químicos. Esta técnica de ressonância magnética nuclear torna-se uma técnica vantajosa e indispensável na determinação estrutural de compostos diamagnéticos, quando se sintetizam compostos com ligandos fosfínicos.

As fosfinas livres e coordenadas devem apresentar desvios químicos diferentes tendo em consideração que a doação σ retira densidade eletrônica, sendo esperado um desvio para campo baixo. Por outro lado, a retrodoação- π do metal que blindava o núcleo do P deverá causar um desvio para campo alto. Ao coordenar com metais será de esperar um desvio contrabalançado que

dependerá das magnitudes destes efeitos de doação e retrodoação. O parâmetro quantificador é o desvio químico de coordenação e pode ser determinado de acordo com a seguinte fórmula,

$$\Delta\delta = \delta_P^{\text{Complexo}} - \delta_P^{\text{Ligando Livre}} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Este parâmetro permite comparar o desvio químico do RMN ^{31}P das difosfinas livres com o desvio químico dos produtos obtidos, de modo a verificar se ocorreu a coordenação completa das difosfinas ao centro metálico de ouro.

Ao contrário da técnica de RMN ^1H , na qual é válido fazer uma análise quantitativa dos espectros, na técnica de RMN ^{31}P o mesmo não é aceitável, uma vez que, a área integral dos sinais não é proporcional ao número de núcleos que se encontram no mesmo ambiente químico. Sendo assim, a análise dos espectros de fósforo neste trabalho é meramente qualitativa atendendo, essencialmente, ao número de sinais no espectro para confirmar a formação dos produtos bem como a sua pureza.

Na **Figura 2.5** encontra-se, a título de exemplo, o espectro de RMN de fósforo do produto **2a**. Inicialmente procedeu-se à caracterização da difenilfosfina livre (DPPM) de modo a comparar com o espectro de RMN ^{31}P do produto obtido. Esta comparação é essencial para evidenciar o sucesso da coordenação dos átomos de fósforo oriundos da difosfina livre com os átomos de ouro(I), provenientes do polímero. Com base na análise da **Figura 2.5**, observa-se a presença de apenas um sinal singlete correspondente aos dois átomos de fósforo, magneticamente equivalentes, presentes na fosfina bem como um deslocamento do desvio químico da difosfina livre (desvio químico negativo) comparativamente à difosfina coordenada (desvio químico positivo). Esta observação permite comprovar a coordenação bem sucedida da difosfina ao polímero (mais concretamente, a ambos os átomos de Au(I)) e, conseqüentemente, a obtenção do produto de interesse.

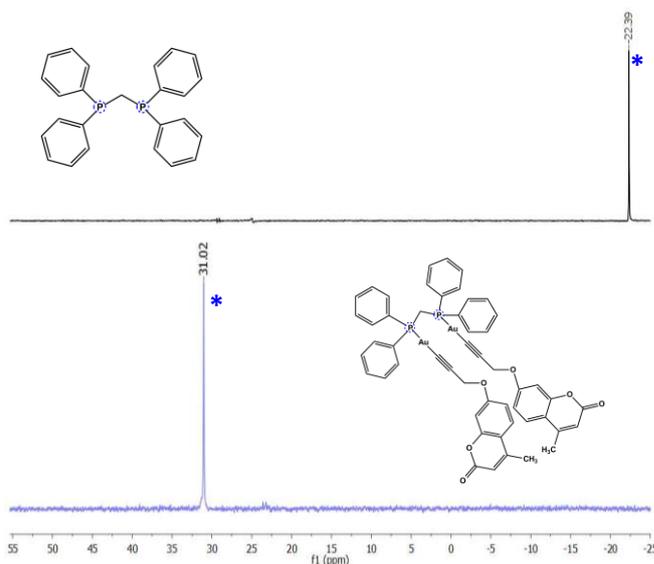


Figura 2.4 Espectro de RMN ^{31}P da difosfina livre (DPPM) e do composto **2a** em CDCl_3 .

Esta técnica permite assumir que a difosfina DPPM atua como ligando bidentado, *i.e.*, $\text{Coum-Au-PPh}_2\text{-PPh}_2\text{-Au-Coum}$, devido à presença de apenas um único sinal no produto final, o que demonstra que o fósforo está coordenado com o metal ouro. Este comportamento é observado em todos os compostos sintetizados e os valores dos deslocamentos químicos correspondentes à difosfina livre e ao produto obtido (ou seja, com a difosfina coordenada) encontram-se reportados na **Tabela 2.3**.

Tabela 2.3 Desvios químicos do RMN ^{31}P das difosfinas livres e difosfinas coordenadas.

Acrônimo	Difosfina	δ_P^{Livre} (ppm)	$\delta_P^{\text{Coordenada}}$ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm) ^a
2a	DPPM	-22.4	31.0	53.4
2b	DPPP	-17.4	34.3	51.7
2c	DPPA	-32.6	17.0	49.6

^aOs desvios químicos foram determinados através da equação 2.1

2.4.4. Espetrometria de massa

De modo a complementar a caracterização dos produtos obtidos, realizaram-se espectros de massa com a técnica de espectrometria de massa de ionização por *electrospray* de modo positivo [ESI-MS(+)]. A título de exemplo, a **Figura 2.6** apresenta o resultado obtido para o produto **2b**.

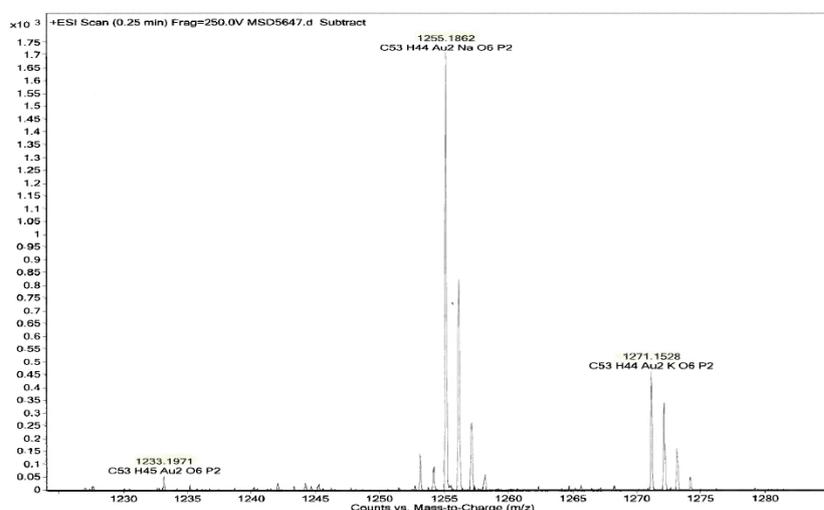


Figura 2.5 Representação do espectro de massa do composto **2b** e respetivas m/z de fragmentação.

A distribuição isotópica apresenta um pico de maior intensidade de 1255.1862 m/z correspondente à massa do ião molecular com um ião de sódio e alguns picos de menor intensidade referentes aos diferentes isótopos. Da análise do espectro da **Figura 2.5**, foi possível identificar outros picos correspondendo à massa do ião molecular (1233.1971 m/z); ao ião molecular com um ião de potássio (1271.1528 m/z) e ainda a m/z 2482.4192 (na presença de Na^+) e 2487.3756 (na presença de NH_4^+) a evidência da formação de dímeros.

Da análise dos espectros de massa adquiridos para os restantes produtos (**2a** e **2c**) observa-se a presença do ião molecular com um ião de sódio $[M+Na]^+$ e potássio $[M+K]^+$, descritos na secção experimental no Capítulo V. Deste modo, é possível concluir que estes resultados confirmam a composição inicialmente proposta relativamente aos produtos obtidos.

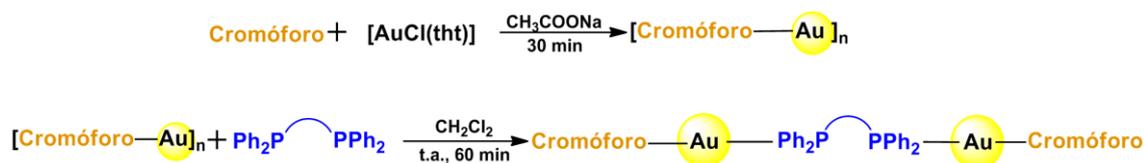
A análise individual de cada técnica corrobora com os valores reportados na literatura para sistemas alquinil-Au(I)-fosfina, o que confere veracidade aos resultados obtidos e a confirmação bem sucedida dos três novos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**.^{7,8,9,10}

As técnicas espectroscópicas como infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN), tipicamente fornecem dados estruturais satisfatórios relativamente a compostos orgânicos e inorgânicos. Estudar a natureza das ligações depende sensivelmente do conhecimento das distâncias e dos ângulos estabelecidos entre os átomos, cujas posições relativas na estrutura da molécula podem ser determinadas pela cristalografia de raios-X com precisão e pouca ambiguidade. Após diversas tentativas de obter monocristais para aplicação desta técnica de caracterização, no estado sólido, verificamos que estes compostos não formam cristais e, como tal, torna-se impraticável o recurso a cristalografia de raios-X. De forma alternativa os cálculos computacionais efetuados, para todos os compostos estudados, fornecem dados bastante relevantes acerca das distâncias e ângulos entre os átomos envolventes nas estruturas dos produtos obtidos. Estes dados serão discutidos no Capítulo IV.

Conclusão

Neste capítulo foram exploradas as estratégias de síntese adotadas na modelação dos complexos derivados de Au(I), tendo sido obtidos com sucesso três novos complexos binucleares derivados de Au(I), com rendimentos na ordem dos 50-70%. No seu *design* estrutural, estes contêm duas unidades de cromóforo (4-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)-1-benzopiran-2-ona), coordenadas a dois átomos de ouro (I) e a incorporação de espaçadores do tipo *bis*(difenilfosfina). De modo simplificado o **Esquema 2.4** resume a metodologia sintética adotada para a obtenção dos compostos pretendidos. Obteve-se uma caracterização completa dos mesmos com recurso a IV, RMN ^1H , RMN ^{31}P e [ESI-MS(+)].

Os espetros de RMN ^1H discutidos no presente capítulo permitiram, juntamente com os espetros de ^{31}P e de [ESI-MS(+)], confirmar a identidade estrutural dos compostos e verificar a ausência de impurezas de natureza orgânica e o sucesso da coordenação das respetivas fosfinas ao centro metálico.



Esquema 2. 4

Bibliografía

1. Pujadas, M.; Rodríguez, L., Luminescent phosphine gold (I) alkynyl complexes. Highlights from 2010 to 2018. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *408*, 213179.
2. Aguiló, E.; Moro, A. J.; Gavara, R.; Alfonso, I.; Pérez, Y.; Zaccaria, F.; Guerra, C. F.; Malfois, M.; Baucells, C.; Ferrer, M.; Lima, J. C.; Rodríguez, L., Reversible Self-Assembly of Water-Soluble Gold(I) Complexes. *Inorganic Chemistry* **2018**, *57* (3), 1017-1028.
3. Arcau, J.; Andermark, V.; Aguiló, E.; Gandioso, A.; Moro, A.; Cetina, M.; Lima, J. C.; Rissanen, K.; Ott, I.; Rodríguez, L., Luminescent alkynyl-gold(i) coumarin derivatives and their biological activity. *Dalton Transactions* **2014**, *43* (11), 4426-4436.
4. Ferrer, M.; Mounir, M.; Rodríguez, L.; Rossell, O.; Coco, S.; Gómez-Sal, P.; Martín, A., Effect of the organic fragment on the mesogenic properties of a series of organogold (I) isocyanide complexes. X-ray crystal structure of [Au (CCC5H4N)(CNC6H4O (O) CC6H4OC10H21)]. *Journal of organometallic chemistry* **2005**, *690* (9), 2200-2208.
5. Moro, A. J.; Rome, B.; Aguiló, E.; Arcau, J.; Puttreddy, R.; Rissanen, K.; Lima, J. C.; Rodríguez, L., A coumarin based gold(i)-alkynyl complex: a new class of supramolecular hydrogelators. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2015**, *13* (7), 2026-2033.
6. Gavara, R.; Aguiló, E.; Schur, J.; Llorca, J.; Ott, I.; Rodríguez, L., Study of the effect of the chromophore and nuclearity on the aggregation and potential biological activity of gold(I) alkynyl complexes. *Inorganica Chimica Acta* **2016**, *446*, 189-197.
7. Arcau, J.; Andermark, V.; Aguiló, E.; Gandioso, A.; Moro, A.; Cetina, M.; Lima, J. C.; Rissanen, K.; Ott, I.; Rodríguez, L., Luminescent alkynyl-gold (I) coumarin derivatives and their biological activity. *Dalton Transactions* **2014**, *43* (11), 4426-4436.
8. M. C. Blanco, J. C. m., V. Fernández-Moreira, A. Laguna; and M. C. Gimeno, G. I., Phosphanes, and Alkynyls: The; Perfect Allies in the Search for Luminescent Compounds; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2762–2767.
9. Caparrós, F. J.; Outis, M.; Jung, Y.; Choi, H.; Lima, J. C.; Rodríguez, L., Luminescent Tetranuclear Gold (I) Dibenzo [g, p] chrysene Derivatives: Effect of the Environment on Photophysical Properties. *Molecules* **2020**, *25* (4), 949.
10. Möller, A.; Bleckenwegner, P.; Monkowius, U.; Mohr, F., Gold (I) alkynyl complexes decorated with chromophores: Structural, photophysical and computational studies. *Journal of Organometallic Chemistry* **2016**, *813*, 1-6.

Capítulo III

Estudos fotofísicos e fotoquímicos de complexos binucleares derivados de Au(I)

De que forma (i) a incorporação de diferentes bis(difenilfosfinas) pode afetar as propriedades espectroscópicas e fotofísicas; (ii) em que medida a presença do átomo pesado pode influenciar os processos radiativos e não radiativos? (iii) serão capazes estes compostos de exibirem o fenômeno AIE? (iv) a possibilidade de existência de agregados pré-formados no estado fundamental?

Capítulo III

3. Estudos fotofísicos e fotoquímicos dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**

No capítulo anterior foi descrita a síntese de três novos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, com diferentes características estruturais, às quais se verá no decorrer deste capítulo, apresentam propriedades fotofísicas e fotoquímicas distintas. Como já foi discutido no capítulo introdutório, existem algumas propriedades importantes presentes nos complexos de Au(I), de que é exemplo o efeito do átomo pesado e, conseqüentemente, o aumento da população no estado tripleto induzido pelo acoplamento spin-orbital (SOC).

Ao longo deste capítulo serão discutidos os resultados que foram obtidos em duas vertentes de estudo. Numa primeira fase, foram exploradas as propriedades espectrais e fotofísicas dos compostos **2a-c** e respetivo ligando orgânico (**1**), no estado excitado singuleto e tripleto. Numa outra linha de investigação, procedeu-se ao estudo da possibilidade destes complexos binucleares derivados de Au(I) exibirem o efeito AIE, isto é, emissão induzida por agregação - um dos principais objetivos de estudo propostos no decorrer do presente projeto. Para ambos os estudos foi necessário recorrer a técnicas de absorção e de fluorescência em estado estacionário e dinâmico (picosegundos), que permitiram uma análise mais profunda dos fenómenos envolvidos de modo a caracterizar o mais completo o diagrama de *Jablonski-Pérrin* (**Figura 1.5**, Capítulo I).

A relação entre o suporte teórico e os parâmetros experimentais restringem-se àquilo que se mostra estritamente indispensável à compreensão e interpretação do trabalho realizado. Neste sentido é descrito, numa primeira parte do presente capítulo, um enquadramento teórico referente aos aspetos mais relevantes e fundamentais na utilização e tratamento dos dados experimentais que necessitam de tais noções e entendimentos.

3.1. Fundamentação Teórica

3.1.1. Espectroscopia de absorção eletrónica e fluorescência

Uma molécula no estado fundamental pode ser excitada com absorção de luz (fotão). A excitação ocorre quando se gera um fotão com determinada energia por uma fonte externa como um laser ou uma lâmpada incandescente, sendo absorvido pelo cromóforo. A energia transmitida pelo fotão vai ser usada para elevar um eletrão de um nível fundamental (S_0) para um nível excitado (S_n), isto se, a energia do fotão for igual à diferença entre o estado fundamental e o estado excitado dessa molécula (lei de *Planck*, $E=h\cdot\nu$). Este processo decorre numa escala temporal de fentossegundos (10^{-15} s).

No caso do espectrofotómetro de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis) a luz proveniente de uma lâmpada passa por um monocromador que faz o varrimento a um só comprimento de onda ou sobre uma gama de comprimentos de onda, como as realizadas neste trabalho. A luz monocromada passa depois pela célula de referência e pela amostra sendo posteriormente detetada pelo módulo do detetor.¹

A lei de *Beer-Lambert* descreve o efeito do processo de absorção, quando a luz passa por um material. Consoante as propriedades de um material verifica-se que nem toda a luz emitida pela fonte (lâmpada, laser, etc.) chega ao detetor. Do logaritmo entre a intensidade de radiação transmitida, I_0 , e a intensidade de radiação incidente, I , obtém-se o valor da absorção.

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

A lei de *Beer-Lambert* estabelece que:

$$A = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot c \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde c (mol L^{-1}) representa a concentração da amostra, l o comprimento do percurso ótico (cm) e ε (λ) o coeficiente de extinção molar, em $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

A emissão de fluorescência ocorre quando um fotão é emitido pelo fluoróforo fazendo-o retornar ao estado fundamental, S_0 . Como ocorre dissipação de energia do estado excitado, a energia desse fotão será menor e, portanto, com comprimento de onda maior, uma vez que:

$$E = h \cdot f \quad (\text{Eq. 3.3})$$

e

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde h é a constante de *Planck* (6.626×10^{-34} J.s), f a frequência (em s^{-1}) e c a velocidade da luz no vazio (2.99×10^8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

A diferença de energia está relacionada com o desvio de Stokes, que é a diferença entre o comprimento de onda máximo de emissão ($\lambda_{máx}^{em}$) em relação ao máximo de absorção ($\lambda_{máx}^{abs}$),

$$\Delta\lambda_{Stokes} = \lambda_{máx}^{em} - \lambda_{máx}^{abs} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Parte do estudo fotofísico incidiu na obtenção dos espectros de absorção, emissão e excitação de fluorescência dos compostos referidos no Capítulo II. Os espectros obtidos permitiram obter os dados espectrais, nomeadamente o máximo de absorção e de emissão, sendo usados também como meio de atestar a pureza dos compostos estudados. Se não existir uma grande alteração na geometria ou momento dipolar do estado excitado S_1 , relativamente ao estado fundamental S_0 , nem na reorientação do momento dipolar ou do espaçamento energético entre os níveis vibracionais (mais uma vez de S_0 em relação a S_1), é de prever que o espectro de absorção apresente uma forma simétrica relativamente ao espectro de emissão (relação objeto/imagem, num espelho, entre os espectros). Obviamente que os fatores que alteram esta relação de simetria se referem a modificações induzidas na molécula pela redistribuição eletrónica, também promovidas pelo solvente e pela temperatura.

3.1.2. Rendimento quântico de fluorescência (ϕ_F)

Uma molécula para poder emitir radiação pelo mecanismo de fluorescência é indispensável que possa absorver radiação. Nem todas as moléculas que absorvem radiação UV ou visível são fluorescentes e, é útil quantificar a extensão em que uma certa molécula fluoresce. Esta quantificação faz-se mediante o rendimento quântico de fluorescência, ϕ_F .

O rendimento quântico de fluorescência de um composto (ϕ_F^{cp}) pode ser obtido pela comparação com um composto de referência cujo rendimento quântico é conhecido (ϕ_F^{ref}). Os rendimentos quânticos de emissão desses compostos de referência devem ser independentes do comprimento de excitação. Por outro lado, a gama de comprimentos de onda de absorção e emissão do composto (*comp.*) e da referência (*ref*) devem coincidir o melhor possível.² O rendimento é, na prática, determinado pela comparação entre o valor da integração das áreas dos espectros de emissão de fluorescência do composto ($\int I(\lambda)^{comp.} d\lambda$) e da referência ($\int I(\lambda)^{ref.} d\lambda$). Para tal, os valores de absorvância devem ser o mais baixos possível de forma a evitar efeitos de filtro interno. Assim nestas condições, e usando o mesmo comprimento de onda de excitação, o rendimento quântico desconhecido pode ser calculado a partir da seguinte equação³:

$$\phi_F^{comp.} = \frac{\int I(\lambda)^{comp.} d\lambda}{\int I(\lambda)^{ref.} d\lambda} \cdot \frac{DO_{ref.}}{DO_{comp.}} \cdot \frac{n_{comp.}^2}{n_{ref.}^2} \cdot \frac{f_{des.}^{comp.}}{f_{des.}^{ref.}} \cdot \phi_F^{ref.} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

onde n representa o índice de refração do solvente em que cada um dos compostos está dissolvido, f_{des}^x o fator de desarejamento da referência e do composto e DO_x a densidade ótica da solução ao comprimento de onda usado para a excitação das soluções, quer do composto quer da referência, pretendendo-se que estes tenham o valor mais próximo possível. O último fator da expressão é obviamente o rendimento quântico absoluto do composto de referência utilizado. Este parâmetro pode variar entre 0 e 1.

Por definição, o rendimento quântico de fluorescência é dado pela razão entre o número de *quanta* (fotões) emitidos por fluorescência e o número de *quanta* (fotões) absorvidos para um dado estado singuleto excitado:

$$\phi_F = \frac{n^\circ \text{ de quanta emitidos}}{n^\circ \text{ de quanta absorvidos}} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Atualmente, dispomos de equipamentos em que é possível determinar o valor do rendimento quântico sem necessidade de recorrer ao método comparativo (**Equação 3.6**). Neste trabalho os valores dos rendimentos quânticos de fluorescência foram obtidos com recurso a um espectrofotómetro *Absolute PL Quantum Yield (Quantaurus)*. Este equipamento dispõe de uma esfera integradora que apresenta a vantagem de permitir a captura de toda a luz emitida e dispersa pela amostra em qualquer direção, recorrendo ao método absoluto. Detalhes referentes à metodologia adotada encontram-se descritos na secção experimental (Secção 5.3.7, Capítulo V).

3.1.3. Fluorescência de estado dinâmico

Experimentalmente, o fenómeno de fluorescência pode ser estudado através de duas formas: medidas em estado estacionário e resolvido no tempo (estado dinâmico). Quando se visualiza a fluorescência com recurso a um fluorímetro, a amostra é iluminada continuamente com um feixe de luz e, posteriormente, a intensidade (em função do comprimento de onda) ou espectro de emissão são registados, correspondendo à medição em estado estacionário. No caso de um estudo resolvido no tempo, são usados pulsos de luz ou luz modulada, o que permite avaliar tempos de vida de decaimento de uma espécie fluorescente, a partir da diminuição da sua intensidade de fluorescência ao longo do tempo (decaimento).

No presente estudo, recorreu-se à técnica de contagem de monofotão correlacionada temporalmente (do inglês, *Time-correlated Single Photon Counting*) para a determinação de tempos de vida e, conseqüentemente, de outras grandezas. Esta técnica baseia-se no princípio de probabilidade de deteção de um fotão, após um tempo t de pulso de excitação, ser proporcional à intensidade de fluorescência nesse mesmo instante. Após um grande número de pulsos de excitação, é possível reconstruir a curva de decaimento da intensidade fluorométrica. O tempo de vida de

fluorescência t é dado pelo inverso da constante de velocidade envolvida numa relaxação eletrônica (k^{-1}). O decaimento do estado excitado é um processo aleatório que na maioria dos casos tem um comportamento exponencial. Neste caso, o tempo de vida de fluorescência τ é definido como sendo o tempo em que uma molécula reside no estado excitado antes de emitir um fóton e é definido em termos do tempo que decorre entre a população das moléculas excitadas decair I_0 até I_0/e . Trata-se de uma técnica que permite obter uma ótima razão sinal/ruído e um tratamento estatístico de elevado rigor.

As medições em estado dinâmico de moléculas fluorescentes podem ser usadas para compreender as propriedades estruturais e dinâmicas do seu meio envolvente. Estes dados podem ser bastante úteis para avaliar outro tipo de fenómenos relacionados com reações intermoleculares que podem levar à formação de agregados, dímeros, excímeros e transferência de energia. Os tempos de vida de fluorescência típicos variam entre dezenas de picosegundos (ps) e algumas centenas de nanosegundos (ns).

3.1.4. Constantes de velocidade

3.1.4.1. Cálculo da constante de velocidade radiativa, k_F

O tempo de vida de fluorescência de um composto é uma característica inerente deste e assume valores típicos entre 10^{-8} e 10^{-12} s. Este pode relacionar-se com o rendimento quântico de fluorescência através da expressão:

$$k_F = \frac{\phi_F}{\tau_F} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

sendo ϕ_F o rendimento quântico de fluorescência e τ_F o tempo de vida de fluorescência do composto.

3.1.4.2. Cálculo da constante de velocidade não radiativa k_{NR}

A determinação da constante de velocidade não radiativa, k_{NR} , pode ser obtida a partir da seguinte equação,

$$k_{NR} = \frac{1 - \phi_F}{\tau_F} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

sendo ϕ_F o rendimento quântico de fluorescência e τ_F o tempo de vida de fluorescência do composto.

A conversão interna (IC, entre estados com a mesma multiplicidade de *spin*) e a conversão intersistemas (ISC, entre estados com multiplicidade de *spin* diferente) são transições não radiativas relevantes para a luminescência, tal como referido no capítulo introdutório. Para uma molécula no estado excitado S_n , a ocorrência de IC compete com diversos processos, incluindo a ISC. A ocorrência de ISC está relacionada com o acoplamento spin-orbital do eletrão, uma interação magnética fraca entre o spin do eletrão e o seu movimento orbital em redor do núcleo atómico que aumenta a probabilidade de ocorrência de uma transição proibida entre estados de diferente multiplicidade, $S_1 \rightsquigarrow T_1$. De forma geral, a presença de átomos pesados (por exemplo, Br, I, etc.) acarreta a supressão da emissão de fluorescência (*quenching*), pois aumenta a probabilidade de ocorrência de conversão intersistemas, via acoplamento spin-orbital.⁴ As constantes de velocidade destes processos não radiativos podem ser determinadas com base nas seguintes equações,

$$k_{IC} = \frac{1 - (\phi_T + \phi_F)}{\tau_F} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

$$k_{ISC} = \frac{\phi_T}{\tau_F} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

sendo ϕ_F o rendimento quântico de fluorescência, τ_F o tempo de vida de fluorescência e ϕ_T o rendimento quântico de formação do estado tripleto.

3.2. Caracterização espectral e fotofísica dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, em solventes orgânicos

Com o intuito de avaliar o efeito da introdução de espaçadores *bis*(difenilfosfinas) que diferem no comprimento da cadeia alifática (**2a** e **2b**), bem como no efeito da rigidez devido à presença da ligação tripla C≡C (**2c**), procedeu-se ao estudo detalhado das propriedades espectrais e fotofísicas dos compostos sintetizados. Este estudo foi realizado quer em solução (em cinco solventes orgânicos de diferente polaridade) quer no estado sólido (sob a forma de filme), à temperatura ambiente (293 K) e a baixa temperatura (77 K). Para uma melhor compreensão da influência do grau de substituição das difosfinas nos espectros de absorção e de luminescência foram realizados todos os estudos usando o composto modelo, ligando orgânico (**1**), como termo de comparação. Neste estudo foi feita uma análise mais detalhada acerca das principais transições envolvidas com recurso a cálculos teóricos ao nível DFT e TD-DFT. Deste modo, efetuou-se a caracterização completa dos estados eletrônicos fundamentais e excitados através de diferentes técnicas espectroscópicas a fim de obter o mais completo possível o diagrama de *Jablonski-Pérrin* (**Figura 1.5**, Capítulo I). Todos estes itens serão interpretados e integrados, numa relação estrutura/propriedade e estrutura/interação, para uma melhor elucidação e compreensão do comportamento dos sistemas em estudo.

Para proceder à caracterização fotofísica de um composto é necessário determinar as energias do estado excitado singuleto e do estado tripleto, os rendimentos quânticos dos diferentes processos de desativação do estado excitado da molécula, os tempos de vida desses mesmos estados excitados e, conseqüentemente, as constantes de velocidade desses processos.

3.2.1. Caracterização do estado excitado singuleto

De modo a caracterizar o primeiro estado excitado singuleto foram aplicadas várias técnicas, entre as quais espectroscopia de absorção e emissão de fluorescência, em cinco solventes: dimetilsulfóxido (DMSO), acetonitrilo (MeCN), dimetilformamida (DMF), 2-metiltetrahydrofurano (2-MeTHF) e dioxano (Dx). Através da escolha destes solventes pretende-se abranger uma escala de polaridades o mais vasta possível, embora somente estejam representados alguns espectros exemplificativos.

3.2.2. Espectroscopia de absorção eletrônica: dependência com o solvente

Na **Figura 3.1**, é possível observar os espectros de absorção do ligando orgânico (**1**) e dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, considerando dois extremos de solventes com constantes dielétricas distintas, nomeadamente o (A) acetonitrilo ($\epsilon'=37.5$) e o (B) 2-metiltetrahidrofurano ($\epsilon'=7.58$).

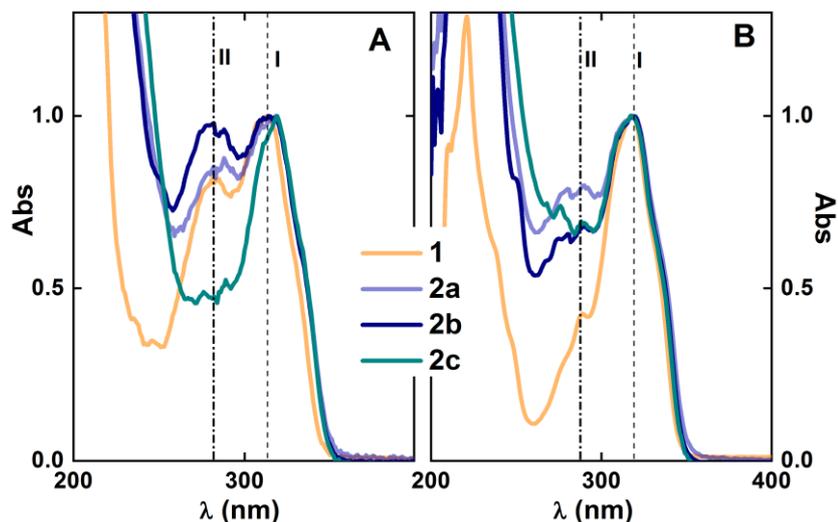


Figura 3.1 Espectros de absorção de UV-Vis normalizados do ligando orgânico (**1**) e dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, em acetonitrilo (A) e 2-metiltetrahidrofurano (B), à temperatura ambiente (293 K).

Através da análise da **Figura 3.1** e os valores presentes na **Tabela 3.1**, verifica-se que os compostos em estudo apresentam uma banda relativamente forte na região compreendida entre os 315-330 nm (designada de banda I). Esta absorção deve-se essencialmente à banda característica da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ localizada no anel aromático da 7-metil-4-hidroxycumarina (**L,7H4MC**).^{5,6,7,8} A banda II de menor intensidade aproximadamente a 280 nm, nos complexos de Au(I), pode ser atribuída a transferências de carga metal-ligando (MLCT). As premissas enunciadas anteriormente foram confirmadas com recurso a cálculos teóricos baseados na teoria da densidade funcional dependente do tempo (TD-DFT), detalhados no capítulo seguinte.

A coordenação de dois átomos de ouro(I) e a incorporação de *bis*(difenilfosfinas), com espaçadores $(\text{CH}_2)_n$ ($n=1,3$) e $\text{C}\equiv\text{C}$, não produzem alterações significativas na localização das bandas nem no perfil dos espectros de absorção, dado que os novos compostos apresentam semelhança espectral com o ligando orgânico (**1**) e não apresentam diferenças significativas entre si. Tal pode indicar, que estes compostos não sofrem alterações na sua energia de transição do estado fundamental para o estado excitado ($S_0 \rightarrow S_n$) relativamente aos seus compostos parente, as cumarinas **L** (7H4MC) e **1** (PC74).

Comparando os valores obtidos, em todos os solventes, apenas se observa uma diferença mínima de $\approx 1-7$ nm no máximo de absorção (**Tabela 3.1**), o que permite concluir que os espectros de absorção dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, são muito pouco dependentes da natureza do solvente. Os máximos de absorção obtidos para o composto análogo (**L**, 7H4MC), nos diferentes solventes, encontram-se reportados no Apêndice C, Capítulo VI.

3.2.3. Fluorescência em estado estacionário: dependência com o solvente

De seguida foram obtidos os espectros de emissão de fluorescência, em todos os solventes, dos compostos em estudo à temperatura ambiente. Procedeu-se à excitação destes nos respetivos máximos de absorção (que surge aproximadamente a 320 nm). Na **Figura 3.2** é representada a dependência do espectro de emissão de fluorescência dos compostos **1** e **2a-c** em (A) dimetilsulfóxido ($\epsilon'=46.7$) e (B) dioxano ($\epsilon'=2.25$).

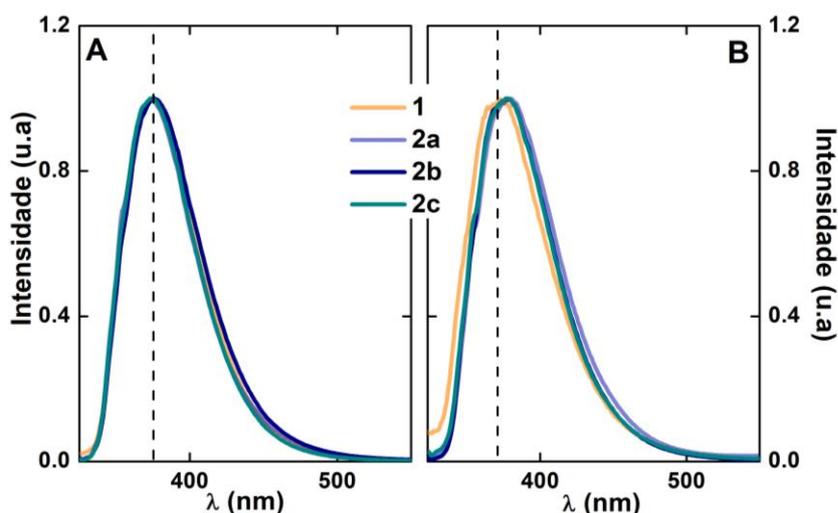


Figura 3.2 Espectros normalizados de emissão de fluorescência em dimetilsulfóxido (A) e dioxano (B), à temperatura ambiente (293 K).

O espectro de emissão de fluorescência, nos diferentes solventes, consiste numa banda de estrutura larga bem definida e com um comprimento de onda máximo de emissão de ~ 380 nm, quando excitado a 320 nm. Com base na análise da **Figura 3.2**, verifica-se que o espectro de emissão de fluorescência dos compostos **2a-c** é similar ao ligando orgânico (**1**). Em todos os casos, é visível a banda característica da 7H4MC ($\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 380$ nm), independentemente da natureza do solvente.^{5,6,7} Os cálculos ao nível TD-DFT permitem concluir que a emissão de fluorescência advém de um estado que é, essencialmente, de carácter π, π^* (em qualquer um dos solventes considerados). Deste modo, podemos concluir que o comportamento emissivo é fortemente dependente das unidades de

cromóforo (ligando orgânico **1**) envolvidas e não da natureza dos ligandos fosfínicos (DPPM, DPPP e DPPA).

Os espectros de excitação de fluorescência, adquiridos nos máximos de emissão de fluorescência, reproduzem a absorção das unidades do cromóforo (cumarina), o que é indicativo da origem dessas bandas de emissão. De um modo geral, os espectros de excitação de fluorescência dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, demonstram uma boa correlação com o respectivo espectro de UV-Vis e como tal, conclui-se que a mudança de solvente não altera significativamente nem a forma nem a localização da banda. A título de exemplo, a **Figura 3.3** representa a boa sobreposição dos espectros de absorção e excitação de fluorescência do composto **2a**, em acetonitrilo. Os máximos dos comprimentos de onda de absorção e emissão para cada composto encontram-se reportados na **Tabela 3.1**. Para o composto análogo (**L**, 7H4MC), os valores obtidos para ambos os parâmetros espectroscópicos encontram-se reportados no Apêndice C, Capítulo VI.

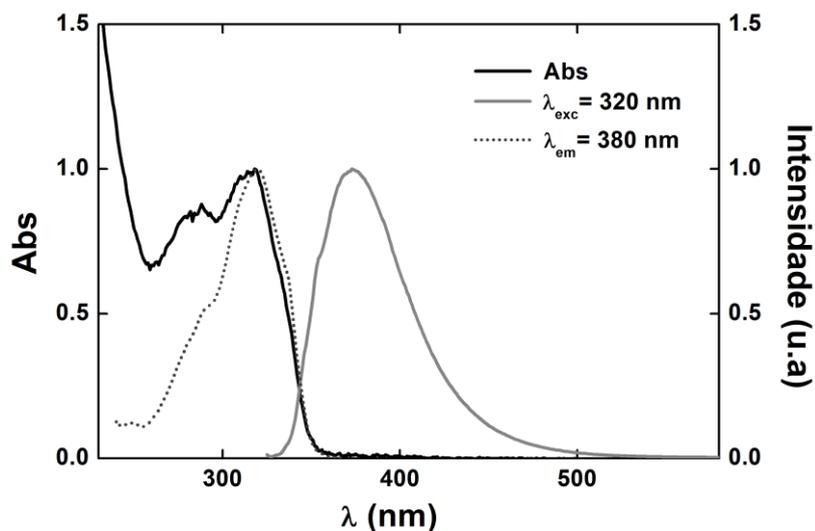


Figura 3.3 Espectros normalizados de absorção e fluorescência (emissão e excitação) do composto **2a** em acetonitrilo, à temperatura ambiente.

As propriedades espectrais obtidas a partir das técnicas de absorção e fluorescência, dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, e respectivo ligando orgânico (**1**), tais como: máximos de absorção, $\lambda_{m\acute{a}x}^{abs}$, emissão de fluorescência, $\lambda_{m\acute{a}x}^{em}$, e deslocamento de Stokes, Δ_{SS} , encontram-se indicadas na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1 Propriedades espectroscópicas do ligando orgânico (**1**) e dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, em diferentes solventes, à temperatura ambiente (293 K).

Acrónimo	Solvente	ϵ^a	$\lambda_{máx}^{abs}$ (nm)	$\lambda_{máx}^{em}$ (nm)	Δ_{SS}^b (nm)	Δ_{SS}^b (cm ⁻¹)
1	Dx	2.25	317	376	59	4950
	2-MeTHF	7.58	318	371	53	4492
	DMF	36.7	316	374	58	4908
	MeCN	37.5	313	371	58	4995
	DMSO	46.7	318	375	57	4780
2a	Dx	2.25	313	375	62	5282
	2-MeTHF	7.58	320	380	60	4934
	DMF	36.7	319	377	58	4823
	MeCN	37.5	318	373	55	4681
	DMSO	46.7	315	376	61	5150
2b	Dx	2.25	320	374	54	4512
	2-MeTHF	7.58	318	377	59	4921
	DMF	36.7	320	376	56	4654
	MeCN	37.5	314	376	62	5251
	DMSO	46.7	315	377	62	5221
2c	Dx	2.25	321	374	53	4415
	2-MeTHF	7.58	318	378	60	4992
	DMF	36.7	321	375	54	4486
	MeCN	37.5	319	374	55	4610
	DMSO	46.7	321	376	55	4557

^a ϵ : constante dielétrica; ^bO desvio de Stokes foi calculado de acordo com a **equação 3.5**.

A principal diferença no *design* dos complexos de Au(I) estudados, tal como referido anteriormente, está centrada no comprimento da cadeia alifática e a presença da ligação C≡C. Neste sentido, verifica-se que não ocorre nenhuma extensão do sistema de eletrões π (o que se poderia traduzir num aumento da conjugação), ou seja, manteve-se a deslocalização eletrónica π centrada nos anéis aromáticos do cromóforo e das *bis*(difenílfosfinas). Este facto pode justificar a não ocorrência de forma notável dos deslocamentos dos máximos de absorção e de emissão para comprimentos de onda superiores (deslocamento batocrómico ou para o vermelho).

3.2.4. Rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_F): dependência com o solvente

3.2.4.1. Temperatura ambiente (293 K), ϕ_F^{293K}

Os rendimentos quânticos de fluorescência foram determinados com recurso ao método da esfera integradora (método absoluto), na presença e ausência de oxigénio, em todos os solventes. A dependência dos valores absolutos dos rendimentos quânticos de emissão de fluorescência (ϕ_F) com

a polaridade do solvente é apresentada na **Tabela 3.2**, juntamente com os rendimentos quânticos de fluorescência do composto **1**. Foram efetuadas três réplicas dos ensaios, em ambas as condições, sendo que os valores obtidos resultam da média dessas medidas, tendo-se obtidos desvios padrão entre 0.001 e 0.002.

Tabela 3.2 Valores obtidos para os rendimentos quânticos de emissão de fluorescência do ligando orgânico (**1**) e dos compostos **2a-c**, na presença (O_2) e ausência de oxigênio (N_2 sat.), em diferentes solventes a $T=293$ K, usando o método da esfera integradora.

Acrônimo	Solvente	ϵ'^a	$\phi_F (O_2)$	$\phi_F (N_2 \text{ sat.})$
1	Dx	2.25	0.012 ± 0.001	0.015 ± 0.001
	2-MeTHF	7.58	0.010 ± 0.001	0.014 ± 0.001
	DMF	36.7	0.021 ± 0.001	0.027 ± 0.001
	MeCN	37.5	0.013 ± 0.001	0.016 ± 0.001
	DMSO	46.7	0.015 ± 0.001	0.025*
2a	Dx	2.25	0.011 ± 0.001	0.014*
	2-MeTHF	7.58	0.012 ± 0.002	0.015*
	DMF	36.7	0.023 ± 0.002	0.025*
	MeCN	37.5	0.010*	0.013 ± 0.001
	DMSO	46.7	0.028 ± 0.001	0.039 ± 0.001
2b	Dx	2.25	0.018 ± 0.001	0.023 ± 0.001
	2-MeTHF	7.58	0.015 ± 0.001	0.022 ± 0.001
	DMF	36.7	0.018 ± 0.001	0.023 ± 0.001
	MeCN	37.5	0.011 ± 0.001	0.013 ± 0.001
	DMSO	46.7	0.026 ± 0.001	0.036 ± 0.001
2c	Dx	2.25	0.023*	0.029 ± 0.001
	2-MeTHF	7.58	0.013 ± 0.001	0.015 ± 0.001
	DMF	36.7	0.025 ± 0.001	0.032*
	MeCN	37.5	0.012 ± 0.001	0.013 ± 0.001
	DMSO	46.7	0.021 ± 0.001	0.027 ± 0.002

^a ϵ' : constante dielétrica; *Os valores obtidos foram os mesmos nas três medições, e como tal, o seu desvio padrão é zero.

De um modo geral, através da análise da **Tabela 3.2**, verifica-se que em solventes mais polares se obtêm valores de ϕ_F mais elevados, exceto em acetonitrilo (MeCN). Pelo contrário, solventes mais apolares apresentam um valor de ϕ_F menor, sendo este valor mais baixo em 2-MeTHF. Genericamente, estes dados verificam-se para todos os compostos em estudo, inclusive o ligando orgânico (**1**). É de salientar que os valores determinados para o rendimento quântico de fluorescência não variam significativamente com o meio. Nas determinações efetuadas, não se

verificam diferenças significativas nos valores de rendimentos quânticos obtidos na ausência ou presença de oxigênio, sendo que este é sempre superior na condição de ausência de O₂.

O ϕ_F é fortemente dependente da estrutura química, uma vez que, a fluorescência compete com os processos de desativação não radiativos (conversão interna, IC, e conversão intersistemas, ISC). Este último processo é particularmente importante em complexos derivados de Au(I) que contêm o átomo de ouro, já que a extensão do acoplamento spin-orbital induzida pelo efeito do átomo pesado é em grande parte responsável por esta contribuição. O conhecimento dos rendimentos quânticos, dos vários processos envolvidos na desativação dos estados excitados, permite verificar que a eficiência de fluorescência, nos compostos em estudo, é relativamente baixa. Isto significa que, provavelmente, os processos de desativação do estado excitado mais importantes são a conversão intersistemas e a conversão interna, processos não radiativos (**Tabela 3.4**). Assim, é expectável que os complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, facilmente transitem do estado S₁ a T₁, diminuindo a fluorescência.

3.2.4.2. Baixa temperatura (77 K), ϕ_F^{77K}

De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 3.2**, os complexos de Au(I) apresentam baixos rendimentos quânticos de emissão de fluorescência, à temperatura ambiente (293 K). Contudo, o seu valor aumenta drasticamente (cerca de 40 a 70 vezes mais) quando o mesmo ensaio é reproduzido a baixa temperatura (77 K), utilizando os mesmos parâmetros de absorvância e tempo de aquisição do espectro. Esta alteração no rendimento quântico de fluorescência, quando passamos de 293 para 77 K, poderá indicar a formação de agregados π - π , tendo em consideração a estrutura rígida dos anéis aromáticos. Além disso, os valores obtidos de ϕ_F^{77K} refletem a influência do metal, particularmente no que diz respeito à sua capacidade de diminuir a fluorescência por aumento da conversão intersistemas, tal como referido anteriormente. Foram efetuados 3 ensaios e os valores obtidos para o rendimento quântico de fluorescência a baixa temperatura (77 K) foram os seguintes: **1**-0.677; **2a**-0.426; **2b**-0.490 e **2c**-0.466. Os desvios padrão situam-se entre 0.001-0.002.

3.2.5. Fluorescência resolvida no tempo (estado dinâmico): dependência com o solvente

De modo a obter mais informações sobre a dinâmica do estado excitado dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, o comportamento do decaimento de fluorescência também foi estudado variando a natureza do solvente. Os tempos de vida de fluorescência do primeiro estado singuleto excitado (τ_F) foram obtidos com recurso à técnica de TCSPC, à temperatura ambiente (293 K). Os estudos de fluorescência resolvida temporalmente, para todos os compostos, foram adquiridos obtendo-se os decaimentos na região de emissão a 370 nm. A resolução temporal

alcançada com o *setup* utilizado foi na ordem dos picosegundos (ps). A título de exemplo, na **Figura 3.4** encontram-se representados os tempos de vida e os fatores pré-exponenciais obtidos dos decaimentos de fluorescência determinados para o ligando orgânico (**1**) e os compostos **2a-c**, em dimetilformamida (DMF).

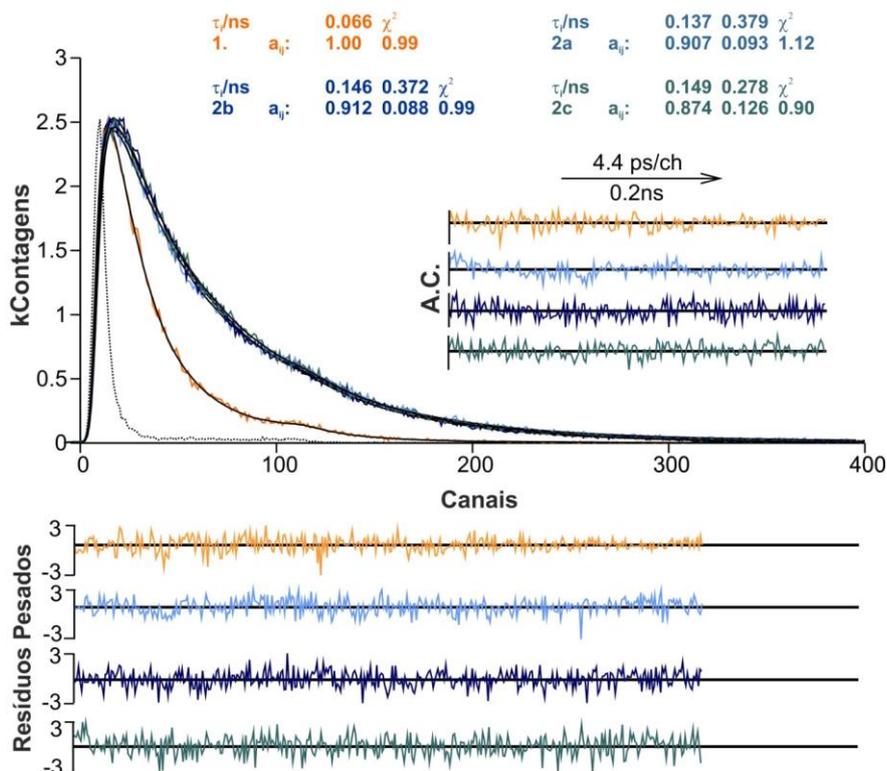


Figura 3.4 Curvas de decaimento de emissão de fluorescência dos compostos **1** e **2a-c** em DMF, juntamente com a dependência dos valores dos tempos de decaimento e dos fatores pré-exponenciais, obtidos da análise individual dos decaimentos. A função de autocorrelação (A.C.), os resíduos pesados e o valor do χ^2 permitem uma avaliação da qualidade do ajuste.

Uma análise cuidadosa aos decaimentos obtidos para os diferentes complexos de Au(I), ao longo da sua banda de emissão, nos vários solventes, permite concluir que as curvas de decaimento são ajustadas com leis bi-exponenciais, como se pretende exemplificar com o decaimento da **Figura 3.4**. Ainda assim, é de salientar, que o ligando orgânico (**1**, PC74) é uma exceção, dado que a função que traduz os decaimentos, em todos os solventes, é monoexponencial e apresenta um fator pré-exponencial (a_i) unitário, o que indica a presença de apenas uma componente – o monómero. Os tempos de decaimento, bem como os fatores pré-exponenciais e os valores de χ^2 (parâmetro que indica a correção da experiência) obtidos para o melhor ajuste, tendo em consideração a natureza do solvente, encontram-se sumariados na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.3 Parâmetros dos decaimentos de fluorescência (τ_i , a_{ij}) obtidos para os compostos **1** e **2a-c**, com $\lambda_{exc}=268$ nm e T=293 K, em diferentes solventes ($\lambda_{em}=370$ nm).

Acrônimo	Solvente	τ_1 (ns)	a_{i1} (% C ₁)	τ_2 (ns)	a_{i2} (% C ₂)	χ^2
1	Dx	0.023	1.00	-	-	1.23
	2-MeTHF	0.017	1.00	-	-	1.06
	DMF	0.042	1.00	-	-	1.16
	MeCN	0.029	1.00	-	-	1.12
	DMSO	0.066	1.00	-	-	0.99
2a	Dx	0.065	0.927 (75)	0.279	0.073 (25)	1.18
	2-MeTHF	0.049	0.954 (70)	0.430	0.046 (30)	1.30
	DMF	0.107	0.925 (81)	0.300	0.075 (19)	1.20
	MeCN	0.068	0.917 (76)	0.232	0.083 (24)	1.09
	DMSO	0.137	0.907 (78)	0.379	0.093 (22)	1.12
2b	Dx	0.061	0.902 (76)	0.174	0.098 (24)	1.04
	2-MeTHF	0.048	0.969 (82)	0.338	0.031 (18)	1.16
	DMF	0.102	0.935 (85)	0.253	0.065 (15)	1.11
	MeCN	0.068	0.882 (75)	0.167	0.118 (25)	1.13
	DMSO	0.146	0.912 (80)	0.372	0.088 (20)	0.99
2c	Dx	0.057	0.957 (84)	0.231	0.043 (16)	1.00
	2-MeTHF	0.042	0.977 (84)	0.348	0.023 (16)	1.33
	DMF	0.105	0.965 (90)	0.191	0.035 (10)	1.01
	MeCN	0.066	0.719 (59)	0.116	0.281 (41)	0.84
	DMSO	0.149	0.874 (79)	0.278	0.126 (21)	0.90

τ_1 : tempo de decaimento atribuído à emissão do monómero (em ns); τ_2 : tempo de decaimento correspondente à emissão do agregado pré-formado no estado fundamental.

Tal como mencionado anteriormente, os decaimentos dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, obtidos com $\lambda_{em}=370$ nm, são ajustados pela soma de duas exponenciais. O tempo de decaimento mais curto (na ordem dos 0.042-0.149 ns) é predominante (como se pode comprovar pelos valores elevados dos pré-exponenciais), o que indica uma maior contribuição genuína do fluoróforo (a_{i1}) – o monómero. Um segundo fator (a_{i2}) com menor razão, tempo de vida mais longo na ordem dos 0.116-0.430 ns, apresenta uma contribuição inferior que permite indicar a presença de uma segunda espécie. Esta espécie pode dever-se a agregados pré-formados no estado fundamental. Estes valores estão de acordo e corroboram com as conclusões proferidas nos estudos efetuados nas misturas binárias (acetonitrilo:água), discutidas na secção 3.3. Desta forma é possível concluir que, em solventes orgânicos puros, a espécie emissiva dominante é o monómero, ainda que seja possível a sua associação com uma contribuição (ainda que diminuta) de agregados pré-formados no estado fundamental.

A análise mais detalhada da **Tabela 3.3** permite concluir que os tempos de decaimento de fluorescência associados ao monómero, nos complexos binucleares derivados de Au(I), são bastante concordantes entre si, quando fazemos a comparação dos valores obtidos no mesmo solvente. Contudo no tempo mais longo, associado à 2^a espécie que designamos de agregado, verificamos que os valores já não apresentam a mesma linearidade. Para além disso, torna-se evidente que os tempos de vida são afetados pela natureza do solvente. Esta observação permite suspeitar, que as tipologias de interação, provavelmente, são diferentes em cada composto. As possibilidades do modo de interação em cada composto que possibilitam ou promovem a formação dos agregados serão devidamente detalhadas na secção 3.3.

3.2.6. Variação dos parâmetros fotofísicos: constantes de velocidade dos processos radiativos e não radiativos

Através da determinação dos valores de ϕ_F e τ_F de todos os compostos, foi possível calcular as constantes cinéticas (radiativas e não radiativas) para a desativação do estado eletronicamente excitado singuleto, nos diferentes solventes. Pretende-se verificar qual a perturbação destas no comportamento dos compostos estudados, bem como qual é a constante que realmente determina e domina o comportamento dos mesmos.

Tendo em consideração que estamos perante um sistema que contém duas espécies em simultâneo, nos complexos binucleares derivados de Au(I), tal como indicado pela análise dos tempos de vida, para a determinação das constantes de velocidade, em solventes orgânicos, é válido considerar o cálculo da constante radiativa e não radiativa tendo em consideração o tempo de vida mais curto, associado ao monómero, dado que nestas condições, esta é a espécie predominante.

Na **Tabela 3.4** os valores determinados para as constantes de velocidade radiativa (k_F) e não radiativa (k_{NR}) permitem verificar que, independentemente da natureza do solvente, ocorre uma diminuição considerável dos valores calculados para as constantes do ligando orgânico (**1**) comparativamente com as constantes calculadas para os três novos complexos de Au(I). Como consequência destas variações, a constante não radiativa, k_{NR} , é para todos os compostos bastante superior (cerca de 25 a 70 vezes mais) à constante de fluorescência (radiativa), k_F . Esta informação demonstra que a energia proveniente do processo de excitação é principalmente perdida em processos não emissivos. Apesar destas observações, é válido considerar que os valores de k_{NR} se mantêm relativamente constantes nos diferentes compostos, considerando o mesmo solvente, sendo os seus valores mais baixos nos solventes polares, DMSO e DMF.

Tabela 3.4 Valores da constante radiativa, k_F , e não radiativa, k_{NR} , para os compostos **1** e **2a-c** numa série de solventes com diferentes graus de polaridade.

Acrónimo	Solvente	ϵ^a	k_F^b (ns ⁻¹)	k_{NR}^b (ns ⁻¹)
1	Dx	2.25	0.65	42.8
	2MeTHF	7.58	0.82	58.0
	DMF	36.7	0.64	23.2
	MeCN	37.5	0.55	33.9
	DMSO	46.7	0.38	14.8
2a	Dx	2.25	0.22	15.2
	2MeTHF	7.58	0.31	20.1
	DMF	36.7	0.23	9.1
	MeCN	37.5	0.19	14.5
	DMSO	46.7	0.28	7.0
2b	Dx	2.25	0.38	16.0
	2MeTHF	7.58	0.46	20.4
	DMF	36.7	0.23	9.6
	MeCN	37.5	0.19	14.5
	DMSO	46.7	0.25	6.6
2c	Dx	2.25	0.51	17.0
	2MeTHF	7.58	0.36	23.5
	DMF	36.7	0.30	9.2
	MeCN	37.5	0.20	15.0
	DMSO	46.7	0.18	6.5

^a ϵ : constante dielétrica; ^bAs constantes de velocidade foram determinadas através das equações 3.8 e 3.9.

Tal como referido anteriormente, fatores como a natureza do solvente, a concentração e a temperatura podem afetar as propriedades fotofísicas de algumas moléculas. Após o estudo completo das propriedades espectrais e fotofísicas em cinco solventes, com diferente grau de polaridade, seguidamente são apresentados os resultados obtidos variando a concentração da solução de cada composto e um estudo com variação de temperatura. Para o estudo dependente da concentração, inicialmente, foi necessário determinar os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) dos três novos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, em acetonitrilo e, posteriormente, recorrer a técnicas de absorção e emissão de fluorescência.

3.2.7. Coeficiente de absorvidade molar (ϵ)

Com recurso à lei de *Beer-Lambert* (Equação 3.2), foi possível determinar os coeficientes de absorvidade molar dos compostos **2a-c**. Para tal, foram preparadas soluções em acetonitrilo, com concentrações entre 10^{-5} e 10^{-6} M, das quais se traçaram os respetivos espectros de absorção. Nos

gráficos representados no Apêndice D (Capítulo VI) encontram-se estabelecidas as representações dos máximos de absorvância em função da concentração das soluções previamente preparadas e respectivos coeficientes de correlação linear (R^2). O declive do ajuste corresponde ao coeficiente de absorvidade molar ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A **Tabela 3.5** resume os valores obtidos de ϵ , resultantes da média de 3 ensaios independentes, para os complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**.

Tabela 3.5 Valores obtidos para o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) de cada composto, em acetonitrilo, e respetivo coeficiente de correlação linear (R^2).

Acrónimo	ϵ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	R^2
2a	31204.887 \pm 0.00544	0.9982
2b	36800.390 \pm 0.00453	0.9985
2c	38560.745 \pm 0.00862	0.9953

Obteve-se em todos os compostos uma boa correlação, indicando que na gama de concentrações utilizadas não se observaram desvios à lei de *Beer-Lambert*. O alto coeficiente de absorvidade molar ($\epsilon=3.12\text{-}3.86 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é indicativo de que a transição eletrónica do primeiro estado excitado é do tipo π, π^* , comportamento semelhante ao da cumarina 7H4MC. Esta premissa é confirmada de acordo com os resultados teóricos descritos no capítulo seguinte.

3.2.8. Absorção e Emissão de Fluorescência: dependência com a concentração

A título meramente exemplificativo, a **Figura 3.5 (A)** representa os espectros de absorção adquiridos de soluções com diferentes concentrações, em acetonitrilo, para o composto **2a**. Observa-se que, tal como seria de esperar, para concentrações mais elevadas a absorvância aumenta. Para as diferentes concentrações consideradas, não se verifica uma alteração significativa da forma, isto é, perfil da banda. A representação linear obtida a partir da correlação da absorvância com a concentração (**Figura 3.5, B**) permite concluir que o aumento progressivo da concentração não favorece o aparecimento de uma nova banda que poderia ser associada a uma outra espécie. Contudo, é importante ressaltar que a determinação da largura à meia altura da banda sofre alterações, que se pode dever à presença de uma outra espécie, em simultâneo, além do monómero. Caso contrário, seria de esperar que este parâmetro permanecesse inalterado com o aumento da concentração. Esta espécie pode ser associada ao agregado que pelo facto de absorver e emitir na mesma região do monómero não é possível atribuir uma banda característica apenas do agregado. Deste modo, pode-se concluir que a espécie dominante, em acetonitrilo, é o monómero com diminuta contaminação do agregado pré-formado no estado fundamental. Este facto justifica que a representação do máximo de absorção e de emissão em função da concentração permaneça linear,

com o aumento da concentração. Os decaimentos bi-exponenciais determinamos para os complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, permitem corroborar que a segunda espécie pode ser atribuída à formação de agregados.

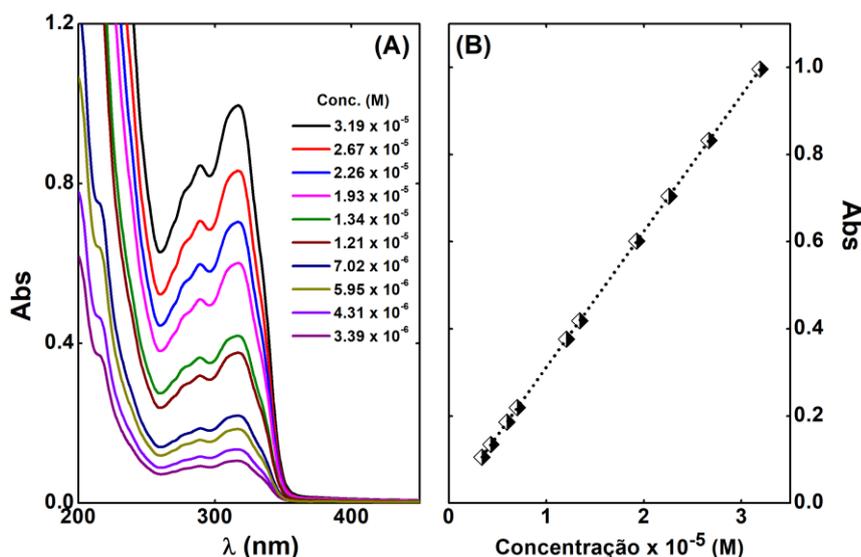


Figura 3.5 (A) Espectro de absorção normalizado e (B) dependência linear, em função da concentração, do composto **2a** em acetonitrilo, à temperatura ambiente.

Este estudo foi igualmente obtido para os compostos **2b** e **2c**. Da análise, observa-se que não ocorre um deslocamento significativo do máximo de absorção com a variação da concentração. Contudo, mais uma vez, aquando a determinação da largura à meia altura verifica-se que este parâmetro sofre alterações, o que significa que poderá haver indícios de interações intermoleculares que podem promover a formação de agregados π - π . Posteriormente, foram adquiridos os espectros de emissão e monitorizados os espectros de excitação para todos os compostos. Verifica-se que não ocorrem distorções no perfil da banda nem deslocamentos do máximo de emissão. Esta análise permite confirmar as observações mencionadas anteriormente. O facto de o agregado emitir na mesma região do monómero (espécie maioritária) e, sendo a sua contribuição inferior, não será possível atribuir nitidamente uma banda característica do agregado. A **Figura 6.6**, Apêndice E, representa os espectros de emissão de fluorescência (A) e a dependência linear do máximo de intensidade de emissão de fluorescência (B) com a variação da concentração do composto **2b**. A mesma análise é válida para os espectros de emissão e excitação de fluorescência dos compostos **2a** e **2c**.

3.2.9. Fluorescência em estado estacionário: dependência com a temperatura

O efeito que a temperatura introduz nas propriedades espectroscópicas de moléculas, nomeadamente nos espectros de absorção e emissão de fluorescência, é por vezes significativo e revelador de determinadas propriedades dos compostos. Um dos parâmetros que a temperatura influencia é o decaimento não radiativo. Para baixas temperaturas, processos de desativação não radiativo, transferência de energia envolvendo colisão e processos intermoleculares vibracionais são suprimidos e, conseqüentemente, o rendimento quântico de fluorescência aumenta. Através da equação de *Arrhenius*, **Equação 3.12**, que correlaciona o rendimento quântico de fluorescência com a temperatura, é possível determinar a energia de ativação (E_a) do processo de desativação não radiativo.^{9,10}

Como descrito por Kirby¹⁰, quando a constante radiativa (k_F) não varia na faixa de temperatura estudada e o processo de desativação não radiativo é relevante, uma vez que, é possível determinar a barreira energética para a desativação não radiativa de cada composto, representada pela E_a^{nr} , por meio da construção de um gráfico de *Arrhenius* de acordo com a seguinte equação,

$$\ln\left(\frac{1}{\phi_F} - 1\right) = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

onde R corresponde à constante universal dos gases ideais ($R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T , à temperatura absoluta, em Kelvin (K). Desta forma, o declive obtido no ajuste linear através de um gráfico $\ln(\phi_F^{-1} - 1)$ vs. T^{-1} corresponde a $-E_a/R$, isto é, a energia de ativação. A **Figura 3.6** representa os gráficos de *Arrhenius* e a linearização obtida para cada composto, em acetonitrilo, de acordo com a equação enunciada anteriormente.

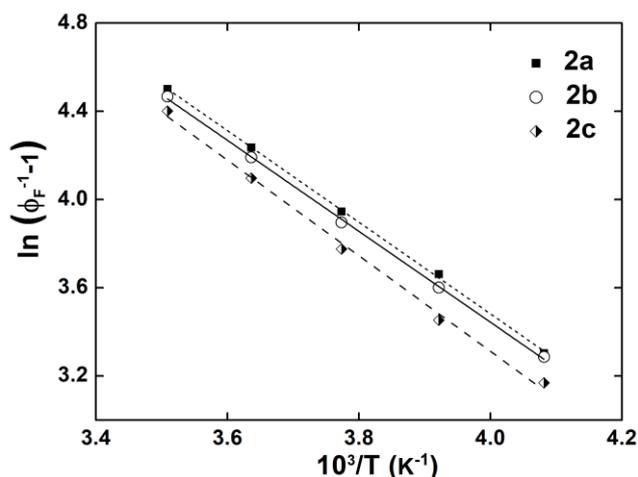


Figura 3.6 Representação de *Arrhenius* da energia de ativação para a desativação não radiativa (E_a^{nr}) dos complexos de Au(I), em acetonitrilo. **2a:** $\ln(\phi_F^{-1} - 1) = -2166.84 + 11.98T^{-1}$, Adj-R²=0.9954; **2b:** $\ln(\phi_F^{-1} - 1) = -2060.85 + 11.69T^{-1}$, Adj-R²=0.9993; **2c:** $\ln(\phi_F^{-1} - 1) = -2076.20 + 11.79T^{-1}$, Adj-R²=0.9994.

Com base na análise da **Figura 3.6** é possível obter os seguintes valores para a energia de ativação do processo ativado, que no fundo deve ser englobado nos processos não radiativos: $E_a^{nr} = 18.02$ kJ/mol para o composto **2a**; $E_a^{nr} = 17.13$ kJ/mol para o composto **2b** e $E_a^{nr} = 17.26$ kJ/mol para o composto **2c**. Através dos resultados obtidos verifica-se que estes são relativamente próximos entre os complexos binucleares derivados de Au(I).

Os espectros de emissão de fluorescência dos compostos **2a-c** em função da temperatura (**A**), em acetonitrilo, apresentados na **Figura 3.7**, mostram a existência de uma diminuição linear da intensidade de fluorescência com o aumento da temperatura (**B**). Este é um fenômeno bem conhecido em moléculas aromáticas, resultante da predominância gradual dos processos não radiativos sobre os processos radiativos.

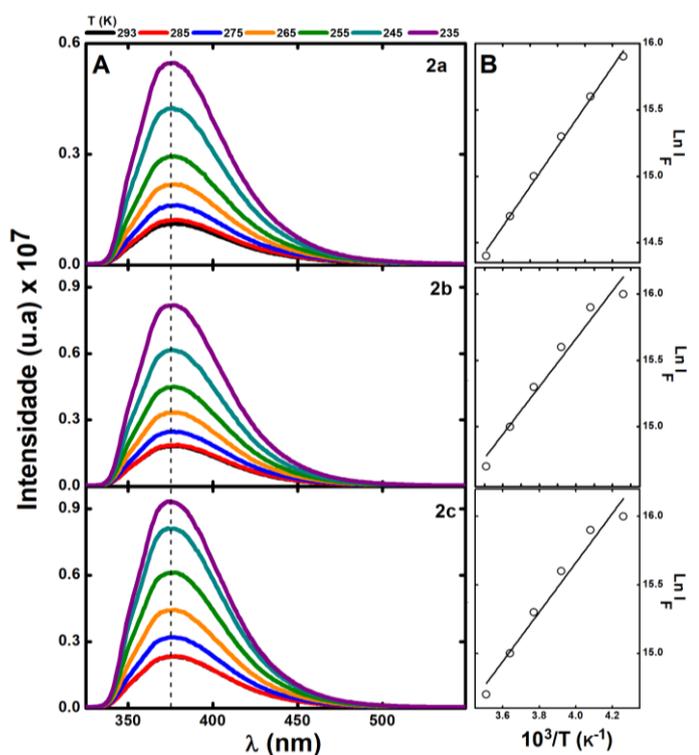


Figura 3.7 (A) Espectros de emissão de fluorescência dos compostos **2a-c**, em acetonitrilo, em função da temperatura. (B) Dependência linear da fluorescência com a temperatura, no intervalo de 293-235 K.

Através da análise da **Figura 3.8** verifica-se que para os três novos compostos, o máximo de ϕ_F se encontra a 235 K (-38 °C). O intervalo de variação dos valores de ϕ_F encontra-se entre 0.010 e 0.048, dentro, evidentemente, do intervalo de temperaturas estudado, *i.e.*, de 293 K a 235 K, dado que neste solvente a temperaturas superiores verifica-se uma diminuição do ϕ_F .

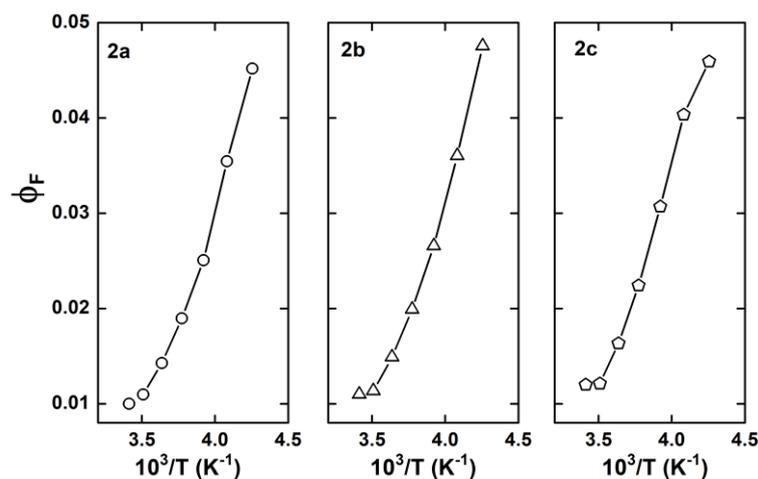


Figura 3.8 Dependência do rendimento quântico de fluorescência do composto **2a** (○), **2b** (△) e **2c** (◊) com o inverso da temperatura, em acetonitrilo.

3.2.10. Caracterização do estado excitado tripleto

Para a construção do diagrama de estados (S e T) quantitativo dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, é necessário (para além dos já mencionados e discutidos parâmetros referentes ao estado singuleto) obter os parâmetros relevantes no que respeita o estado tripleto. O estado tripleto de todos os compostos foi caracterizado através das técnicas de emissão de fosforescência e fotólise laser por relâmpago.

3.2.10.1. Emissão de fosforescência (a 77 K)

A título de exemplo, na **Figura 3.9** encontra-se representado o espectro de fluorescência retardada e de emissão de fosforescência do composto **2a** em 2-metiltetrahydrofurano (2-MeTHF), a baixa temperatura (77 K). Os espectros apresentados foram obtidos para dois tempos de espera depois do disparo da fonte de excitação, *d.a.f.* (lâmpada pulsada). É de realçar que a intensidade do espectro de fluorescência retardada diminui com o aumento do *d.a.f.* (de 0 ms para 0.5 ms). O espectro de emissão de fosforescência é resolvido vibracionalmente, ocorrendo a emissão de fosforescência a partir de 450 nm, apresentando o máximo de intensidade aproximadamente a 490 nm e picos adicionais com máximos a 454 nm, 464 nm e 524 nm, **Figura 3.9**.

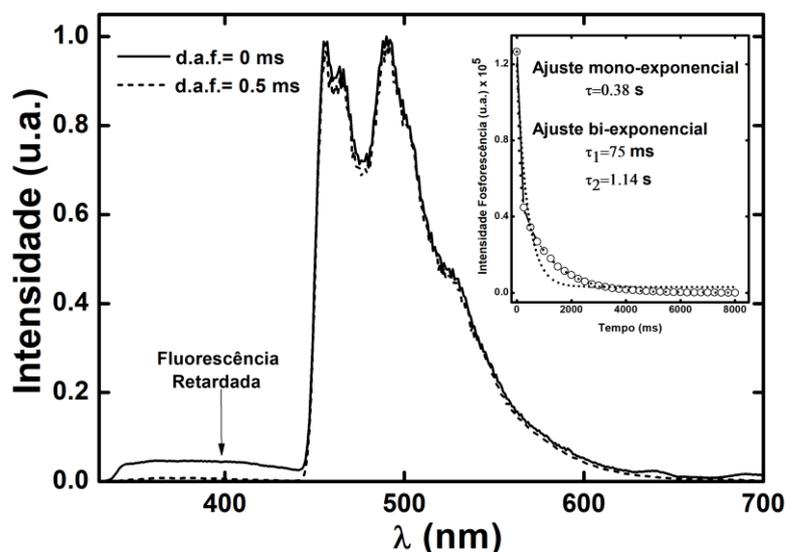


Figura 3.9 Representação do espectro de emissão de fosforescência do composto **2a** em 2-metiltetrahidrofurano (2-MeTHF) a 77 K, colhido com diferentes tempos de espera depois do disparo do laser (*d.a.f.*). Inserido encontra-se o decaimento de fosforescência do composto **2a** obtido com $\lambda_{\text{exc}}=320$ nm e $\lambda_{\text{em}}=490$ nm. O ajuste monoexponencial é representado pela linha a tracejado, enquanto que, o ajuste bi-exponencial é representado pela linha a cheio.

A **Figura 3.9** representa o espectro de fluorescência retardada a 77 K (linha a cheio), no qual é possível descortinar a emissão de fosforescência destes compostos, que é também apresentada, na ausência de qualquer resíduo emissivo de fluorescência, linha a tracejado. A energia da transição 0-0 a T_1 , obtida para o valor de λ mais baixo desta banda de fosforescência, é de aproximadamente 490 nm.

Obteve-se igualmente o decaimento de fosforescência do ligando orgânico (**1**) e dos compostos **2a-c**, com excitação a 320 nm e emissão a 490 nm. De modo a obter o melhor ajuste para o decaimento, foi necessário recorrer a uma lei bi-exponencial para os compostos **1**, **2a** e **2c** e, pelo contrário, verificou-se que uma lei monoexponencial corresponde a um melhor ajuste para o composto **2b**, recorrendo a uma cinética de primeira ordem. A análise revelou um tempo de decaimento de aproximadamente 1.2 s (componente maioritária) para todos os compostos em estudo. A componente curta adicional do decaimento resulta, provavelmente, da ocorrência da aniquilação tripleto-tripletto que, por sua vez, pode dar origem a fluorescência retardada residual. Pode-se concluir que este efeito não parece influenciar o tempo de vida de fosforescência, tendo em consideração a proximidade dos valores obtidos. Na **Tabela 3.6** encontram-se tabelados os valores de decaimento de fosforescência obtidos e o respetivo ajuste.

Tabela 3.6 Parâmetros dos decaimentos de fosforescência (τ_1, τ_2) obtidos para os compostos em estudo, com $\lambda_{exc}=320$ nm e T=77 K, em 2-metiltetrahidrofurano (2-MeTHF).

Acrônimo	$\lambda_{\max}^{Fosf}(T_1 \rightarrow S_0)$, nm	τ_1 (s)	τ_2 (ms)	χ^2
1	489	1.16	19	0.997
2a	490	1.14	75	0.999
2b	489	1.17	-	1
2c	488	1.19	140	0.999

O facto de T_1 possuir um carácter π, π^* é fundamentado pelo estudo do ligando orgânico (**1**) dado que, numa matriz rígida de 2-metiltetrahidrofurano (a 77K) no qual foi obtido um τ_{Fosf} de aproximadamente 1.2 s valor que, nestas situações, é precisamente característico de tripleto π, π^* . De facto, em matriz rígida, *i.e.*, onde os efeitos de supressão da energia de T_1 são minimizados, o tempo de vida radiativo de estados T_{n, π^*} é da ordem dos 10^{-2} - 10^{-3} s. Enquanto que os T_{π, π^*} apresentam tempos de vida de duas ou três ordens de grandeza superiores, *i.e.*, na ordem dos segundos. Deste modo, pode-se concluir que para todos os compostos observa-se a emissão do estado tripleto da cumarina precursora, 7-hidroxi-4-metilcumarina (**L**, 7H4MC).

3.2.10.2. Rendimentos quânticos de fosforescência (ϕ_{Fosf})

A possibilidade da conversão intersistemas (ISC) poder competir com a fluorescência na desativação do estado excitado foi estudada para os compostos em solução de acetonitrilo. Para tal, determinou-se o rendimento quântico de fosforescência, a 77 K, usando o método da esfera integradora (método absoluto). Sabe-se que, a esta temperatura, os movimentos brownianos em parte responsáveis pelo favorecimento das desativações não radiativas estão minimizados. Estes compostos possuem rendimentos quânticos de fosforescência relativamente elevados, demonstrando que este processo é um dos principais caminhos de desativação do estado excitado. Os valores obtidos resultam da média de três ensaios e foram os seguintes: **1**: 0.198; **2a**: 0.279; **2b**: 0.173 e **2c**: 0.204. Os desvios padrões calculados situam-se entre 0.001-0.002.

3.2.10.3. Absorção Transiente Tripleto-Tripleto

A obtenção de dados do estado tripleto pressupõe vários estudos. Primeiramente, obtém-se o tempo de decaimento (τ_T) e o seu espectro de absorção tripleto-tripletto. A obtenção do tempo de decaimento, τ_T , do composto é feita com base na verificação experimental de que, a um dado comprimento de onda, existe absorção e o respetivo decaimento $T_1 \rightarrow S_0$. Este, se refletir uma cinética normal de primeira ordem, deve ser ajustável com uma função linear também de primeira ordem. Se tal não acontecer, *i.e.*, se o decaimento não for de primeira ordem (ou se não decair

totalmente), estamos normalmente na presença de processos que envolvem formação de espécies radicalares, cujos tempos de decaimento são longos para as escalas temporais (de decaimento do estado tripleto).

O estado tripleto foi caracterizado através da técnica de fotólise laser por relâmpago, excitando uma solução de todos os compostos em acetonitrilo, saturada de azoto, com a quarta harmónica do laser de Nd:YAG (266 nm). Esta técnica é útil para o estudo de espécies transientes, que têm um tempo de vida muito curto para ser detetado pelas técnicas de absorção convencionais. Na **Figura 3.10** encontram-se representados os espectros de absorção transiente tripleto-tripletto dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**.

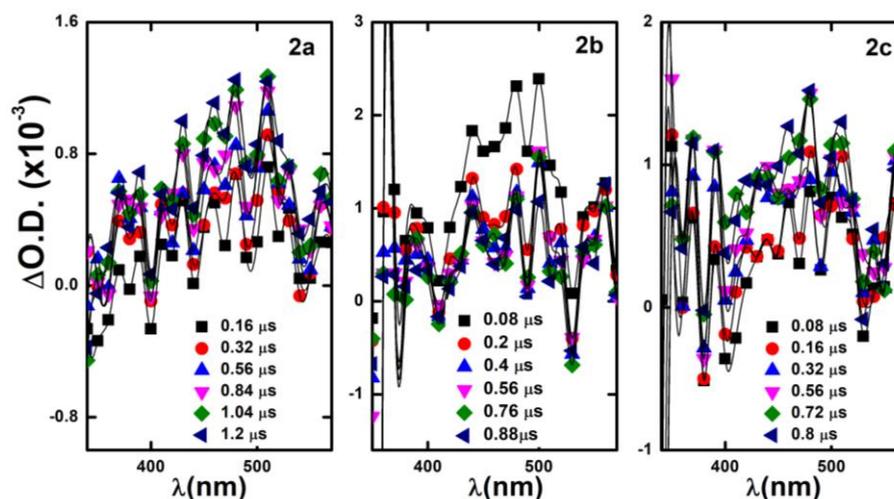


Figura 3.10 Espectros de absorção transiente tripleto-tripletto dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, em acetonitrilo a 293 K, colhidos para diferentes tempos de espera depois do disparo do laser (*d.a.f.*).

Os espectros de absorção transiente tripleto-tripletto adquiridos não apresentam uma banda resolvida vibracionalmente. Aquando da aquisição destes espectros, a potência do laser não era suficiente para gerar um espectro bem resolvido. No entanto, sabe-se que o estado tripleto é um dos caminhos de desativação do estado excitado destes compostos, uma vez que, se observa emissão de fosforescência. Devido a estas limitações, não é possível uma caracterização correta com os dados adquiridos. Ainda assim, é descrita uma análise preliminar aos resultados obtidos até ao presente momento. A absorção do estado tripleto inicial dos compostos é observada através do aparecimento de uma banda fraca com um máximo em 480 nm, bem como a depleção centrada na região de 350 nm, o que está de acordo com o espectro de absorção assinalado como o estado tripleto referente a todos os compostos.

Além disso, esta transição pode ser atribuída ao tripleto de mais baixa energia, T_1 , porque: (i) é produzida dentro da resolução do pulso do laser; (ii) decai segundo uma cinética de primeira

ordem (decaimento do tripleto é da ordem dos μs) e (iii) o sinal é suprimido pelo oxigénio com uma constante de velocidade (k_q) próxima do limite difusional ($k_{\text{ox}}=10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). O valor da constante k_q pode ser obtido de acordo com a seguinte equação²,

$$k_q = \left(\frac{1}{\tau_T (c/O_2)} - \frac{1}{\tau_T (N_2 \text{ sat.})} \right) \times \frac{1}{[O_2]} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

Para definir os tempos de vida do estado tripleto, é feita uma primeira medição na presença de oxigénio e uma segunda medição após a solução desarejar 20 minutos sob azoto. Muitas vezes com esta técnica tem que se desarejar a amostra, isto é, retirar todo o oxigénio existente na célula e substituí-lo por azoto, pois o oxigénio pode reagir facilmente com os estados excitados ou outros transientes produzidos, causando efeitos nos decaimentos.¹¹ Os tempos de decaimento do estado tripleto na presença $\tau_T (O_2)$ e ausência $\tau_T (N_2)$ de oxigénio necessários para a determinação da constante de velocidade k_q encontram-se reportados na **Tabela 3.7**.

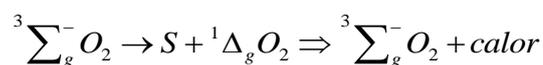
Tabela 3.7 Parâmetros característicos do estado tripleto obtidos para os compostos em estudo, em acetonitrilo.

Acrónimo	$\tau_T (O_2)$, ns	$\tau_T (N_2)$, ns	$k_q (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}) \times 10^9$
2a	190	980	4.30
2b	90	420	7.28
2c	140	910	5.04

Observa-se que em todos os compostos analisados, o tempo de vida do estado tripleto na presença de oxigénio é menor do que na sua ausência (N_2), confirmando que o estado excitado tripleto é suprimido pelo oxigénio molecular.

3.2.10.4. Supressão por O_2 e formação de Oxigénio Singuleto (ϕ_Δ)

Uma das formas de desativação do estado tripleto de uma espécie dá-se pela interação com outras moléculas, como por exemplo o oxigénio. A molécula no estado tripleto excitado vai transferir energia para o oxigénio molecular que se encontra no seu estado fundamental, num estado tripleto, com configuração $^3 \sum_g^-$.



Os dois estados singuleto metastáveis derivados da configuração do estado fundamental do oxigénio molécula são: $^1 \Delta_g$ e $^1 \sum_g^+$. A alta reatividade do singuleto de oxigénio deve-se em parte à baixa energia necessária para que o oxigénio no seu estado fundamental passe para o estado singuleto excitado (cerca de 23 kcal/mol=1 eV=1240 nm). Dado que o processo de formação de $^1 O_2$

${}^1\Delta_g$ por excitação direta de ${}^3O_2 \left(\sum_g^- \right)$ é altamente proibido, a formação de 1O_2 processa-se por via indireta, *i.e.*, por transferência de energia de um fotossensibilizador (S).¹² Obviamente que a eficiência do processo de transferência energética varia, dependendo do fotossensibilizador e do meio no qual se encontra inserido.

Com o intuito de averiguar a estabilidade destas moléculas na presença de oxigénio, obtiveram-se os rendimentos quânticos de formação de oxigénio singuleto, ϕ_Δ , em acetonitrilo. O valor de ϕ_Δ dá uma indicação do limite mínimo para o cruzamento intersistemas $S_1 \rightsquigarrow T_1$. Este parâmetro é importante, uma vez que, o oxigénio singuleto muito reativo é um dos principais problemas de perda de eficiência de dispositivos luminescentes.

As estimativas determinadas para o rendimento quântico de formação de oxigénio singuleto foram as seguintes, **1**:0.054; **2a**:0.021; **2b**:0.022 e **2c**:0.029. Os valores apresentados resultam da média de três ensaios e os respetivos desvios padrões situam-se entre 0.002 e 0.003. Genericamente, é válido afirmar que o valor de ϕ_Δ diminui cerca de metade do seu valor nos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, comparativamente com o ligando orgânico (**1**). Este fenómeno pode ser atribuído ao efeito do átomo pesado.² No entanto, verifica-se que para os compostos em estudo o rendimento quântico de formação de oxigénio singuleto é extremamente baixo, o que sugere que a conversão intersistemas não é um processo dominante, demonstrando que existem outros processos de desativação do estado excitado mais eficientes a competir com a formação de oxigénio singuleto.

A obtenção do rendimento quântico de formação do estado tripleto (ϕ_T) não foi possível determinar até à presente data. Este parâmetro permite determinar com maior precisão as constantes não radiativas, k_{ISC} e k_{IC} , de acordo com as **Equações 3.10** e **3.11**. Através da analogia com um trabalho publicado¹³ sobre complexos de Au(I) realizado em colaboração entre o grupo de Fotoquímica, da Universidade de Coimbra, e o grupo de Química Inorgânica da Universidade de Barcelona, verifica-se que o $\phi_T > \phi_\Delta$. Deste modo, de acordo com os resultados obtidos experimentalmente dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, entre os processos de desativação radiativa do estado excitado, aquele que predomina ocorre a partir do estado tripleto (fosforescência). Esta observação pode ser explicada, tendo em consideração o aumento do acoplamento spin-orbital promovido pela presença dos átomos de ouro. Isto significa que, o processo de conversão intersistemas é favorecido em relação à emissão de fluorescência. Assim sendo, será de esperar que $k_{ISC} > k_F$.

3.2.11. Comportamento em estado sólido: filmes em matrizes de zeonex

Adicionalmente, foram efetuados estudos preliminares no estado sólido dos complexos de Au(I), em filmes de matrizes de zeonex. O filme foi obtido pela deposição do composto dissolvido em clorofórmio recorrendo à técnica de *spin-coating* (Secção 5.3.13, Capítulo V). Foram adquiridos os espectros de absorção e emissão de fluorescência e determinados os rendimentos quânticos de fluorescência. Na **Figura 3.11**, encontra-se representado o espectro de absorção e emissão de fluorescência dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, quer em solução (acetoneitrilo) quer no estado sólido (sob a forma de filme).

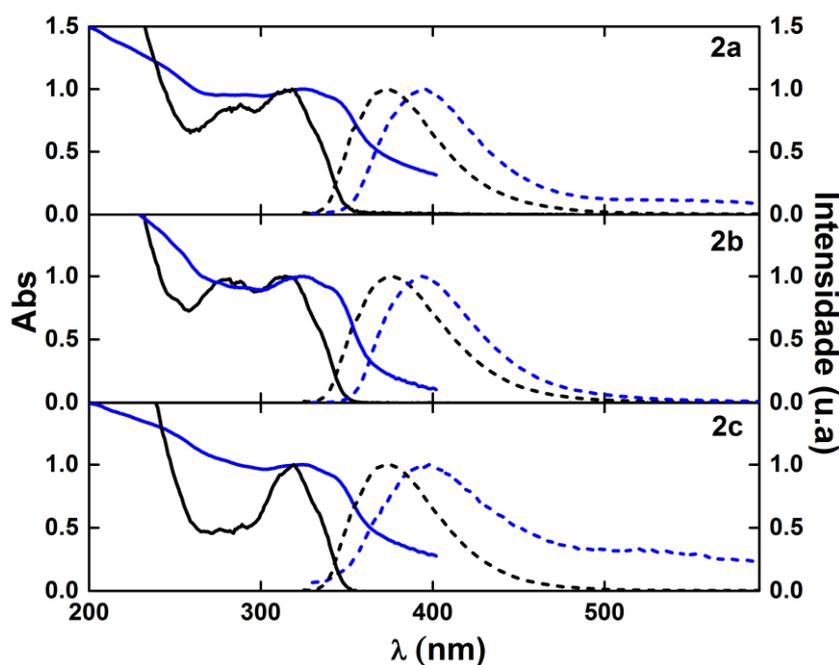


Figura 3.11 Espectros normalizados de absorção (linha a cheio) e emissão de fluorescência (linha tracejada) dos compostos **2a-c** sob a forma de filme (azul) e em solução (preto), à temperatura ambiente ($T=293$ K).

A análise do comportamento dos compostos **2a-c**, no estado sólido e em solução, revela que o espectro de absorção dos compostos sob a forma de filme apresenta um deslocamento para o vermelho entre 6 a 11 nm relativamente ao espectro de absorção obtido em solução (acetoneitrilo). Para o espectro de emissão de fluorescência do sólido, este encontra-se deslocado para o vermelho ≈ 17 a 22 nm (**Tabela 3.8**). Espectralmente, os espectros de absorção e emissão de fluorescência em solução são semelhantes aos espectros obtidos sob a forma de filme, em matrizes de zeonex. Estas observações sugerem que pode ocorrer empacotamento π - π em cada um dos compostos, ao invés de diferentes conformações no estado sólido e em solução tendo em consideração a rigidez da estrutura dos anéis aromáticos.

Por último foram determinados os rendimentos quânticos de fluorescência, usando o método absoluto com o auxílio de um suporte para sólidos. Os resultados obtidos permitem concluir que no estado sólido este parâmetro aumenta cerca de 4 a 7 vezes relativamente aos valores observados em solução, como reportado na **Tabela 3.8**. Este aumento pode ser justificado pelo estado de “empacotamento” a que ficam submetidas as moléculas num filme, o que para moléculas que apresentam efeito AIE em solução, mostra que este efeito também é observado em estado sólido.

Tabela 3.8 Propriedades espectroscópicas dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, em solução (MeCN) e no estado sólido (filme), à temperatura ambiente (293 K), juntamente com os valores obtidos para os rendimentos quânticos de fluorescência, usando o método da esfera integradora.

Acrónimo	Meio	$\lambda_{máx}^{abs}$ (nm)	$\lambda_{máx}^{em}$ (nm)	Δ_{SS}^b (nm)	Δ_{SS}^b (cm ⁻¹)	ϕ_F
2a	Filme	325	395	70	5453	0.047
	MeCN	318	373	55	4637	0.010
2b	Filme	325	393	68	5324	0.077
	MeCN	314	376	62	5251	0.011
2c	Filme	325	392	67	5259	NO
	MeCN	319	374	55	4610	0.012

^bO desvio de Stokes foi calculado de acordo com a **equação 3.5**; *NO: (não observado) devido à presença de irregularidades do filme não foi possível determinar com exatidão o rendimento quântico de fluorescência do composto **2c**.

Conclusão

No presente trabalho procurou estudar-se, segundo uma perspectiva fotofísica e fotoquímica, três novos complexos binucleares derivados de Au(I), em vários solventes. As características eletrônicas, espectrais e fotofísicas dos novos compostos foram estudadas através de espectroscopia de absorção UV-Vis e de luminescência, no estado estacionário e resolvida no tempo, permitindo a determinação das características espectrais, rendimentos quânticos de fluorescência e fosforescência e a formação de oxigênio singuleto através das quais se pôde obter as constantes associadas aos processos de desativação radiativos e não radiativos.

A caracterização destes sistemas permitiu interpretar e racionalizar as seguintes conclusões:

(i) Caracterização do estado singuleto

O estudo evidencia o seu máximo de absorção próximo dos 320 nm referente a transições eletrônicas intraligandos (IL) do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ para o ligando orgânico (**1**) e transições eletrônicas do tipo MLCT e intraligando (IL) após a complexação (**2a-c**). Os espectros de emissão destes compostos apresentam uma banda central a 380 nm. Estes dados foram confirmados através de cálculos teóricos ao nível da teoria DFT e TD-DFT, detalhados no Capítulo IV.

Comparando os resultados obtidos para o ligando orgânico (**1**) e os complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, observa-se que estes absorvem e emitem nas bandas características atribuídas ao composto análogo, 7-hidroxi-4-metilcumarina (**L**, 7H4MC). Por outro lado, não se observa nenhum deslocamento significativo, visto que o ligando orgânico (cromóforo) que apresenta conjugação é responsável pela absorção presente em todos os compostos. A coordenação de dois átomos de ouro(I) e das *bis*(difenilfosfinas) não altera significativamente o ambiente químico da 7-hidroxi-4-metilcumarina, independentemente da natureza do solvente.

A modificação da estrutura central dos compostos com a variação do tamanho da cadeia alifática do espaçador, em termos de eficiência no processo de fluorescência a 293 K (traduzida pelo valor do rendimento quântico de fluorescência), não introduz alterações significativas. Deste modo, conclui-se que as propriedades luminescentes dos três novos complexos binucleares de Au(I) são localizadas no cromóforo, embora possam ser perturbadas e afetadas pela presença do átomo pesado.

(ii) Decaimentos de Fluorescência

Através da obtenção dos tempos de vida de fluorescência de todos os compostos, nos cinco solventes, é possível verificar que o ligando orgânico (**1**) é monoexponencial e, como tal, apresenta apenas uma espécie – o monómero. Para os complexos de Au(I), este estudo é extremamente relevante dado que foi possível atribuir a presença de duas espécies associadas ao monómero e ao

agregado. Deste modo, prevê-se que estas espécies coexistam em simultâneo, ainda que, a espécie dominante seja o monómero. Tal pode ser confirmado pelos valores obtidos para os fatores pré-exponenciais bem como os estudos efetuados variando a concentração e a temperatura.

(iii) Determinação das constantes de velocidade

A conjugação dos valores obtidos para os rendimentos quânticos de fluorescência com os tempos de vida de fluorescência permitiu determinar o valor das constantes de velocidade radiativas e não radiativas. De um modo geral e, independentemente dos substituintes, a principal via de desativação do estado excitado destes compostos corresponde aos processos não radiativos (k_{NR}).

(iv) Caracterização do estado tripleto

Neste trabalho foi possível obter os espectros de emissão de fosforescência dos compostos **1** e **2a-c** (em 2-metiltetrahydrofurano) que revelam uma banda vibracionalmente resolvida a 490 nm. O tempo de vida do estado tripleto é da ordem de 1 segundo. O rendimento quântico de formação do oxigénio singuleto, ϕ_{Δ} , é relativamente baixo ($\approx 0.02-0.03$), o que também sugere que a conversão intersistemas não é o processo principal nestes compostos.

A partir das observações apresentadas pode-se concluir que os três novos compostos estudados satisfazem um dos requisitos para constituir uma camada orgânica dos dispositivos emissores de luz: é um material com boas características luminescentes. No entanto, a complexidade do presente trabalho e o seu âmbito de aplicação exige um estudo futuro mais detalhado.

3.3. Emissão Induzida por Agregação (AIE)

De forma a estudar a possibilidade destes compostos exibirem o efeito AIE e a presença de agregados, teve-se em consideração a mistura binária de bom e mau solvente (acetonitrilo:água, respetivamente), em diversas proporções, à temperatura ambiente. Para tal foi necessário recorrer a espectroscopia de absorção e emissão de fluorescência, tempos de vida de fluorescência através da técnica TCSPC e dispersão dinâmica de luz (DLS). Adicionalmente, construiu-se o diagrama de cromaticidade (CIE) de forma a obter uma representação visual que permitisse contribuir para a clareza do fenómeno observado. Estudos preliminares do modo de interação intra- e intermolecular desta espécie (agregado) foram efetuados, com o objetivo de confirmar as premissas enunciadas ao longo da presente dissertação. A atribuição das transições envolvidas nos diferentes compostos não será explorada neste tópico de discussão, dado que, aquando a análise das propriedades espectrais e fotofísicas foi efetuado um estudo mais aprofundado com recurso a cálculos teóricos ao nível DFT e TD-DFT.

Tal como mencionado no capítulo introdutório, muitos fluoróforos orgânicos e inorgânicos podem apresentar propriedades fotofísicas bastante diferentes dependendo da concentração em que estão presentes em solução. Em altas concentrações, fluoróforos planares tendem a formar agregados que causam a supressão da emissão de fluorescência. Este fenómeno é comumente designado por ACQ (do inglês, *Aggregation Caused Quenching*). Contudo, em alguns compostos ocorre o fenómeno inverso. Com a restrição de rotação e fotoisomerização ocorre o aumento da intensidade de emissão de fluorescência induzida por agregação, AIE (do inglês, *Aggregation Induced Emission*).

Na literatura encontram-se reportados alguns exemplos de complexos de Au(I) que exibem AIE e, com especial atenção, os complexos alquinil-Au(I)-fosfina.¹⁴ A sua linearidade e a presença da interação aurofílica em complexos organometálicos de Au(I), tem contribuído para a intensa investigação na síntese de compostos com possibilidade de favorecer a formação de agregados supramoleculares, dado que estas interações desempenham um papel fundamental na emissão resultante.¹⁵ Contudo, esta não é a condição necessária para que compostos da mesma classe exibam AIE. Os agregados supramoleculares de Au(I) ainda fazem parte de uma área emergente de pesquisa, uma vez que, a maioria dos exemplos relatados até agora são bastante recentes.

Para confirmar a natureza AIE dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, foram adquiridos espectros de absorção e de fotoluminescência (PL) em misturas diluídas de MeCN:H₂O, com sucessivas quantidades de água (% v/v). Para estes sistemas, a água é um “anti-solvente” (mau solvente) dado que estes compostos são pouco solúveis em H₂O, enquanto o MeCN é um bom

solvente. Tendo em consideração as misturas binárias consideradas, a estratégia adotada incide na formação de partículas agregadas, com o aumento no teor de água ($f_{\text{H}_2\text{O}}$), de soluções que se encontram bem dissolvidas e dispersas em MeCN puro. Com estas variações espera-se que ocorra uma alteração nos espectros de absorção e de fotoluminescência devido a mudanças conformacionais e modos de interação nos diferentes estados de solução (MeCN puro e misturas binárias).

3.3.1. Espectroscopia de absorção eletrónica: dependência com as misturas binárias MeCN:H₂O

Inicialmente, o estudo incidiu na preparação de soluções numa mistura binária de bom (MeCN) e mau (H₂O) solvente. A escolha do acetonitrilo, como solvente polar, reside no facto de este possuir uma elevada constante dielétrica e, igualmente, elevada capacidade de doação de ligação de hidrogénio (semelhantes à da água). Esta mistura torna-se, assim, num solvente muito mais polar do que a maioria de outros solventes orgânicos. Deste modo, fez-se variar a fração de água entre 0 e 90 % (de 10 em 10 % v/v), considerando sempre o mesmo volume de solução final (2 mL) e concentração da solução *stock* (10^{-6} M). Mais detalhes relativamente ao procedimento experimental referente à preparação das soluções encontram-se descritos na secção 5.3.12, Capítulo V. Na **Figura 3.12** é possível observar os espectros de absorção obtidos para todas as soluções em estudo, à temperatura ambiente. Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos, o estudo também recaiu sobre o ligando orgânico (**1**), que se revelou extremamente importante para clarificar o fenómeno em estudo.

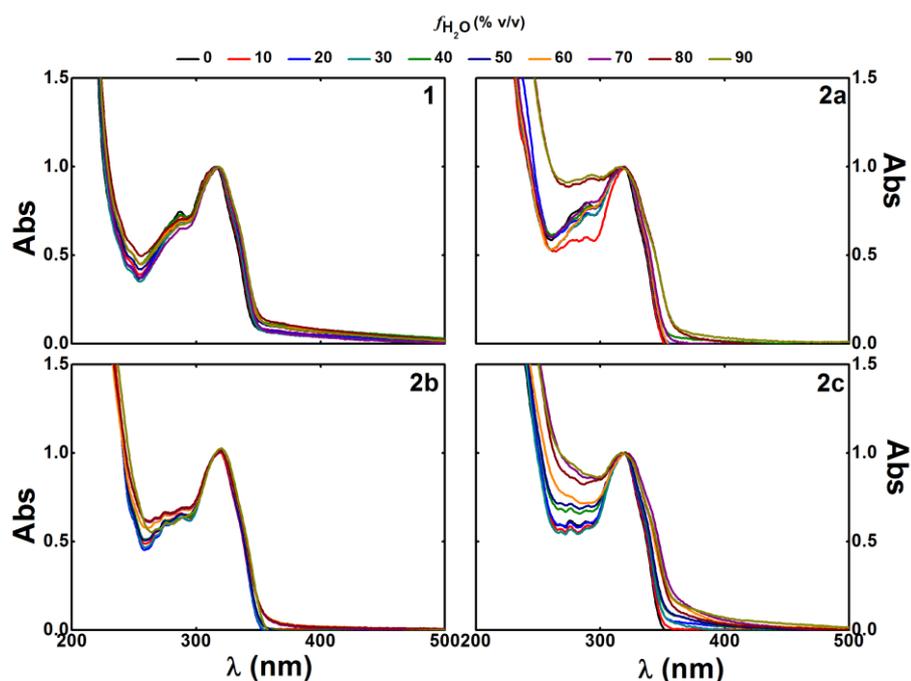


Figura 3.12 Espectros de absorção UV-Vis normalizados, em diversas frações acetonitrilo:água, do ligando orgânico (**1**) e dos complexos binucleares derivados de Au (I), **2a-c**.

Através da observação da **Figura 3.12**, que salienta os espectros de absorção da solução nas misturas binárias MeCN:H₂O (isto é, entre 0 e 90% de H₂O, % v/v), é possível verificar que os espectros de absorção sofrem uma alteração no seu perfil e forma da banda, que apresenta o seu máximo de absorção próximo dos 320 nm. Estas mudanças espectrais são mais evidentes nos complexos binucleares de Au(I), **2a-c**. Esta evidência pode ser um indício da formação de agregados. Para clarificar estes resultados obtidos por espectroscopia de absorção UV-Visível, foi necessário recorrer ao auxílio de outras técnicas.

3.3.2. Fluorescência em estado estacionário: dependência com as misturas binárias MeCN:H₂O

Na tentativa de esclarecer os resultados obtidos, foram adquiridos os espectros de emissão e excitação de fluorescência das diferentes soluções, referidas anteriormente. Na **Figura 3.13**, encontra-se representada a dependência dos espectros de emissão de fluorescência do ligando orgânico (**1**) e dos compostos **2a-c**, em função das diferentes proporções da mistura acetoneitrilo:água.

Uma análise detalhada da **Figura 3.13** permite concluir *a priori* que o comportamento do perfil dos espectros de emissão de fluorescência do ligando orgânico (**1**) apresenta uma sequência distinta dos compostos **2a-c**. Isto significa que, para o ligando orgânico, à medida que aumentamos a proporção de água (% v/v) nas misturas consideradas, ocorre um aumento gradual da intensidade de emissão de fluorescência. Esta análise pode ser acompanhada pelo aumento sucessivo da área de intensidade de fluorescência representada na **Figura 3.13 (B)**. Pelo contrário, no que diz respeito aos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, uma análise mais cuidadosa permite verificar que ocorre um aumento progressivo da intensidade de emissão de fluorescência para soluções contendo aproximadamente 50-60% de H₂O (% v/v), sem que ocorra uma alteração da forma e perfil do espectro. Para soluções com percentagem maioritária do solvente água ($\geq 70\%$ de H₂O) verifica-se um decréscimo gradual da intensidade de emissão de fluorescência. O composto **2b** parece ser uma exceção, dado que na solução com 90% de H₂O ocorre novamente um aumento de emissão de fluorescência. Mais uma vez, a representação das áreas de intensidade nas diversas misturas em estudo, permite acompanhar a influência do “mau solvente” na emissão de fluorescência dos complexos de Au(I).

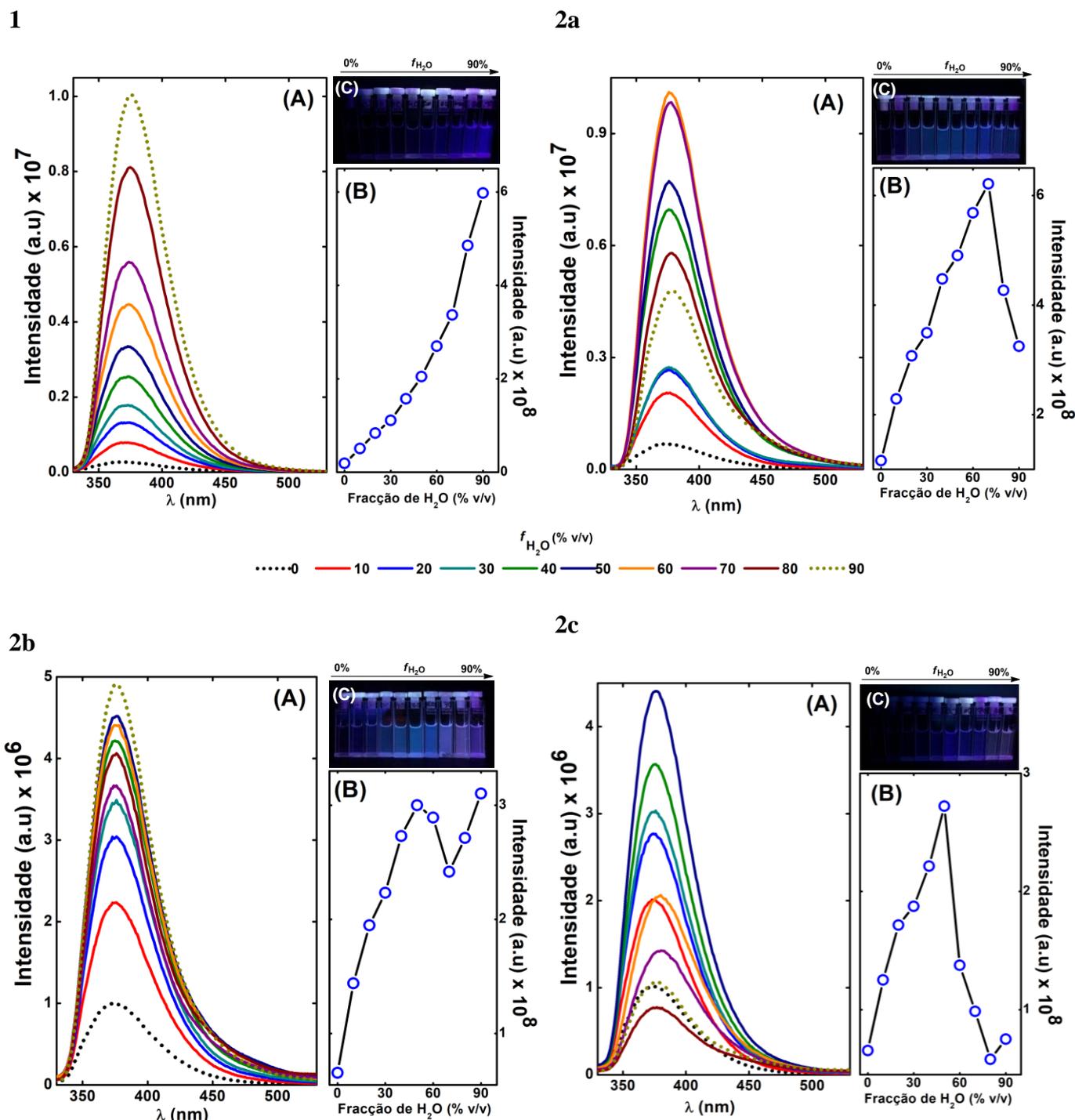


Figura 3.13 (A) Espectros de emissão de fluorescência, (B) representação da área de emissão e (C) fotografia representativa da fotoluminescência com lâmpada UV a 365 nm, na mistura acetonitrilo:água, para diferentes frações de H_2O .

Esta inversão no perfil dos espectros de emissão de fluorescência, dos complexos binucleares derivados de Au(I), pode dever-se ao modo de interação que cada um dos compostos pode adotar nas misturas consideradas. Relativamente ao composto **2c**, é importante salientar que o comprimento de onda máximo de emissão varia ligeiramente com o aumento da fração de H_2O ,

ocorrendo um desvio para o vermelho (tal é evidente através, por exemplo, da comparação visual entre o espectro de emissão de fluorescência a 30 e 60% de H₂O).

É comum em moléculas orgânicas, quando se efetuam estudos em misturas de solventes ou até mesmo em solventes orgânicos puros, o aparecimento de uma nova banda ao qual pode ser atribuída a formação de um agregado, dímero, excímero, excíplexo, estado envolvendo transferência de carga (CT), moléculas nas suas formas neutra, aniônica ou catiônica. No presente estudo, como se pode observar quer nos espectros de absorção quer nos espectros de emissão de fluorescência, não ocorre a formação de uma nova banda. Contudo, a alteração do perfil nos espectros de absorção e de emissão de fluorescência é indicativo de que podemos estar perante a formação de agregados, ou seja, o fenómeno de AIE. Neste sentido, o recurso à técnica de contagem de monofotão resolvida temporalmente (TCSPC) revelou-se extremamente importante para a atribuição de dois tempos de vida (um curto e um longo), que variam ao longo da adição sucessiva de H₂O, associados a duas espécies presentes nos sistemas em estudo: monómero e agregado.

3.3.3. Fluorescência em estado dinâmico: dependência com as misturas binárias MeCN:H₂O

Com o recurso à técnica de TCSPC, pretende-se interpretar e racionalizar o efeito da concentração de água (% v/v) e a sua influência nos equilíbrios existentes, para os sistemas em estudo. Estas soluções na mistura acetonitrilo:água, parecem constituir uma ferramenta bastante útil no tratamento e visualização destes sistemas pois, ao aumentar sucessivamente a fração de água, pretende-se favorecer gradualmente o aparecimento da espécie associada ao agregado, em detrimento da espécie monomérica.

Para a determinação dos tempos de decaimento de fluorescência das sucessivas soluções, à temperatura ambiente, considerou-se o comprimento de onda de emissão 375 nm, próximo do máximo de emissão de fluorescência comum a todos os compostos. Este estudo sistemático foi realizado para o ligando orgânico (**1**) e para os compostos **2a-c**. No ligando orgânico (**1**), apenas foi necessário recorrer a uma equação monoexponencial para ajustar corretamente o decaimento de fluorescência, indicando a presença de apenas uma espécie – o monómero. Através da representação dos seus tempos de decaimento em função da fração de H₂O (% v/v), verifica-se que ocorre um aumento progressivo do seu tempo de vida, à medida que o teor de água aumenta, tal como representado na **Tabela 3.9**. Tendo em consideração que em todas as soluções apenas foi necessário aplicar uma exponencial, o fator pré-exponencial a_i é unitário (1).

Tabela 3.9 Parâmetros dos decaimentos de fluorescência (τ_i) obtidos para o ligando orgânico (**1**), com $\lambda_{exc}=268$ nm e T=293 K, em diferentes frações de H₂O (% v/v).

f_{H_2O} (% v/v)	τ_i (ns)	χ^2
0	0.084	0.93
10	0.074	1.06
20	0.111	1.01
30	0.138	1.10
40	0.168	0.98
50	0.199	1.09
60	0.293	0.99
70	0.363	1.12
80	0.485	1.13
90	0.585	1.07

No caso dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, a análise dos tempos de vida revelou-se mais complexa, mas bastante esclarecedora, uma vez que, permitiu atribuir com clareza a segunda espécie associada ao agregado. Nas **Figuras 3.14-3.17** encontram-se representados, individualmente para cada composto, os tempos de decaimento, os fatores pré-exponenciais e a contribuição fracionária (em percentagem) das espécies presentes, em função da fração de H₂O (% v/v), obtidos através dos decaimentos de fluorescência.

Para cada análise individual das soluções independentes dos compostos **2a-c** foi necessário, matematicamente, recorrer a uma lei de decaimento bi-exponencial para ajustar corretamente o decaimento de fluorescência,

$$I_{sol.}(t) = \sum_{i=1}^n a_i e^{-t/\tau_i} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

onde τ_i são os tempos de decaimento e a_i os fatores pré-exponenciais que representam a contribuição de cada termo exponencial para $t=0$.

A contribuição fracionária de cada espécie (C_i) foi determinada através da seguinte equação¹⁶,

$$C_i(\%) = \frac{a_i \tau_i}{\sum_{i=1}^n a_i \tau_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.15})$$

onde n representa o número de termos exponenciais e a_i a contribuição de cada termo exponencial, para $t=0$, e τ_i o tempo de decaimento associado.

Para o composto **2a**, o pré-exponencial a_{i1} diminui progressivamente com o aumento da porção de H₂O (f_{H_2O}). Na mistura que contém apenas 10% de H₂O já é possível atribuir uma contribuição significativa a uma segunda espécie. Isto significa que, nestas condições de mistura de bom e mau solvente, no estado fundamental ocorre a possibilidade de existência de agregados pré-

formados, coexistindo com a forma da molécula isolada, o monómero. Por outro lado, é visível na representação gráfica da **Figura 3.14**, que a componente mais curta (τ_1) perde praticamente toda a sua contribuição (em termos de %C, ou seja, de contribuição para a fluorescência), para frações de 80 e 90% H₂O; porém e como pode ser visto pelo valor do pré-exponencial a_{11} esta espécie ainda existe, para misturas de 80 e 90% de água, para $t=0$ com um valor de cerca de 0.3; ou seja, encontra-se presente no estado fundamental. Com base nesta análise, podemos considerar que temos a presença do monómero, sendo a espécie predominante (no estado excitado) o agregado. De um modo geral, pode-se afirmar que a contribuição do agregado sem adição de água, a 375 nm, é negligenciável. Enquanto que, à medida que adicionamos sucessivas quantidades de H₂O a contribuição do agregado começa (logo na primeira fração) a predominar sobre a do monómero. Estes resultados estão de acordo com a fundamentação teórica intrínseca ao fenómeno de AIE. A adição sucessiva de um “anti-solvente” (neste caso, a água) promove a formação de partículas agregadas, que não se formam de modo predominante num solvente orgânico puro (neste caso, o acetonitrilo).

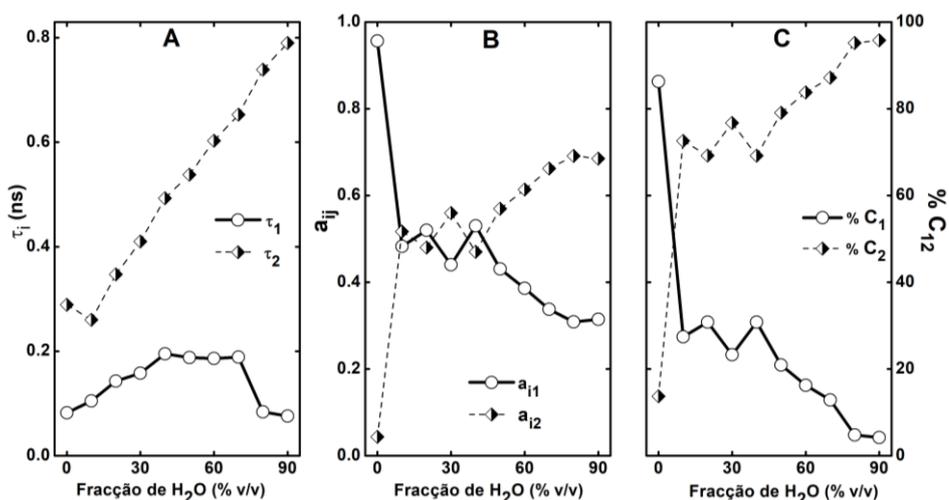


Figura 3.14 Parâmetros dos decaimentos de fluorescência obtidos para o composto **2a** na mistura de acetonitrilo:água. Dependência dos (A) tempos de decaimento, (B) dos fatores pré-exponenciais e da (C) contribuição de cada espécie com a percentagem de água (% v/v).

Na **Figura 3.15**, encontra-se ilustrada a alteração que ocorre no perfil das curvas de decaimento à medida que aumenta, de forma gradual, a proporção de água (0, 10, 50 e 90% H₂O, % v/v). É notória a mudança que ocorre no perfil dos decaimentos, sendo visível o tempo de vida mais curto (100% de acetonitrilo) e o tempo de vida mais longo (e como tal, um perfil mais prolongado) associado à predominância do agregado com uma diminuta “contaminação” do monómero, tal como discutido anteriormente.

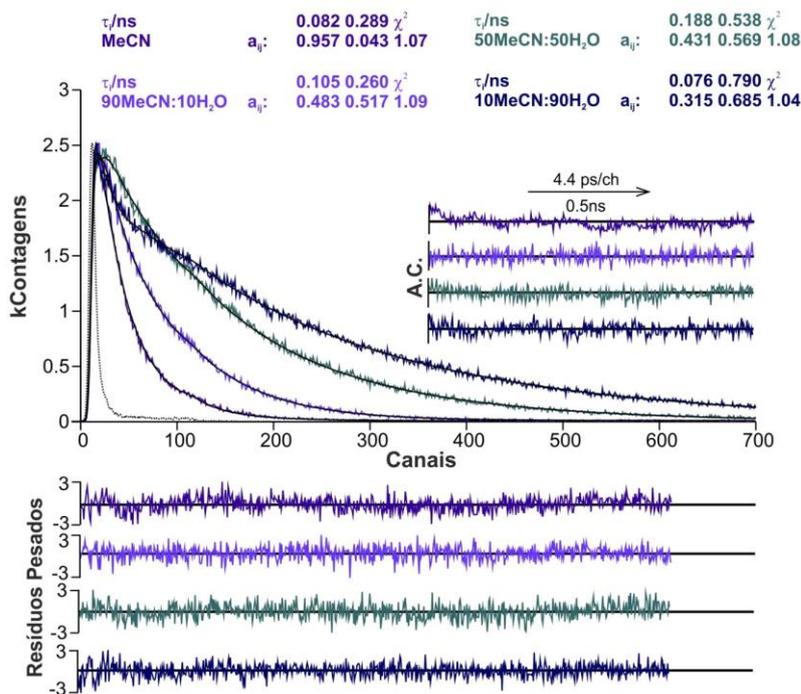


Figura 3.15 Decaimentos de emissão de fluorescência, juntamente com os valores dos tempos de decaimento e fatores pré-exponenciais, obtidos da análise individual dos decaimentos. A função de autocorrelação (A.C.), os resíduos pesados e o valor do χ^2 permitem uma avaliação da qualidade do ajuste.

A mesma análise foi realizada para os compostos **2b** e **2c**. Os tempos de decaimento de fluorescência, bem como os fatores pré-exponenciais, colhidos para o comprimento de onda a 375 nm encontram-se representados nas **Figuras 3.16** e **3.17**, em função da fração de H₂O. Tal como no composto **2a**, também nestes compostos a análise individual dos decaimentos revelou existir a necessidade de introdução de uma segunda exponencial para ajustar corretamente os tempos de vida de fluorescência.

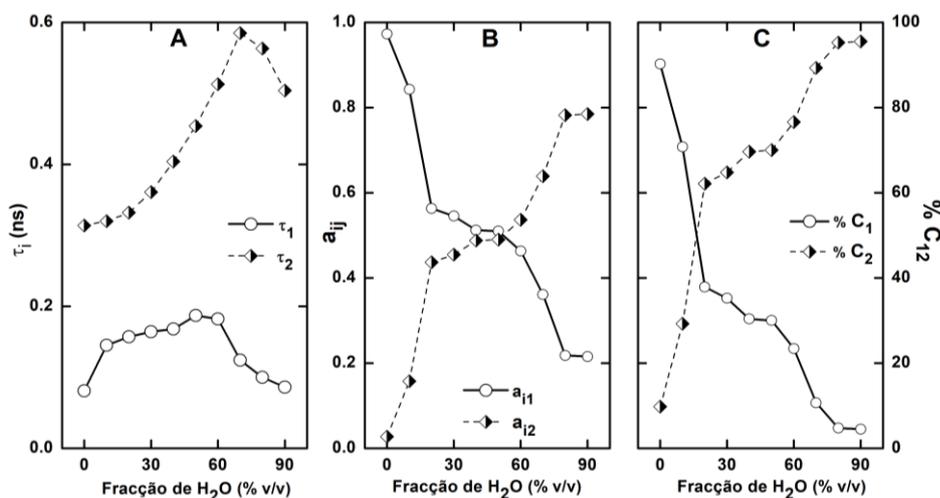


Figura 3.16 Parâmetros dos decaimentos de fluorescência obtidos para o composto **2b** na mistura de acetonitrilo: água. Dependência dos (A) tempos de decaimento, (B) dos fatores pré-exponenciais e da (C) contribuição de cada espécie com a percentagem de água (% v/v).

De igual modo, para os compostos **2b** e **2c**, o pré-exponencial a_{i1} diminui progressivamente com o aumento gradual da fração de H_2O (f_{H_2O}). Tendo em consideração a representação dos tempos de vida e das contribuições associadas a ambas as espécies, pode-se concluir que no estado fundamental já existe a possibilidade de ocorrer a formação de agregados (que se torna a espécie predominante, isto é, mais emissiva para soluções com fração $>20\%$ de H_2O (% v/v). A representação das curvas do perfil dos decaimentos nas diferentes soluções dos compostos **2b** e **2c** encontram-se em anexo no Apêndice A, Capítulo VI.

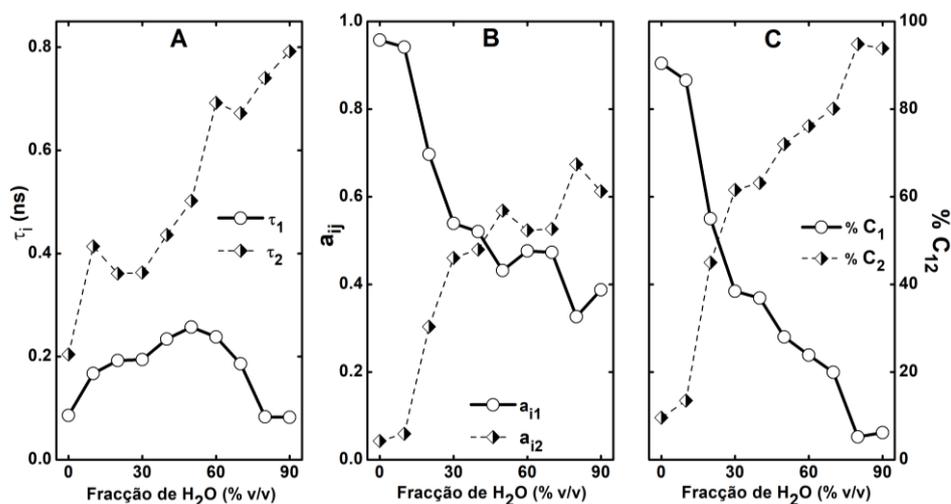


Figura 3.17 Parâmetros dos decaimentos de fluorescência obtidos para o composto **2c** na mistura de acetonitrilo:água. Dependência dos (A) tempos de decaimento, (B) dos fatores pré-exponenciais e da (C) contribuição de cada espécie com a percentagem de água (% v/v).

3.3.4. Análise global

A análise dos decaimentos de fluorescência do ligando orgânico (**1**) comparativamente com os complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, permitiram enumerar conclusões extremamente relevantes para a interpretação dos sistemas em estudo.

Em acetonitrilo puro e nas misturas do meio envolvente (MeCN: H_2O), os tempos de vida de fluorescência ajustados através da soma de duas exponenciais revelaram a existência de duas espécies com tempos de vida de fluorescência distintos, para os compostos **2a-c**. A espécie com um tempo de vida longo foi atribuída à formação de agregados. Esta premissa pode ser verificada através do fator pré-exponencial a 375 nm, associado ao tempo de decaimento mais curto (a_{i1}), atribuível ao monômero livre (molécula isolada), que diminuiu com a percentagem de água no meio envolvente. Pelo contrário, o fator pré-exponencial associado ao tempo de vida mais longo (a_{i2}) tem tendência a progredir a este comprimento de onda, com o aumento da percentagem de água, demonstrando claramente a predominância em termos da contribuição para a emissão, da segunda

espécie atribuída ao agregado (aumento progressivo da contribuição dinâmica, % C_i). Estas observações corroboram com as conclusões enunciadas aquando a análise dos tempos de decaimento nos solventes orgânicos (seção anterior).

A dependência temporal de intensidade de fluorescência pode ser traduzida pela seguinte lei exponencial:

$$I_{375}(t) = a_{i1}e^{-\lambda_1 t} + a_{i2}e^{-\lambda_2 t} \quad (\text{Eq. 3.16})$$

onde λ_1 e λ_2 correspondem ao inverso dos tempos de decaimento τ_1 e τ_2 , respetivamente, enquanto que a_{i1} e a_{i2} são os fatores pré-exponenciais associados a esses tempos de decaimento de fluorescência.

É de realçar, que no caso dos compostos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, a representação dos espectros de absorção reflete uma mudança no seu perfil à medida que se altera a percentagem de H₂O (% v/v), tal como referido anteriormente. A título de exemplo, a **Figura 3.18** representa o espectro de absorção da solução do composto **2a** em acetonitrilo (isto é, na ausência de H₂O), na qual predomina o monómero, e o espectro de absorção da solução com 90% de H₂O (contribuição maioritário do agregado). Através da análise da **Figura 3.18**, verifica-se que o perfil da banda de absorção se altera. Esta mudança pode explicada pela espécie mais emissiva, nesta última solução, ser atribuída ao agregado. Contudo, verifica-se que a existência de uma banda de absorção relativa a agregados existentes no estado fundamental encontra-se sobreposta pela banda de maior intensidade do monómero, **Figura 3.18**.

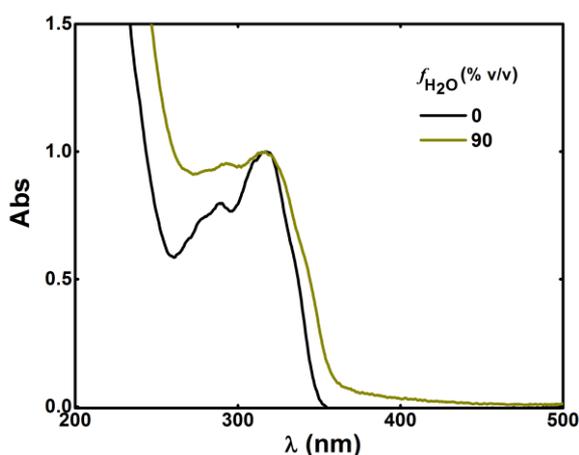


Figura 3.18 Espectros de absorção normalizados do composto **2a** nas misturas binárias acetonitrilo:água (0% H₂O e 90% H₂O, % v/v).

A CIE (do francês, *Commission Internationale de l'Eclairage* ou Comissão Internacional de Iluminação) é uma entidade internacional independente, fundada em 1931. O sistema CIE define a sensação de cor baseado em três elementos: a luminosidade ou claridade, a tonalidade ou matriz e a

saturação ou cromaticidade. O auxílio de espectrofotômetros (ou colorímetros), que medem a luz refletida das amostras em cada comprimento de onda ou em faixas específicas, permite quantificar os dados espectrais para determinar as coordenadas de cromaticidade xy de cada amostra e apresenta a informação em termos numéricos.

Para o presente estudo, foram determinadas as coordenadas de cromaticidade xy com o principal objetivo de demonstrar a mudança de cor da emissão fotoluminescente de cada composto, com a adição sucessiva de água. Através das coordenadas numéricas obtidas para quatro das dez soluções da mistura acetonitrilo:água, verifica-se que estas são diferentes, tal como seria de esperar. É importante salientar que para as soluções com teor de 0 e 10% de H₂O (% v/v), a posição das suas coordenadas xy representadas pelo sistema CIE 1931 são relativamente próximas, tal como pode ser verificado na **Figura 3.19 (A)**. Por sua vez, nas soluções que apresentam um teor mais elevado de H₂O (50, 60 e 90% H₂O, % v/v) ocorre um ligeiro afastamento das coordenadas xy relativamente às soluções que contém maioritariamente acetonitrilo, isto é, na ausência de água. Estes dados, ainda que meramente ilustrativos, indicam que as espécies presentes em solução, provavelmente, são diferentes.

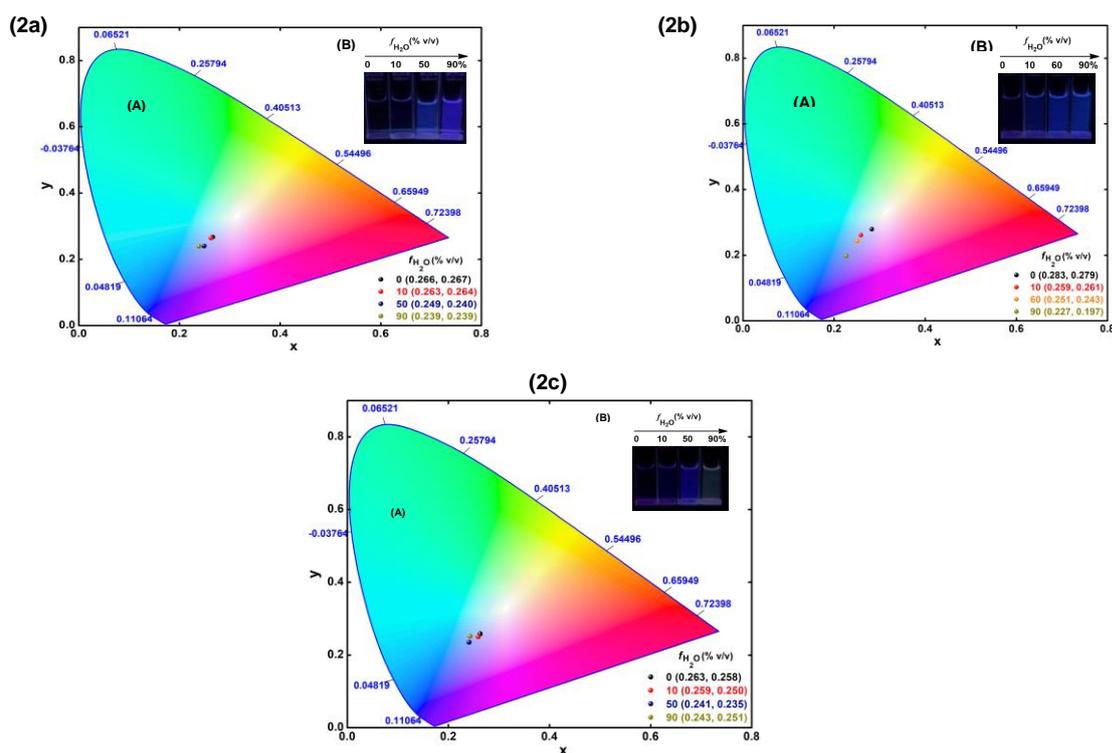


Figura 3.19 (A) Representação das coordenadas de cromaticidade xy (CIE 1931) de cada composto em quatro soluções com diferentes frações da mistura acetonitrilo:água; **(B)** Fotoluminescência com irradiação UV a 365 nm, para diferentes frações de H₂O.

Através da observação da **Figura 3.19 (B)**, os compostos **2a-c** são quase não emissivos em MeCN puro (irradiação com luz UV a 365 nm). No entanto, quando o teor de água na solução de MeCN aumenta progressivamente, verificamos uma forte luminescência azul-violeta (à exceção do composto **2c** que exibe uma luminescência verde-azulada). Esta é uma característica reveladora de que estamos perante a presença de agregados e, como tal, estes compostos exibem AIE.

3.3.5. Dispersão dinâmica de luz (DLS) e índice de polidispersividade (PDI)

O impacto das moléculas de um solvente em partículas presentes na solução faz com que haja movimentos aleatórios. O movimento denominado Browniano depende da frequência e amplitude desses deslocamentos aleatórios, assim como do tamanho da partícula e da viscosidade do solvente ou meio envolvente. Dessa forma, partículas com tamanhos pequenos aumentam a frequência do movimento Browniano e podem ser detetadas através de dispersão dinâmica de luz, DLS (do inglês *Dynamic Light Scattering*). O equipamento de DLS ao emitir o feixe de luz que atinge as partículas presentes na solução a ser analisada (dispersas num solvente), promove o movimento Browniano das partículas que então é captado e gera o tamanho das partículas.¹⁷ O DLS é uma das técnicas de dimensionamento mais utilizadas para determinar tamanhos de partículas e/ou nanopartículas visto que é simples de executar e fornece informações que permitem caracterizar o tamanho médio das partículas, num curto período de tempo.

Os agregados foram caracterizados em termos dos seus diâmetros hidrodinâmicos (D_H) e índices de polidispersividade (PDI). O PDI é a medida da distribuição de diâmetro hidrodinâmico que derivada da análise cumulativa de DLS. Valores iguais ou menores que 0.1 de PDI descrevem medidas de suspensões monodispersas. Para valores próximos de 1 têm-se suspensões com polidispersividade elevada. A técnica de DLS permitiu determinar o tamanho médio dos agregados, em cada composto, em cinco soluções de mistura de bom e mau solvente (MeCN:H₂O). Na **Figura 3.20**, encontram-se representados os valores dos diâmetros hidrodinâmicos (D_H) em função da fração de H₂O (% v/v) obtidos a partir da média de três réplicas de cada solução.

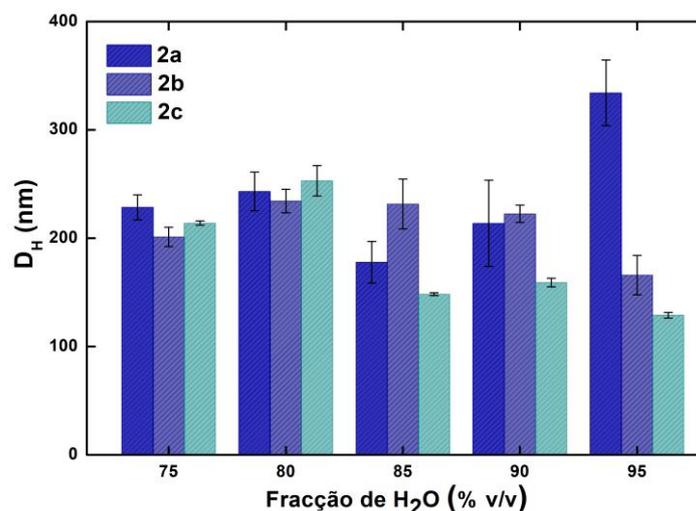


Figura 3.20 Representação dos valores obtidos para os tamanhos dos agregados em função da fração de H₂O (% v/v), nas cinco soluções consideradas.

O mesmo procedimento foi adotado para a possibilidade do ligando orgânico (**1**) formar agregados ainda que dos dados obtidos de absorção e de fluorescência estacionária e dinâmica não existam evidências de formação de uma segunda espécie, em solução. Como seria expectável, não foi possível observar a formação de agregados, através dos parâmetros analisados. Este resultado permite corroborar, uma vez mais, as conclusões proferidas anteriormente.

Os tamanhos médios determinados através da técnica de DLS correlacionam bem com a tendência de agregação observada para todos os compostos. Tendo em consideração que apenas foi possível obter valores dos tamanhos das partículas agregadas (tendo como parâmetro o índice de polidispersividade, PDI, e a reprodutibilidade dos valores) para frações superiores a 75% de H₂O. Verifica-se que também é nestas frações que se observa praticamente uma contribuição total do agregado (através da determinação percentual da contribuição da 2^a espécie calculada em cada solução). O composto **2a** revela tamanhos médios entre 178-334 nm, enquanto os compostos **2b** e **2c** tendem a formar agregados com tamanho médio em torno de 166-234 nm e 129-253 nm, respetivamente. As curvas de DLS e os valores médios obtidos para o índice de polidispersividade (PDI), nas misturas binárias acetonitrilo:água, encontram-se representadas no Apêndice B, Capítulo VI.

3.3.6. Simulação computacional: possibilidade de interação entre as moléculas

A simulação computacional surge como uma ferramenta que permite reproduzir um sistema real ou em modelar uma situação hipotética com o intuito de obter mais informação acerca deles. Neste sentido, a simulação pode ser considerada uma ferramenta teórica adicional na compreensão

de sistemas complexos. Com o intuito de elucidar os resultados experimentais, até aqui discutidos, bem como obter informação complementar acerca dos sistemas em estudo, recorreu-se a cálculos teóricos ao nível DFT e TD-DFT. Os resultados compilados de todas as técnicas refletem, possivelmente, um diferente grau de interação em cada um dos compostos **2a-c**. Estes resultados podem ser justificados por uma maior ou menor sobreposição das orbitais π , provenientes do cromóforo e da *bis*(difenilfosfina), que se pode traduzir numa menor coalescência destas orbitais por efeitos geométricos ou das distâncias entre essas unidades. A **Figura 3.21** pretende representar, genericamente, os principais modos de interação intra- e inter- moleculares que cada um dos complexos binucleares de Au(I) pode estabelecer de modo a promover a formação dos agregados.

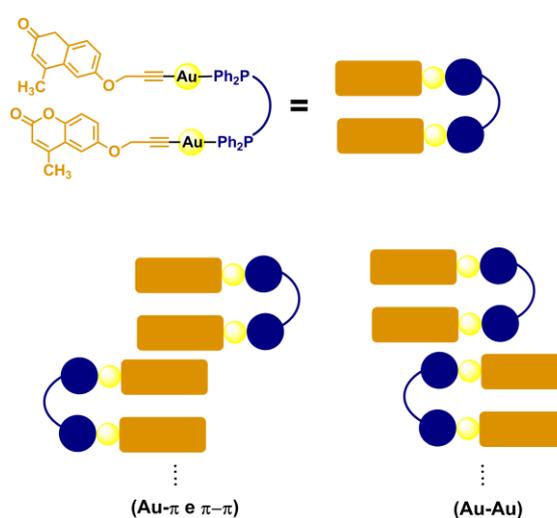


Figura 3.21 Representação do modo de interação das diferentes unidades que podem promover a formação dos agregados, nas misturas acetonitrilo:água.

Nos exemplos reportados na literatura, na grande maioria dos complexos no qual está presente a automontagem, esta é resultante de um processo conduzido pelo estabelecimento de interações Au...Au que estão diretamente envolvidas nas alterações das propriedades luminescentes. Contudo, não é só este tipo de interação que pode ser interpretada como sendo responsável pela formação de agregados supramoleculares. As interações π - π e Au- π também podem estar envolvidas nessas mudanças, uma vez que, a presença de água irá favorecer as interações hidrofóbicas.

Neste sentido, foram iniciados cálculos teóricos ao nível DFT e TD-DFT para simular qual a estrutura mais provável que o agregado pode adotar, em solução. Os estudos foram iniciados considerando a conformação mais simples, isto é, a associação de duas moléculas iguais (dímero) que podem estabelecer entre si dois principais tipos de interação, tal como representado na **Figura 3.21**. O objetivo deste estudo pretende correlacionar, se possível, o tamanho teórico determinado

para as estruturas idealizadas com os tamanhos médios dos agregados determinados através da técnica de DLS.

Para o composto **2c**, uma estrutura de dímero foi otimizada ao nível DFT e as suas propriedades espectroscópicas calculadas. Na **Figura 3.22**, encontram-se representadas as geometrias otimizadas para o monómero (**A**) e para uma das possibilidades de conformação que o agregado representado sob a forma de dímero (**B**) pode adotar. A análise e detalhes computacionais ao nível DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJJC encontram-se descritos no Capítulo VI. De salientar que a metodologia computacional não será objeto de fundamentação na presente secção dada que é posteriormente explorada no Capítulo IV. Deste modo será apenas dada ênfase aos resultados obtidos computacionalmente referentes à estrutura dimérica.

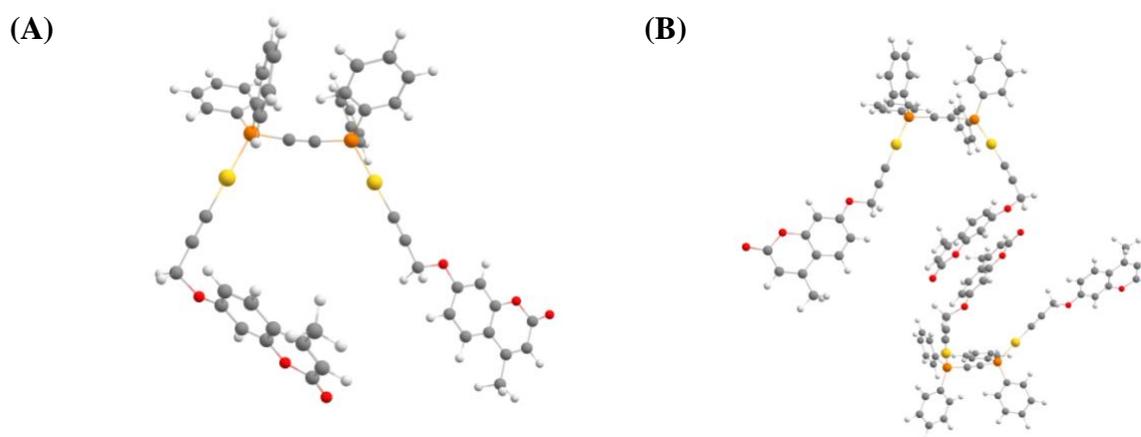


Figura 3.22 (A) Geometria otimizada ao nível DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJJC do monómero do composto **2c** e (B) geometria otimizada de um possível dímero do composto **2c**. As duas geometrias representadas foram obtidas numa condição de vácuo. Carbono (●); Hidrogénio (●); Oxigénio (●); Ouro (●); Fósforo (●)

A partir das geometrias otimizadas foram calculadas as suas propriedades espectroscópicas. A simulação do espectro de absorção foi executada ao nível TD-DFT com a funcional LC-BPBE($\omega=0.2$). Através da observação da **Figura 3.23**, verifica-se que o espectro de absorção do dímero e do monómero não reproduz exatamente o pico experimental (de maior intensidade). Contudo, através dos resultados experimentais discutidos anteriormente, é possível que uma mistura de monómero e agregado estejam presentes no espectro de absorção em solução. O comprimento de onda máximo de absorção teórico do dímero corresponde a 345 nm e, por sua vez, o comprimento de onda do monómero é de 314 nm, no vácuo. Além disso, é necessário ter em consideração que o estudo computacional foi efetuado numa condição de vácuo, o que pode ter contribuído também para o afastamento do valor de absorção expectável (próximo dos 320 nm). Aliado a esta condição de ambiente não solvatado, de referir que o cálculo efetuado para esta conformação, em particular, não convergiu totalmente. Este fator pode dever-se a uma limitação computacional que não permite

aferir e discutir com precisão os resultados obtidos computacionalmente. Ainda assim, os resultados preliminares conseguidos para esta geometria de dímero permitem racionalizar alguns dos parâmetros pretendidos, nomeadamente, o tipo de interação, as orbitais envolventes e o tamanho do dímero. De referir que existe ainda uma gama variada de possibilidades de estruturas e, conseqüentemente, interações que estes dímeros podem adotar e, como tal, é necessário prosseguir o seu estudo.

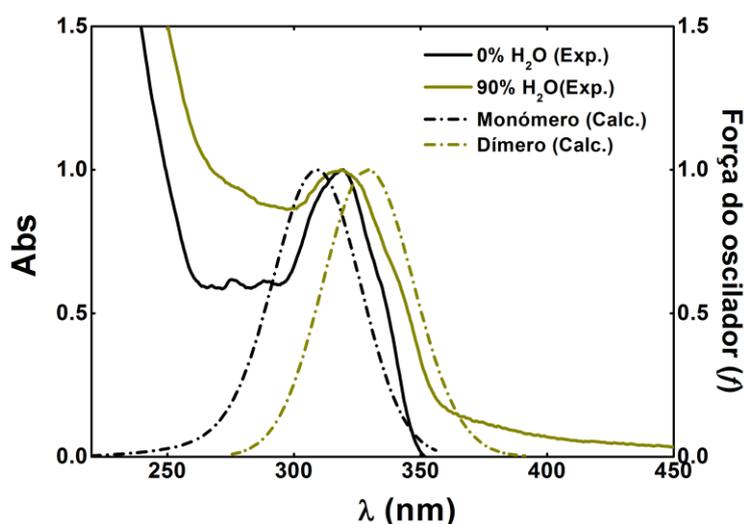
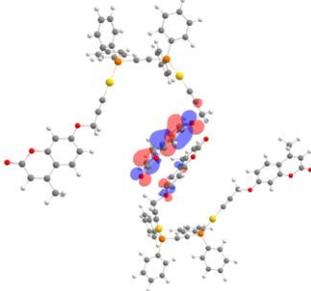
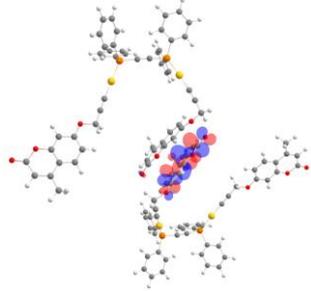
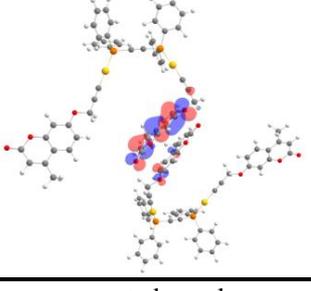
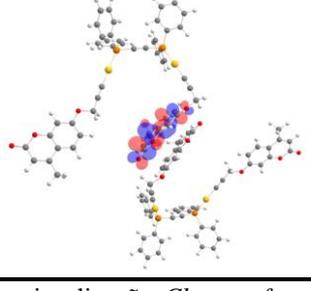


Figura 3.23 Espectros de absorção teóricos normalizados do composto **2c** na forma monomérica (linha tracejada a preto) e dimérica (linha tracejada a esverdeado) em comparação com o espectro experimental considerando a solução em que o monómero é maioritário, 0% de H₂O, (linha contínua a preto) e a solução que favorece a formação do agregado, 90% de H₂O (linha contínua a esverdeado).

Os cálculos teóricos das energias das transições eletrónicas do composto **2c** na sua forma dimérica, no vácuo, sugerem que a energia da transição $S_0 \rightarrow S_1$ (HOMO \rightarrow LUMO+4) corresponde a um comprimento de onda de 345 nm. Esta transição, com força do oscilador de 0.010, corresponde a uma transição entre as duas porções dos anéis aromáticos da cumarina em ambas as unidades (**Tabela 3.10**). Isto significa que, podem ser estabelecidas interações intermoleculares como previsto pelo modelo do modo de interação das duas unidades de monómero (π - π), como representado na **Figura 3.21**. A transição que ocorre nas orbitais HOMO \rightarrow LUMO+10, e força do oscilador 0.037, pode ser considerada do tipo ILCT ($\pi \rightarrow \pi^*$), pois a orbital HOMO está quase na sua totalidade distribuída nos anéis aromáticos de uma unidade do monómero e residualmente na porção da cumarina adjacente. A orbital LUMO encontra-se totalmente distribuída apenas numa das cumarinas, **Tabela 3.10**. A possibilidade de simular o modo de interação na formação de dímeros tornou-se bastante relevante para corroborar as premissas enunciadas anteriormente.

Tabela 3.10 Valor máximo de absorção obtido ao nível TD-DFT/(LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, força do oscilador (f), transições eletrônicas envolvidas e representação da densidade eletrônica das orbitais moleculares (O.M.) HOMO e LUMO para o composto **2c**, na sua forma dimérica, no vácuo.

f	λ (nm)	O.M. (%)	HOMO	LUMO
0.010	345	HOMO→LUMO+4 (32%)		
0.037	331	HOMO→LUMO+10 (61%)		

*As orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, foram representadas pelo programa de visualização *Chemcraft* versão 1.8. Carbono (●); Hidrogênio (●); Oxigênio (●); Ouro (●); Fósforo (●)

O tamanho teórico determinado para o dímero do composto **2c** corresponde a 31.4 Å, ou seja, 3.14 nm. Isto significa que a formação de dímeros não será a conformação adotada pelos agregados nas misturas binárias acetonitrilo:água. Neste caso, seria necessário a associação de 40 a 80 moléculas para obter agregados com o tamanho determinado através da técnica de DLS, para este composto em específico.

Outras das técnicas muito aplicadas para a determinação da morfologia resultante de moléculas auto-organizadas são as técnicas microscópicas por exemplo, SAXS – do inglês, *Small-Angle X-Ray Scattering*; SEM – do inglês, *Scanning Electron Microscopy*; TEM – do inglês, *Transmission Electron Microscopy*, DOSY – do inglês, *Diffusion Ordered Spectroscopy*, entre outras.

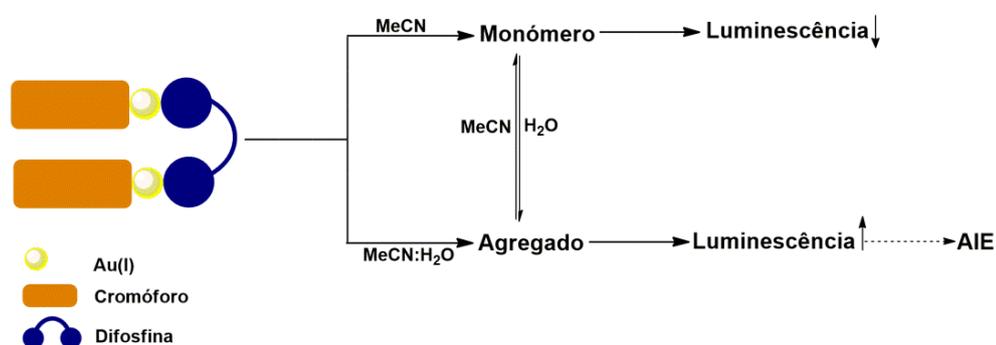
A identificação de formação de agregados também pode ser seguida através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (^1H) e fósforo (^{31}P), por variações no desvio químico, δ , em função da concentração e alargamento dos sinais com deformação da multiplicidade. Neste sentido, foram iniciados estudos de ambas as técnicas em acetonitrilo deuterado e na mistura acetonitrilo:água (20:80% H_2O , % v/v).

Conclusão

O comportamento dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, nas misturas acetonitrilo:água, revelou-se particularmente complexo e, para além de técnicas de absorção e fluorescência, fez-se uso da técnica de dispersão dinâmica de luz (DLS). Os resultados obtidos permitiram inferir que existem duas espécies no estado fundamental (monómero e agregado) que podem ser confirmadas através da análise bi-exponencial dos decaimentos de fluorescência e da técnica de DLS.

A alteração no perfil dos espectros de absorção, a variação da intensidade máxima de emissão de fluorescência e o aumento nos valores do parâmetro dos pré-exponenciais parecem ser indicativos de que o aumento na percentagem de água conduz ao aumento de interações entre as moléculas capazes de formar agregados, no estado fundamental. Os decaimentos de fluorescência do monómero e do agregado foram ajustados com recurso a duas somas exponenciais. O tempo de vida mais curto pode ser atribuído ao monómero (molécula isolada) e o tempo de vida mais longo é associado ao decaimento do agregado. A adição sucessiva de água faz com que a espécie predominante (e como tal, mais emissiva) seja o agregado, em relação ao monómero. A técnica de DLS permitiu obter os valores de tamanho médio dos agregados, nas misturas acetonitrilo:água, para frações superiores a 75% de H₂O (% v/v). Estudos computacionais preliminares foram iniciados de modo a prever o tipo de interação em cada composto.

A compilação dos resultados reportados, através do auxílio das diversas técnicas, permitem concluir que estes compostos exibem o fenómeno AIE, emissão induzida por agregação. Além disso, a revisão da literatura sobre complexos derivados de Au(I) que tenham um comportamento ativo de AIE corrobora com os resultados obtidos na presente dissertação.^{18,19,20,21,22} O **Esquema 3.1** resume as evidências obtidas com recurso às diferentes técnicas.



Esquema 3. 1

Bibliografia

1. Owen, A., *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*. **1996**.
2. Azenha, E. I. G.; Serra, A. C.; Pineiro, M.; Pereira, M. M.; Seixas de Melo, J. S.; Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J.; AMd'A, R. G., Heavy-atom effects on metalloporphyrins and polyhalogenated porphyrins. *Chemical physics* **2002**, *280* (1-2), 177-190.
3. Parker, C. A., *Photoluminescence of Solutions: with applications to photochemistry and analytical chemistry*. Elsevier Publishing Company: 1968.
4. Wardle, B., *Principles and applications of photochemistry*. John Wiley & Sons: 2009.
5. Seixas de Melo, J. S.; Cabral, C.; Lima, J. C.; Maçanita, A. n. L., Characterization of the singlet and triplet excited states of 3-chloro-4-methylumbelliferone. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115* (30), 8392-8398.
6. Oliveira, E.; Capelo, J. L.; Lima, J. C.; Lodeiro, C., Novel emissive bio-inspired non-proteinogenic coumarin-alanine amino acid: fluorescent probe for polyfunctional systems. *Amino Acids* **2012**, *43* (4), 1779-1790.
7. Heldt, J. R.; Heldt, J.; Stoń, M.; Diehl, H. A., Photophysical properties of 4-alkyl-and 7-alkoxycoumarin derivatives. Absorption and emission spectra, fluorescence quantum yield and decay time. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1995**, *51* (9), 1549-1563.
8. Seixas de Melo, J. S.; Fernandes, P., Spectroscopy and photophysics of 4-and 7-hydroxycoumarins and their thione analogs. *Journal of Molecular Structure* **2001**, *565*, 69-78.
9. Klessinger, M.; Michl, J., *Excited states and photochemistry of organic molecules*. VCH publishers: 1995.
10. Kirby, E. P.; Steiner, R. F., Influence of solvent and temperature upon the fluorescence of indole derivatives. *The Journal of Physical Chemistry* **1970**, *74* (26), 4480-4490.
11. Seixas de Melo, J. S.; Silva, L.; Kuroda, M., Photophysical and theoretical studies of naphthalene-substituted oligothiophenes. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115* (12), 5625-5636.
12. Kristiansen, M.; Scurlock, R. D.; Iu, K. K.; Ogilby, P. R., Charge-transfer state and singlet oxygen (1. DELTA. g O₂) production in photoexcited organic molecule-molecular oxygen complexes. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95* (13), 5190-5197.
13. Aguiló, E.; Moro, A. J.; Outis, M.; Pina, J.; Sarmiento, D.; Seixas de Melo, J. S.; Rodríguez, L.; Lima, J. o. C., Deactivation routes in gold (I) polypyridyl complexes: internal conversion vs fast intersystem crossing. *Inorganic chemistry* **2018**, *57* (21), 13423-13430.

14. Chen, Z.; Huang, P.-S.; Li, Z.; Yin, J.; Yu, G.-A.; Liu, S. H., Triisocyno-based trinuclear gold (I) complexes with aggregation-induced emission (AIE) and mechanochromic luminescence characteristics. *Inorganica Chimica Acta* **2015**, *432*, 192-197.
15. Pinto, A.; Svahn, N.; Lima, J. C.; Rodríguez, L., Aggregation induced emission of gold (I) complexes in water or water mixtures. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (34), 11125-11139.
16. de Castro, C. S.; Cova, T. F.; Pais, A. C.; Pinheiro, D.; Nunez, C.; Lodeiro, C.; Seixas de Melo, J. S., Probing metal cations with two new Schiff base bischromophoric pyrene based chemosensors: Synthesis, photophysics and interactions patterns. *Dyes and Pigments* **2016**, *134*, 601-612.
17. Pecora, R., *Dynamic light scattering: applications of photon correlation spectroscopy*. Springer Science & Business Media: 2013.
18. Zhao, F.; Chen, Z.; Fan, C.; Liu, G.; Pu, S., Aggregation-induced emission (AIE)-active highly emissive novel carbazole-based dyes with various solid-state fluorescence and reversible mechanofluorochromism characteristics. *Dyes and Pigments* **2019**, *164*, 390-397.
19. Chen, Z.; Li, Z.; Yang, L.; Liang, J.; Yin, J.; Yu, G.-A.; Liu, S. H., Novel diisocyno-based dinuclear gold (I) complexes with aggregation-induced emission and mechanochromism characteristics. *Dyes and Pigments* **2015**, *121*, 170-177.
20. Chen, Z.; Li, Z.; Hu, F.; Yu, G.-A.; Yin, J.; Liu, S. H., Novel carbazole-based aggregation-induced emission-active gold (I) complexes with various mechanofluorochromic behaviors. *Dyes and Pigments* **2016**, *125*, 169-178.
21. Martínez-Junquera, M.; Lara, R.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., Isomerism, aggregation-induced emission and mechanochromism of isocyanide cycloplatinated (ii) complexes. *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8* (21), 7221-7233.
22. Wang, X.-Y.; Zhang, J.; Dong, Y.-B.; Zhang, Y.; Yin, J.; Liu, S. H., Different structures modulated mechanochromism and aggregation-induced emission in a series of Gold (I) complexes. *Dyes and Pigments* **2018**, *156*, 74-81.

Capítulo IV

Química Computacional

Qual a metodologia computacional adotada? Qual a geometria mais provável de todos os compostos? Qual o carácter das principais transições envolvidas? Existe a possibilidade de algum dos compostos possuir interação aurofílica?

Capítulo IV

Adicionalmente, e como ferramenta na interpretação dos resultados obtidos experimentalmente (em solução), foram realizados cálculos computacionais de orbitais moleculares ao nível da Teoria da Funcional de Densidade (DFT) e da Teoria da Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT). Este estudo teórico permitiu correlacionar a geometria mais provável dos complexos de Au(I), tendo em consideração os possíveis conformeros e o tipo de interação de estabilização com as suas propriedades eletrónicas. Com o objetivo de esclarecer a natureza das bandas envolvidas nas principais transições (designadas por banda I e banda II), foram realizados cálculos ao nível TD-DFT, considerando os diferentes solventes avaliados (ambiente solvatado) e uma condição no vácuo. Foi avaliada a contribuição das orbitais moleculares mais predominantes, uma vez que, estas podem-nos guiar no carácter da transição envolvente. Os resultados teóricos obtidos permitiram compreender as interpretações sugeridas aquando aquisição experimental da caracterização espectral e eletrónica de todos os compostos descritos no Capítulo III.

A combinação entre os resultados experimentais e as previsões dos cálculos teóricos proporcionou uma compreensão mais apurada acerca dos sistemas em estudo, permitindo o desenvolvimento e validação das geometrias propostas.

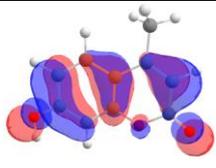
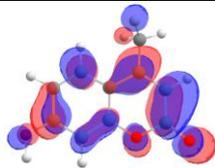
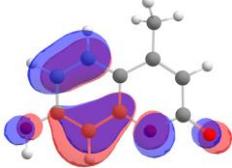
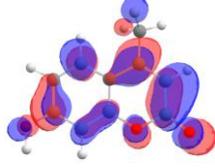
4. Química Computacional

Neste item serão abordados aspetos teóricos determinados sobre a energia e geometria dos compostos em estudo, bem como, o cálculo dos máximos de absorção e determinação do carácter das transições envolventes. Paralelamente, será feita uma comparação dos resultados teóricos obtidos com os valores experimentais anteriormente determinados (Capítulo III). Pretende-se com a conjugação dos cálculos teóricos compreender os parâmetros espectroscópicos obtidos experimentalmente, como o espectro de absorção (em ambiente de solvatação), tendo em consideração a geometria otimizada de cada composto. Estudos teóricos preliminares sobre a natureza do estado excitado de singuleto e estado excitado de tripleto foram iniciados. Todos os cálculos foram realizados usando o programa *Gamess*¹ ao nível DFT recorrendo a um funcional corrigido para distâncias longas do tipo BPBE, parametrizado com o fator $\omega=0.2$, LC-BPBE($\omega=0.2$).^{2,3} Os eletrões do cerne foram modelados com recurso a um potencial efetivo (ECP) do tipo SBKJC o que corresponde a uma base orbital -31G para os eletrões de valência. A visualização das estruturas otimizadas e espectros teóricos de absorção foram adquiridos usando o programa *Chemcraft* versão 1.8.⁶ Os detalhes computacionais considerados encontram-se descritos na secção experimental 5.4, Capítulo V.

4.1. Caracterização computacional do composto 7-hidroxi-4-metilcumarina (L, 7H4MC)

Para uma melhor compreensão dos resultados adquiridos experimentalmente, caracterizou-se teoricamente a 7-hidroxi-4-metilcumarina, uma vez que, trata-se da cumarina utilizada como molécula percussora nas sínteses efetuadas. Na **Tabela 4.1** é possível observar que a força do oscilador (f) é superior nas orbitais moleculares HOMO e LUMO características da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, proveniente dos anéis aromáticos da cumarina. A transição de mais baixa energia, $n \rightarrow \pi^*$, apresenta menor força de oscilador e corresponde a um comprimento de onda de 276 nm.

Tabela 4.1 Valor máximo de absorção obtido ao nível TD-DFT/LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, força do oscilador (f), transições eletrônicas envolvidas e representação da densidade eletrônica das orbitais moleculares (O.M.) HOMO e LUMO para a 7-hidroxi-4-metilcumarina (L, 7H4MC), em acetonitrilo.

NE	f	λ (nm)	O.M. (%)	HOMO	LUMO
S ₁	0.4006	311	HOMO→LUMO (72%)		
S ₂	0.02865	276	HOMO-1→LUMO (65%)		

*As orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, foram representadas pelo programa de visualização *Chemcraft* versão 1.8.⁶ Carbono (●); Hidrogénio (○); Oxigénio (●).

Os máximos de absorção obtidos através dos cálculos teóricos (311-314 nm), nos cinco solventes, são significativamente próximos dos valores obtidos experimentalmente. Estes valores encontram-se reportados na **Tabela 6.2**, Apêndice G (Capítulo VI). Estes dados mostraram-se bastante relevantes para a discussão e interpretação dos resultados obtidos para o ligando orgânico (**1**) e os complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**.

4.2. Otimização da geometria dos complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c

A geometria do complexo que contém o metal de transição assume um compromisso entre os efeitos eletrônicos e os efeitos estéreos. Inicialmente foi necessário proceder a cálculos de otimização da geometria no vácuo para quatro possíveis conformações de cada composto. Este estudo revelou-se extremamente importante dado que a influência dessas conformações pode afetar as propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos, nomeadamente, máximos de absorção e força do oscilador (f). Na **Figura 4.1** pretende-se ilustrar, de modo simplificado, quatro possibilidades conformacionais que os complexos binucleares derivados de Au(I) podem adotar. O

grupo “Coum” representa a unidade de cromóforo (cumarina) e o grupo $\text{PPh}_2\text{-PPh}_2$ o espaçador *bis*(difenilfosfina).

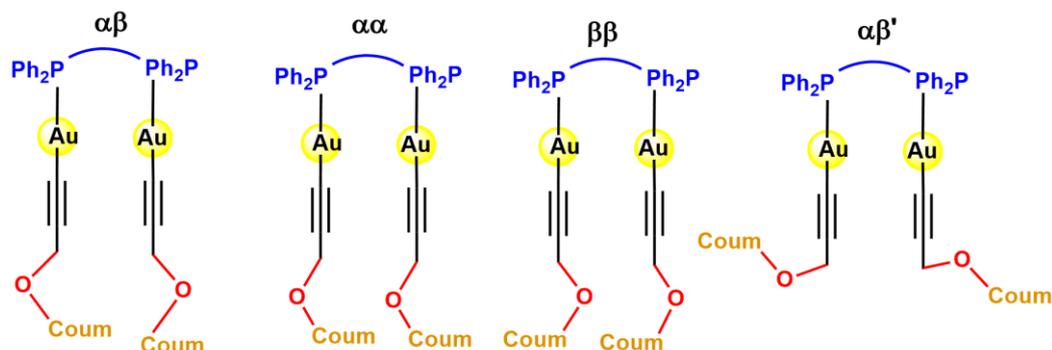


Figura 4.1 Esquema simplificado da representação de quatro possibilidades conformacionais que cada composto pode adotar.

As energias obtidas após a otimização de cada geometria, recorrendo a cálculos ao nível DFT, no vácuo, encontram-se reportadas na **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2 Energias obtidas para cada conformação ao nível DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, no vácuo. As energias encontram-se apresentadas em kJ/mol.

Acrónimo	$\alpha\beta$, kJ/mol	$\alpha\alpha=\beta\beta$, kJ/mol	$\alpha\beta'$, kJ/mol
2a	-1815850.107	-1815880.090	-1815876.084
2b	-1851636.655	-1851667.739	-1851645.339
2c	-1827242.396	-1827246.870	-1827242.570

Através da análise da **Tabela 4.2**, para todos os complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, o conformero $\alpha\alpha=\beta\beta$ é termodinamicamente mais estável, isto é, possui menor energia total. Além disso, os valores obtidos para os máximos de absorção e força do oscilador (f), para o mesmo nível de teoria, permitem concluir que a conformação $\alpha\alpha=\beta\beta$ será a geometria mais provável para todos os compostos. Na **Figura 4.2** encontram-se representadas as geometrias otimizadas (tendo em consideração a conformação referida anteriormente), no vácuo, do ligando orgânico (**1**) e dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**.

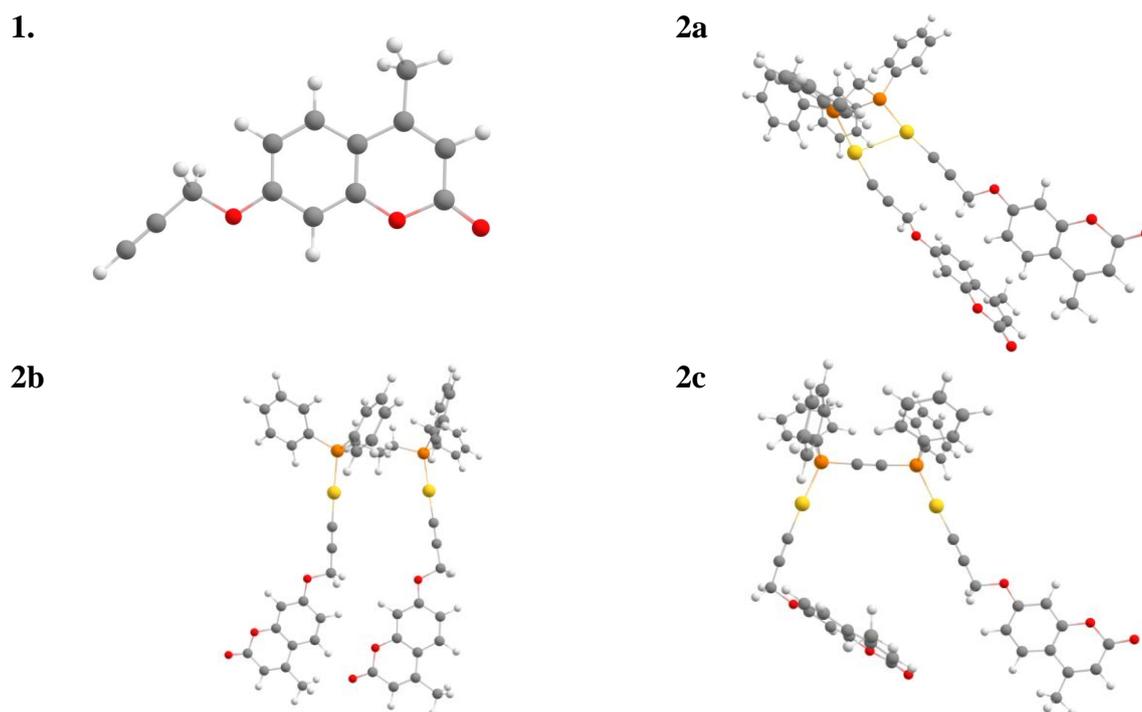


Figura 4.2 Representação da estrutura otimizada (DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC) do ligando orgânico (**1**) e dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, no vácuo. As geometrias otimizadas foram representadas pelo programa de visualização *Chemcraft*, versão 1.8.⁶ Carbono (●); Hidrogénio (●); Oxigénio (●); Ouro (●); Fósforo (●)

A comparação dos resultados experimentais com as previsões de cálculos teóricos é uma ferramenta de trabalho muito útil, nomeadamente, na previsão das energias das transições e na atribuição do carácter das mesmas. Após a obtenção das estruturas otimizadas no vácuo realizaram-se cálculos de geometria, energia e estados de transição, tendo em consideração o efeito do solvente. Deste modo, pretende-se verificar se os cálculos teóricos corroboram com os resultados obtidos experimentalmente, detalhados no Capítulo III. Posteriormente, estas geometrias foram aplicadas para os estudos de estados excitados, nomeadamente, na simulação teórica dos espectros de absorção ao nível TD-DFT. De notar que, mais uma vez, a generalização deve ser evitada, tornando-se indispensável ter em consideração que a correlação é feita para os sistemas em estudo, para o qual há evidências experimentais a comprovar as previsões teóricas.

Na **Figura 4.3** a título de exemplo encontram-se representados, simultaneamente, espectros de absorção UV-Vis teóricos e experimentais dos compostos em estudo, em diferentes solventes, obtidos a partir das geometrias previamente otimizadas. A análise do perfil espectral dos espectros de absorção simulados prevê uma boa aproximação com os resultados obtidos experimentalmente, independentemente da natureza do solvente. A compilação de todos os resultados teóricos tais como: máximos de absorção, força do oscilador, espectros de absorção, distâncias e ângulos de ligação dos complexos binucleares derivados de Au(I), difosfinas coordenadas e das difosfinas livres encontram-se anexados no Capítulo VI, Apêndice G e H.

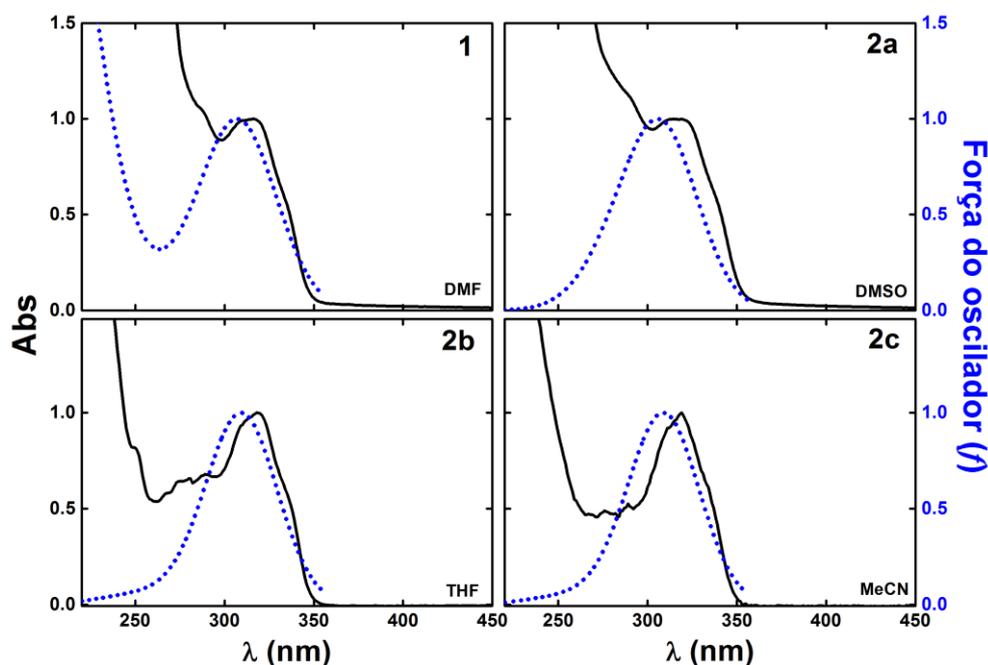


Figura 4.3 Representação dos espectros normalizados de absorção experimentais (linha a preto) e espectros teóricos (linha tracejada a azul) do ligando orgânico (**1**) e complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, em diferentes solventes (canto inferior direito). Os espectros foram obtidos através da soma de funções gaussianas com 50 cm^{-1} de largura à meia altura, usando o *software Chemcraft* versão 1.8.⁶

4.3. Complexos organometálicos: transições eletrónicas

O comportamento espectral e fotofísico de compostos de coordenação está relacionado com as possíveis transições eletrónicas entre as orbitais localizadas no metal e nos ligandos. Assim, torna-se imprescindível destacar a natureza dessas mesmas transições. Para uma discussão detalhada dos espectros de absorção, na região do UV-Vis, envolvendo os complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, e o ligando orgânico (**1**), optou-se por atribuir duas principais regiões designadas de banda I e banda II, tal como mencionado no Capítulo III. Na **Figura 4.4** encontram-se representados os espectros de absorção de cada composto em estudo, em acetonitrilo. A atribuição destas duas bandas é possível, uma vez que, estas se apresentam como tendência geral a todos os compostos, independentemente da natureza do solvente, dado que os espectros eletrónicos são bastante semelhantes entre si (**Figura 3.1**, Capítulo III). Através do estudo das orbitais moleculares, pretende-se investigar a contribuição de cada componente da molécula para as orbitais moleculares de fronteira envolvidas nas transições responsáveis pelas propriedades fotofísicas observadas (possibilidade de ocorrência dos processos de transferências de carga (TC) e transições eletrónicas). Todas as transições foram atribuídas de acordo com os resultados teóricos obtidos e estudos reportados na literatura.

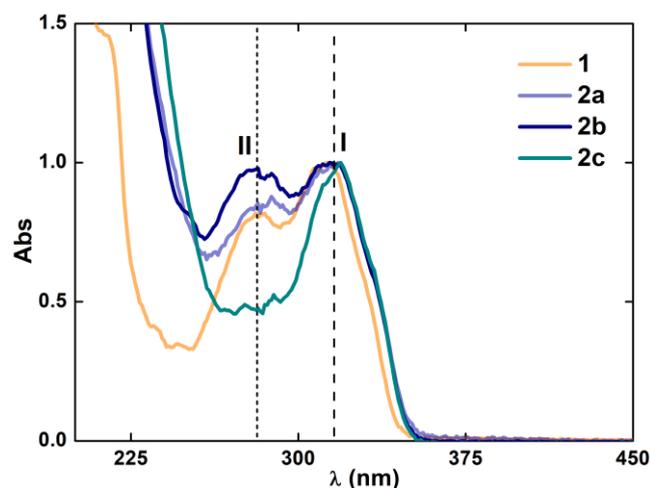


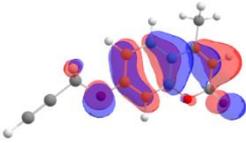
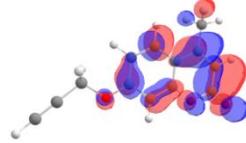
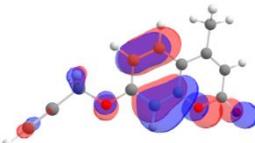
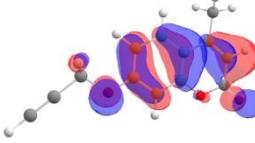
Figura 4.4 Espectros experimentais de absorção UV-Vis normalizados, em acetonitrilo, à temperatura ambiente. De salientar as duas principais bandas designadas de banda I e banda II (linhas a tracejado).

Para simplificação da análise dos cálculos ao nível DFT e TD-DFT efetuados são descritas, individualmente, as principais observações subjacentes aos resultados teóricos obtidos, em acetonitrilo. As transições apresentadas são as mais relevantes e aquelas onde é possível uma clara identificação das correspondentes bandas. É de salientar que o carácter das transições envolvidas é reproduzível independentemente da natureza do solvente e na ausência de solvente (vácuo).

4.3.1. Ligando orgânico, 1: PC74

Para o composto **1** as absorções presentes na região da banda II (~280 nm) envolvem, sobretudo transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ (transição de mais baixa energia) provenientes dos anéis aromáticos da cumarina. As absorções na faixa de 315-330 nm (banda I) são atribuídas às transições IL (intraligando) do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ oriundas dos anéis aromáticos da cumarina. Na **Tabela 4.3**, é possível observar que a força do oscilador (f) é superior nas orbitais HOMO e LUMO o que permite concluir que estas têm uma maior contribuição nas transições eletrônicas.

Tabela 4.3 Valor máximo de absorção obtido ao nível TD-DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, força do oscilador (f), transições eletrônicas envolvidas e representação da densidade eletrônica das orbitais moleculares (O.M.) HOMO e LUMO para o ligando orgânico **1**, em acetonitrilo.

NE	f	λ (nm)	O.M. (%)	HOMO	LUMO
S ₁	0.4893	311	HOMO→LUMO (72%)		
S ₂	0.02948	280	HOMO-1→LUMO (62%)		

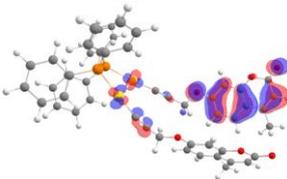
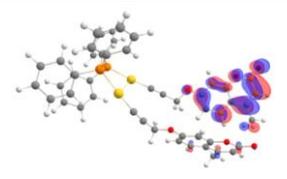
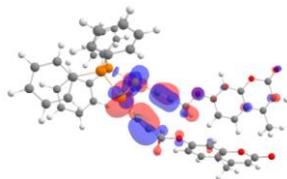
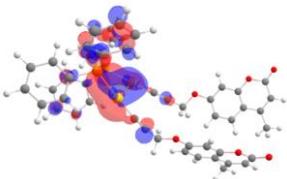
*As orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, foram representadas pelo programa de visualização *Chemcraft* versão 1.8.⁶ Carbono (●); Hidrogénio (○); Oxigénio (●).

Cálculos teóricos das energias das transições eletrônicas do ligando orgânico (**1**) sugerem que a energia da transição S₀→S₂ (HOMO-1→LUMO) corresponde a um comprimento de onda de 280 nm, enquanto que, a energia da transição S₀→S₁ (HOMO→LUMO) possui energia que corresponde a $\lambda=311$ nm. Tal como esperado, o valor referente à força do oscilador é superior na transição $\pi\rightarrow\pi^*$, **Tabela 4.3**.

4.3.2. Composto **2a**: [Au₂(PC74)₂DPPM]

No composto **2a** a banda de absorção observada na região II, **Figura 4.4**, que apresenta um ombro de média intensidade entre 270-290 nm pode ser atribuída à transição eletrônica permitida, de natureza transferência de carga metal-ligando (MLCT), desde o centro metálico de ouro até aos átomos de fósforo do ligando fosfínico (C≡C-Au→PPh₂⁻PPh₂), que surge após a complexação da difosfina aos dois átomos de Au(I). Transições eletrônicas do tipo ILCT: n→ π^* não podem ser descartadas no composto **2a** para esta região do espectro, uma vez que, estas podem estar sobrepostas às transições MLCT, perturbadas por interações intramoleculares Au...Au. Desta forma, é válido tratar as absorções na região da banda II como uma contribuição de transições eletrônicas do tipo MLCT + ILCT. No espectro UV-Vis, a banda de absorção observada entre 315-330 nm é atribuída à transição MLCT a partir das orbitais d preenchidas do ouro(I), de configuração eletrônica de valência [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s¹, para as orbitais π^* antiligantes da cumarina através de retrodoação, σ (Au-C≡C_{oum})→ π^* (C_{oum}).

Tabela 4.4 Valor máximo de absorção obtido ao nível TD-DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, força do oscilador (f), transições eletrônicas envolvidas e representação da densidade eletrônica das orbitais moleculares (O.M.) HOMO e LUMO para o composto **2a**, em acetonitrilo.

NE	F	λ (nm)	O.M. (%)	HOMO	LUMO
S_2	1.020	313	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (63%)		
S_5	0.2001	286	HOMO \rightarrow LUMO+2 (41%)		

*As orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, foram representadas pelo programa de visualização *Chemcraft 1.8*.⁶ Carbono (●); Hidrogênio (○); Oxigênio (●); Ouro (●); Fósforo (●)

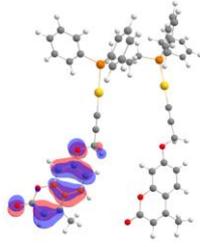
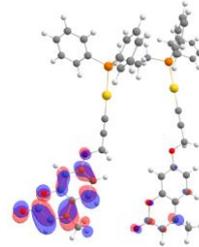
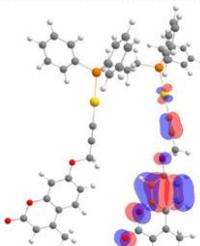
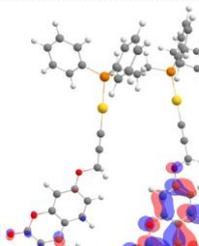
Através da análise da **Tabela 4.4**, verifica-se que a transição $S_0 \rightarrow S_2$ (HOMO-1 \rightarrow LUMO+1) corresponde a um comprimento de onda de 313 nm. Tal como referido anteriormente, trata-se de uma transição do tipo M(Au)L(cumarina)CT, pois a orbital HOMO-1 além de estar distribuída entre os anéis aromáticos da cumarina está, em parte, presente no ouro(I) e na ligação C \equiv C. A orbital LUMO está totalmente localizada nos anéis aromáticos do ligando orgânico **1** (cromóforo). A transição $S_0 \rightarrow S_5$ (HOMO \rightarrow LUMO+2) corresponde a um c.d.o de 286 nm e também se refere a uma transição do tipo MLCT. Nesta transição a densidade eletrônica sobre o metal, presente na orbital HOMO, é transferida para a difosfina DPPM (orbital LUMO+2).

4.3.3. Composto **2b**: [Au₂(PC74)₂DPPP]

Para o composto **2b**, através da análise da **Tabela 4.5**, verifica-se que a orbital molecular HOMO-7 tem característica ligando e está distribuída entre o átomo de ouro e o ligando alquinil (anéis aromáticos da cumarina). A orbital HOMO está distribuída unicamente sobre os átomos constituintes dos anéis aromáticos da cumarina. Neste composto ocorre transferência de carga para a orbital LUMO e transferência intraligando para a orbital LUMO+2, sendo que ambas as orbitais possuem característica ligando sobre a unidade da cumarina. A transição correspondente ao comprimento de onda de 281 nm é referente a uma transição MLCT $\sigma(M) \rightarrow \pi^*(L)$, desde o centro metálico de ouro até aos anéis aromáticos da cumarina (Au \rightarrow C \equiv CCoum, em que “Coum” representa o ligando orgânico **1**). A banda I é característica de uma transição IL $\pi(L) \rightarrow \pi^*(L)$

presente nos anéis aromáticos do ligando orgânico, que também surge no espectro do ligando livre (tal como representado na **Figura 4.4** e **Tabela 4.3**) e corresponde a um c.d.o de 313 nm.

Tabela 4.5 Valor máximo de absorção obtido ao nível TD-DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, força do oscilador (f), transições eletrônicas envolvidas e representação da densidade eletrônica das orbitais moleculares (O.M.) HOMO e LUMO para o composto **2b**, em acetonitrilo.

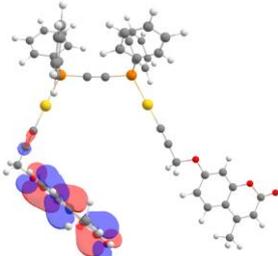
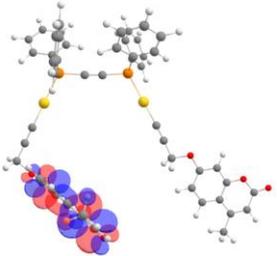
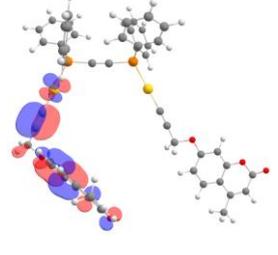
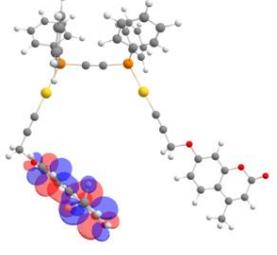
NE	f	λ (nm)	O.M. (%)	HOMO	LUMO
S_2	1.067	313	HOMO \rightarrow LUMO+2 (68%)		
S_3	0.045	281	HOMO-7 \rightarrow LUMO (52%)		

*As orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, foram representadas pelo programa de visualização *Chemcraft 1.8*.⁶ Carbono (●); Hidrogênio (○); Oxigênio (●); Ouro (●); Fósforo (●)

4.3.4. Composto **2c**: [Au₂(PC74)₂DPPA]

No composto **2c**, tal como representado na **Figura 4.4**, a banda com menor intensidade aproximadamente a 280 nm, pode ser atribuída a uma transferência de carga do metal para o ligando orgânico (**1**), MLCT, na qual a orbital $d_{x^2-y^2}$ transfere carga por interação com um ligando cumarínico. Com base em cálculos teóricos, essa banda surge a um comprimento de onda de 286 nm ($S_0\rightarrow S_5$) e força do oscilador de 0.2001. As orbitais que contribuem com maior intensidade para essa transição são HOMO-4 \rightarrow LUMO+1, presentes na **Tabela 4.6**. A transição $S_0\rightarrow S_2$ (HOMO \rightarrow LUMO+1) corresponde a um comprimento de onda de 314 nm. Trata-se de uma transição do tipo ILCT, pois a orbital HOMO está totalmente distribuída no ligando alquinil ($C\equiv CCoum$, em que “Coum” representa o ligando orgânico **1**). Por sua vez, a orbital LUMO encontra-se totalmente distribuída nos anéis aromáticos da cumarina.

Tabela 4.6 Valor máximo de absorção obtido ao nível TD-DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, força do oscilador (f), transições eletrônicas envolvidas e representação da densidade eletrônica das orbitais moleculares (O.M.) HOMO e LUMO para o composto **2c**, em acetonitrilo.

NE	f	λ (nm)	O.M. (%)	HOMO	LUMO
S2	0.692	314	HOMO→LUMO+1 (70%)		
S5	0.029	281	HOMO-4→LUMO+1 (44%)		

*As orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, foram representadas pelo programa de visualização *Chemcraft 1.8*.⁶ Carbono (●); Hidrogênio (○); Oxigênio (●); Ouro (●); Fósforo (●)

A **Tabela 4.7** resume os valores obtidos experimentalmente para os máximos de absorção nas duas bandas consideradas, em acetonitrilo, do ligando orgânico (**1**) e dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**. Na mesma tabela encontram-se igualmente os valores obtidos através de cálculos ao nível TD-DFT para a mesma grandeza, a atribuição do carácter das transições envolvidas bem como os valores da força do oscilador (f) para essas mesmas transições.

Tabela 4.7 Bandas de absorção no UV-Vis, nos diferentes solventes, para o ligando orgânico (**1**) e para os complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**. O comportamento espectroscópico obtido através de cálculos teóricos (Calc.) para todos os compostos foi comparado com os resultados experimentais (Exp.).

Acrónimo	Banda I, nm			Banda II, nm		
	Exp.	Calc. (f)	Trans.	Exp.	Calc. (f)	Trans.
1	313	311 (0.489)	ILCT	281	280 (0.029)	ILCT
2a	318	313 (1.020)	MLCT	289	286 (0.200)	MLCT
2b	319	313 (1.067)	ILCT	282	281 (0.045)	MLCT
2c	318	314 (0.692)	ILCT	282	281 (0.029)	MLCT

* Trans. = Transição

Pela leitura da **Tabela 4.7** conclui-se que com a formação dos complexos de Au(I) houve um aumento na intensidade de absorção dos compostos traduzida pela força do oscilador, f . Experimentalmente esta evidência também pode ser observada, sendo mais pronunciada na banda

de maior intensidade, banda I. Esta mudança ocorre devido à coordenação das difosfinas ao centro metálico de Au(I), onde predominam transições do tipo MLCT, demonstrando claramente a influência do centro metálico sobre a absorção dos compostos. Tal como referido anteriormente, transições do tipo ILCT nos compostos **2a-c** não podem ser descartadas devido à possibilidade de sobreposição destas transições com as transições principais (MLCT). Estes resultados permitem interpretar e esclarecer as observações sugeridas pela análise nos espectros de UV-Vis e discutidas no Capítulo III.

A validação do nível da teoria foi feita com base nas comparações entre os resultados teóricos e experimentais obtidos para os máximos de absorção de todos os compostos, em cinco solventes. Os cálculos preveem que as bandas de absorção não dependem significativamente do solvente, o que está de acordo com os pequenos desvios observados experimentalmente. De acordo com os resultados teóricos, representados na **Tabela 4.7**, é possível observar que os valores teóricos através de cálculos ao nível TD-DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC conseguem reproduzir bem, em linhas gerais, o comportamento experimental.

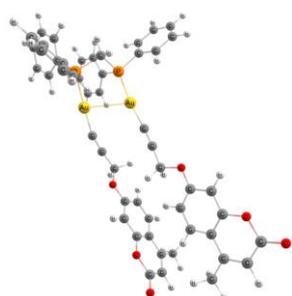
Em resumo podemos concluir que a banda II dos compostos **2b** e **2c**, envolve transições eletrónicas com carácter de transferência de carga metal-ligando M(Au)L(cumarina)CT do tipo $\sigma(M) \rightarrow \pi^*(L)$ centrada no ligando alquinil (Au-C \equiv C \rightarrow Coum). No caso particular do composto **2a**, para esta região compreendida entre 275-290 nm, os cálculos teóricos sugerem que o carácter da transição eletrónica envolvente é do tipo M(Au)L(fosfina)CT, envolvendo a transição entre o centro metálico de ouro e os anéis aromáticos da difosfina DPPM [1,1-*bis*(difenilfosfino)metano]. A distribuição da densidade eletrónica nas orbitais moleculares na banda I, maior intensidade de absorção, sugere que no composto **2a** a orbital HOMO-1 está parcialmente localizada no átomo de ouro e no ligando alquinil; no composto **2b** a orbital HOMO está totalmente distribuída nos anéis aromáticos da cumarina e no composto **2c** a orbital HOMO está centrada no ligando alquinil. Nesta região, em todos os compostos, a orbital LUMO está distribuída nos anéis aromáticos do ligando orgânico (**1**).

4.4. Interação Aurofílica

A geometria otimizada do composto **2a** mostrou-se, particularmente, interessante devido à proximidade dos átomos de Au(I), indicando a presença de uma interação aurofílica – ver propriedades na secção 1.3.1.2, Capítulo I. Através dos cálculos teóricos ao nível DFT apresentados na **Tabela 4.8**, é possível verificar que as distâncias de ligação entre os dois átomos de ouro, considerando os diferentes ambientes de solvatação, está na ordem de 2.991 a 3.016 Å. Estes valores sugerem que todos os solventes induzem a formação da interação aurofílica. Além disso, os

resultados obtidos para a distância de ligação Au(I)⋯Au(I) encontram-se em boa concordância com os valores reportados na literatura.^{7,8,9}

Tabela 4.8 Distância de ligação Au(I)⋯Au(I) (em Å), nos diferentes solventes, calculadas ao nível DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)//SBKJC.



Solvente	Distância de ligação Au(I)⋯Au(I), Å
Dx	2.991
THF	3.010
DMF	3.016
MeCN	3.014
DMSO	3.013

Uma das principais características na presença deste tipo de interação é a diminuição da diferença de energia HOMO e LUMO, o hiato energético (*band gap*) - E_g . Na **Figura 4.6**, encontram-se representadas as orbitais de fronteira HOMO e LUMO para o ligando orgânico (**1**) e os complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**. Através da determinação de E_g torna-se evidente que a diferença energética, entre estas duas orbitais moleculares, é menor no composto **2a**. Esta aproximação entre as orbitais HOMO e LUMO deve-se, provavelmente, à presença da interação aurofílica.

A existência de um só átomo central na difosfina com a cadeia alifática mais curta, $(\text{CH}_2)_n$ ($n=1$), pode ter consequências geométricas interessantes. Neste caso, em particular, a fosfina pode atuar como ligando em ponte. Na geometria apresentada na **Figura 4.5**, esta fosfina permite forçar a proximidade de dois centros metálicos promovendo, assim, a formação de um anel “inorgânico” de cinco membros, em que está também envolvida uma ligação metal-metal. Esta configuração é termodinamicamente mais estável.¹⁰

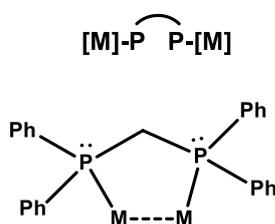


Figura 4.5 Modo de ligação da difosfina DPPM com capacidade para formar um anel de 5 membros, contendo dois centros metálicos (M). Ph representa o grupos fenil.

A análise da composição das orbitais moleculares HOMO e LUMO permite verificar que a densidade orbital se encontra, para os compostos **2b** e **2c**, totalmente distribuída nos anéis aromáticos da cumarina. Para o composto **2a**, é evidente a influência do centro metálico através da

transferência de carga metal-ligando (MLCT). Isto sugere que, a transição resultante da absorção produz uma espécie no estado excitado cujo vetor de transição se encontra orientado no sentido da cumarina, parecendo-se com a excitação da própria hidroxycumarina. As orbitais LUMO são praticamente isoenergéticas, ou seja, a sua energia não é alterada, uma vez que, a introdução de diferentes *bis*(difenilfosfinas) não se traduziu numa extensão do sistema de eletrões π .

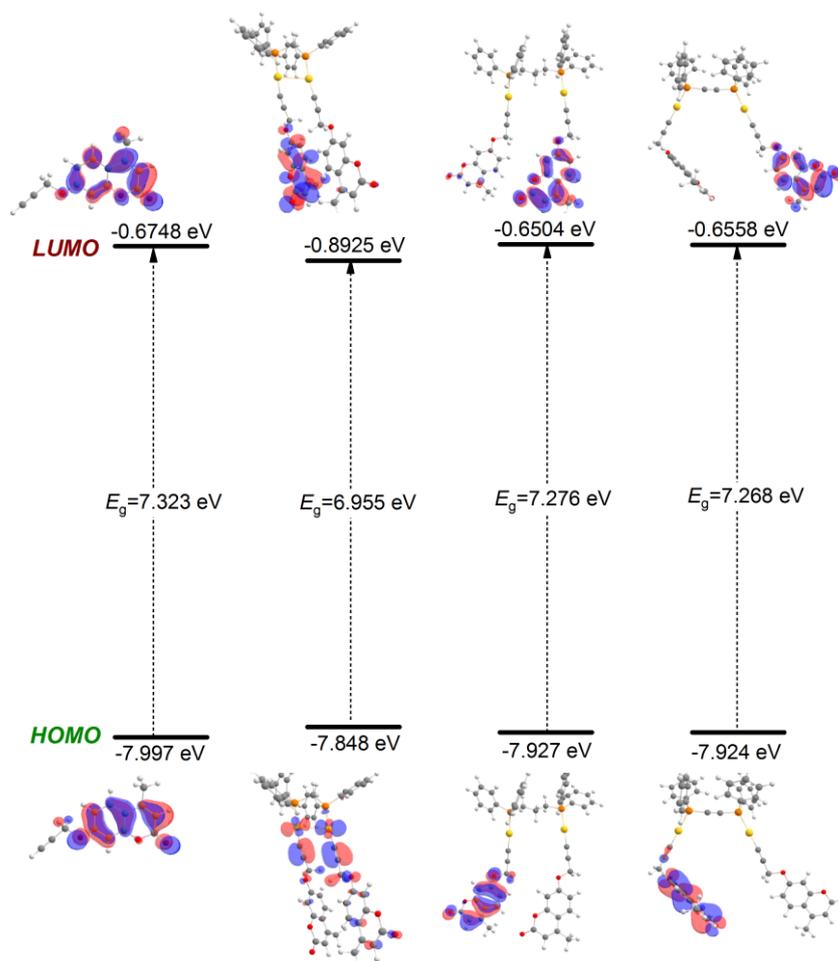


Figura 4.6 Orbitais de fronteira HOMO e LUMO, representadas através do programa de visualização *Chemcraft*, versão 1.8.⁶ O hiato energético, E_g , pretende demonstrar as diferenças energéticas entre as orbitais de fronteira no ligando orgânico (**1**) e os complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**. Carbono (●); Hidrogénio (○); Oxigénio (●); Ouro (●); Fósforo (●).

Conclusão

A modulagem computacional permitiu confirmar as hipóteses propostas em relação à estrutura dos compostos sintetizados, o conhecimento das características estruturais e eletrônicas bem como o tipo de interação de estabilização predominante. A execução dos cálculos ao nível DFT de otimização da geometria de cada composto, no vácuo, permitiu verificar que a conformação $\alpha\alpha=\beta\beta$ é a conformação mais estável. Posteriormente, foi possível obter uma completa descrição dos diferentes compostos, incluindo geometria, máximos de absorção e energia das transições eletrônicas a fim de prover o estudo experimental de suporte para a determinação estrutural e espectral. Além disso, este estudo permitiu visualizar as formas relaxadas dessas estruturas, a fim de elucidar o papel das orbitais *d* na estabilidade de cada geometria. Ademais, os resultados teóricos foram comparados com os parâmetros obtidos experimentalmente, a fim de validar a metodologia utilizada.

Nos cálculos de espectroscopia eletrônica, os espectros de UV-Vis foram simulados e além de prever as principais transições eletrônicas, foi possível atribuir a natureza de cada uma dessas transições (designadas de banda I e banda II). A atribuição do carácter das transições envolvidas permitiu corroborar as premissas enunciadas no Capítulo III. De acordo com os cálculos TD-DFT efetuados é possível observar que estes estão em boa concordância com os resultados obtidos experimentalmente, em solução, independentemente da natureza do solvente.

No que diz respeito à análise estrutural, as alterações que se verificam com a introdução de diferentes espaçadores de *bis*(difenilfosfina) espectroscopicamente são bastante semelhantes. O recurso aos cálculos teóricos permitiu verificar que o composto **2a** difere no carácter da transição envolvente comparativamente com os compostos **2b** e **2c**. Esta alternância pode ser explicada devido à presença de uma interação estabilizadora - interação aurofílica do tipo Au(I)···Au(I). A distância de ligação calculada entre os átomos de Au(I), nos cinco solventes, situa-se entre 2.991-3.016 Å. Estes valores corroboram com os resultados reportados na literatura, que sugerem que este tipo de interação ocorra em comprimentos de ligação na ordem de 3.22 Å.

Por fim, entende-se que a eficácia do nível da teoria considerada pode ser reconhecida para o estudo de moléculas inorgânicas envolvendo átomos de Au(I), devido à coerência obtida entre os resultados teóricos e experimentais. Fazendo uso desta metodologia, num estudo futuro, podemos compreender melhor o comportamento e as interações formadas aquando o *design* de novos complexos derivados de Au(I).

Bibliografía

1. Schmidt MW, B. K., Boatz JA, Elbert ST, Gordon MS, Jensen JH, et al.; *of*, G. A. a. M. E. S. S. J.; *Computational Chemistry*. **1993**, 1347-63.
2. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters* **1996**, 77 (18), 3865.
3. Adamo, C.; Barone, V., Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics* **1999**, 110 (13), 6158-6170.
4. Hariharan, P. C.; Pople, J. A., The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoretica chimica acta* **1973**, 28 (3), 213-222.
5. Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A., Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, 77 (7), 3654-3665.
6. <https://www.chemcraftprog.com>.
7. Bondi, A. v., van der Waals volumes and radii. *The Journal of physical chemistry* **1964**, 68 (3), 441-451.
8. Schmidbaur, H., The aurophilicity phenomenon: a decade of experimental findings, theoretical concepts and emerging applications. *Gold Bulletin* **2000**, 33 (1), 3-10.
9. Zeman IV, C. J.; Shen, Y.-H.; Heller, J. K.; Abboud, K. A.; Schanze, K. S.; Veige, A. S., Excited-State Turn-On of Aurophilicity and Tunability of Relativistic Effects in a Series of Digold Triazolates Synthesized via iClick. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, 142 (18), 8331-8341.
10. Puddephatt, R. J., Chemistry of bis (diphenylphosphino) methane. *Chemical Society Reviews* **1983**, 12 (2), 99-127.

Considerações Gerais Finais

O trabalho subjacente a esta dissertação resulta de uma sinergia entre três áreas distintas da química. A combinação de estudos a nível sintético, fotofísico e computacional permitiu uma caracterização aprofundada dos sistemas, conduzindo assim a um entendimento mais pleno e completo dos mesmos. O objetivo central, que consistia na síntese de novos complexos binucleares derivados de Au(I) que exibissem o fenómeno de emissão induzida por agregação (AIE), foi alcançado com sucesso.

Neste trabalho, procedeu-se à síntese de novos complexos binucleares derivados de Au(I) contendo a 7-hidroxi-4-metilcumarina como cromóforo e a incorporação de espaçadores de três tipos de *bis*(difenilfosfinas) com o objetivo de efetuar um estudo de estrutura/propriedade e estrutura/interação de modo a perceber qual a mudança nas características espectroscópicas e fotofísicas dos novos compostos, bem como a influência da presença do átomo pesado – o ouro. Neste âmbito, foram idealizadas três variações estruturais das difosfinas modificando o comprimento da cadeia alifática (**2a**:CH₂; **2b**:CH₂–CH₂–CH₂) e o efeito da rigidez da ligação tripla C≡C (**2c**). Procedeu-se ao estudo da complexação do sistema Coum-Au-PPh₂–PPh₂-Au-Coum recorrendo a técnicas de espectroscopia de infravermelho (IV) e de ressonância magnética nuclear (RMN). Obteve-se uma caracterização espectral e fotofísica completa dos compostos pretendidos com recurso a espectroscopia de absorção UV-Vis e de fluorescência, estudos do estado tripleto e cálculos computacionais.

Numa primeira fase, foi modelado o precursor propiniloxicumarina (**1**, PC74) através de uma reação de desprotonação do protão terminal da 7-hidroxi-4-metilcumarina (**L**, 7H4MC). Partindo da 4-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)-1-benzopirran-2-ona (**1**), na presença de AuCl(tht), obteve-se o polímero utilizado como reagente de partida para a síntese com a coordenação das diversas difosfinas. O recurso a diferentes técnicas espectroscópicas, como é exemplo a utilização de espectroscopia de RMN de protão e de fósforo permitiu confirmar e caracterizar com êxito três novos complexos binucleares derivados de Au(I), apresentando bons rendimentos (**2a**:56%; **2b**:66% e **2c**:48%).

A análise global dos resultados obtidos com o auxílio de diferentes técnicas permitiu verificar que os complexos binucleares de Au(I) exibem o fenómeno AIE (emissão induzida por agregação). Nas misturas binárias acetonitrilo:água, para sucessivas quantidades de água, a intensidade de emissão de fluorescência é intensificada devido à formação de agregados. Isto significa que, com o aumento da fração de H₂O, a tendência para a formação dos agregados é predominante relativamente ao monómero, sendo o agregado a espécie mais emissiva e com um tempo de vida

longo. Esta premissa pode ser confirmada pelo aumento do fator pré-exponencial a_{i2} e respetiva contribuição (% C_i). Além disso, através da técnica de DLS, foi possível caracterizar o tamanho médio dos agregados formados nas misturas binárias MeCN:H₂O (>75% H₂O, % v/v). Esta propriedade é de extrema relevância, dado que esta é uma das características que se pretende aprimorar para a aplicação, futuramente, em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs).

No decorrer deste trabalho, foi possível efetuar uma análise dos parâmetros espectroscópicos e fotofísicos, em cinco solventes, mais relevantes dos novos compostos. Independentemente da natureza do solvente, estes apresentam o seu máximo de absorção na região compreendida entre os 315-330 nm e a banda de emissão aproximadamente a 380 nm. Estas bandas são típicas da transição intraligando (IL) da cumarina percussora, 7H4MC. Estes dados foram confirmados através de cálculos computacionais ao nível DFT e TD-DFT. Os estudos de fluorescência permitiram, em primeiro lugar, atestar a pureza dos compostos sintetizados, o que à partida permite obter confiança na avaliação dos restantes parâmetros. Em segundo lugar, foram determinados os rendimentos quânticos de fluorescência e fosforescência o que permitiu identificar, como seria expectável, um efeito predominante do metal central - efeito do átomo pesado. Este tipo de substituição aumenta a contribuição do acoplamento spin-orbital, originando uma maior eficiência no processo de conversão intersistemas sendo por isso de esperar que a presença do átomo de ouro(I), promova a transição do estado singuleto excitado para o estado tripleto excitado ($S_1 \sim \sim T_n$) em detrimento da transição entre o estado singuleto excitado e o estado singuleto fundamental ($S_1 \sim \sim S_0$). Os estudos variando a temperatura e a concentração permitiram verificar que não ocorreu uma alteração notória do perfil da banda dos espectros de absorção nem um deslocamento do comprimento máximo de emissão. Contudo, o valor determinado para a largura à meia altura dos espectros varia ligeiramente à medida que aumentamos a concentração. Isto significa que, em solventes orgânicos puros, estes fatores contribuem para a formação maioritária do monómero em detrimento da contribuição diminuta de agregados pré-formados no estado fundamental. Estes dados foram confirmados pela atribuição da segunda espécie aos agregados através da análise dos decaimentos de fluorescência.

Tendo por base o tipo de modelação estrutural idealizada para efetuar os estudos de estrutura/interação pretendidos recorreu-se ao auxílio de cálculos teóricos ao nível DFT e TD-DFT para esclarecer o carácter das transições envolvidas. Adicionalmente pretendia-se verificar a presença ou não da interação aurofílica, caracterizada pela possibilidade de estabelecer a interação entre o metal Au(I)···Au(I). No complexo **2a** com a coordenação da *bis*(difenilfosfina) com a cadeia alifática mais curta (CH₂)_n ($n=1$) verifica-se a presença desta mesma interação cuja distância de ligação entre os dois átomos de Au(I), independentemente da natureza do solvente, está de acordo com os valores reportados na literatura. Para os compostos **2b** e **2c**, o aumento da cadeia

alifática $(\text{CH}_2)_n$ ($n=3$) e a presença da ligação tripla ($\text{C}\equiv\text{C}$), respetivamente, não promovem a presença dessa mesma interação. O estudo com recurso a cálculos teóricos foi importante para corroborar a estrutura molecular de cada composto proposta inicialmente através da previsão da geometria mais provável, tendo em consideração os conformeros possíveis. Este estudo permitiu atribuir o carácter das transições envolventes nos espectros eletrónicos dos complexos binucleares derivados de Au(I). Para todos os complexos derivados de Au(I), verifica-se uma transição do tipo MLCT ($\sigma\rightarrow\pi^*$) para menores comprimentos de onda (banda II) e a predominância da transição intraligando IL ($\pi\rightarrow\pi^*$) para valores próximos da banda mais intensa de absorção, banda I, (à exceção do composto **2a**, no qual a transição é do tipo MLCT entre o centro metálico e o ligando fosfínico).

Os resultados obtidos ao longo deste trabalho pretendem ser um contributo importante para uma das maiores áreas de investigação da atualidade, que se prende com o desenvolvimento de novas moléculas com eficiência de luminescência aumentada que possam, futuramente, ser empregues em dispositivos orgânicos emissores de luz. A emergência deste novo conceito deve ser tida em conta e contribuir para a conceção e procura de alternativas sustentáveis e económicas na produção de dispositivos optoelectrónicos, sensores, sistemas fotovoltaicos de conversão de energia e, em particular, dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) de modo a melhorar as suas propriedades de estabilidade e eficácia.

Capítulo V

Instrumentação e Métodos Experimentais

Quais os procedimentos sintéticos adotados? Quais as metodologias experimentais seguidas? Que cuidados são necessários a ter em consideração na preparação das amostras?

Capítulo V

5. Experimental

Este capítulo encontra-se dividido em quatro secções experimentais: a **5.1** referente aos solventes e reagentes necessários para a execução da síntese dos compostos pretendidos; a **5.2** na qual é descrita a síntese, purificação e caracterização dos compostos sintetizados detalhados no Capítulo II; a **5.3** referente à instrumentação utilizada ao longo do trabalho redigido nesta dissertação e por fim, a **5.4** a metodologia teórica adotada nos cálculos teóricos dos complexos binucleares derivados de Au(I) para obtenção das geometrias otimizadas, energias e transições eletrónicas. A numeração de todos os compostos está de acordo com a numeração atribuída no Capítulo II, no qual é discutida a síntese dos três novos complexos binucleares derivados de Au(I).

5.1. Solventes e reagentes

Todos os solventes foram purgados com azoto antes do seu uso.¹ O acetato de etilo foi adquirido à *Sigma-Aldrich* 99.5% e o *n*-Hexano à *Scharlau* 99%. O ácido nítrico e o ácido clorídrico, necessários para a preparação de água-régia, foram adquiridos à *Fluka* e *Fischer Chemical*, respetivamente. O solvente deuterado clorofórmio (CDCl₃) não sofreu qualquer purificação (*Fischer Scientific*). Os reagentes comerciais 1,1-*bis*(difenilfosfino)metano DPPM (98%, *Strem Chemicals*), 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano DPPE (98%, *Sigma-Aldrich*), 1,3-*bis*(difenilfosfino)propano DPPP (98%, *Strem Chemicals*), 1,4-*bis*(difenilfosfino)butano DPPB (98%, *Strem Chemicals*), *bis*(difenilfosfino)acetileno DPPA (97% *Strem Chemicals*), acetato de sódio CH₃COONa (*PANREAC*) e carbonato de potássio K₂CO₃ (*Scharlau*) foram utilizados diretamente, sem purificações adicionais. O reagente AuCl(tht) (tht=tetrahidrotiofeno), previamente sintetizado e disponível no Laboratório de Química Inorgânica do Departamento de Química da Universidade de Barcelona, foi preparado através do procedimento padronizado por Rafael Uson *et al.*²

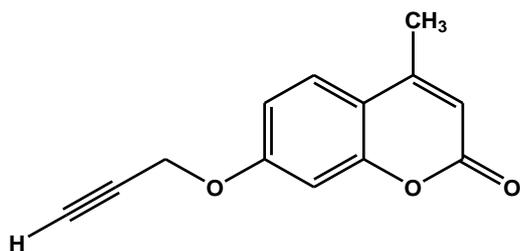
5.2. Síntese e caracterização de complexos binucleares derivados de Au(I)

Nos seguintes tópicos é detalhada a síntese dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, estudados ao longo do trabalho. A síntese destes compostos foi efetuada em três etapas. Inicialmente é descrita a síntese da propiniloxicumarina (**1**, PC74), seguida do método de síntese do polímero percussor [Au(C≡C₁₂H₉O₃)]_n, essencial para as demais sínteses. A última etapa detalha as condições necessárias para a obtenção dos compostos pretendidos (**2a-c**). Todos os compostos

foram sintetizados por adaptação de procedimentos descritos na literatura.^{3,4,5} De salientar que todas as manipulações de seguida descritas seguiram as técnicas convencionais de *Schlenk* e todos os materiais de vidro foram posteriormente lavados com água-régia (HNO₃/HCl, 1:3 v/v) a fim de eliminar possíveis contaminações.

5.2.1. Primeira parte (1): síntese do composto 4-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)-1-benzopirano-2-ona (1), PC74

O composto **1** foi sintetizado por adaptação de um método descrito na literatura.⁶ A uma solução do composto 7-hidroxi-4-metilcumarina (1.2 g, 7.42 mmol), em acetona (120 mL) desoxigenada, foi adicionado K₂CO₃ (1.28 g, 9.29 mmol). Após 5 min de agitação, o brometo de propargil (830 µL, 9.31 mmol) foi adicionado gota a gota e a mistura reaccional foi deixada em agitação durante 18-36 h a 50 °C. A solução foi concentrada, extraída com acetato de etilo e o produto purificado por cromatografia em coluna usando uma mistura 9:1 de diclorometano/acetato de etilo, como eluente. O composto **1** foi obtido como um sólido branco com rendimento de 75% (1.13 g, 5.27 mmol).

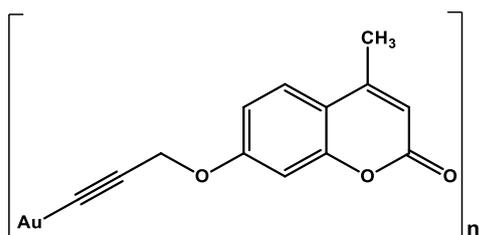


RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 7.53 (dd, *J*=8.2, 1.0 Hz, 1H, O-C-CH-CH), 6.97–6.91 (m, 2H, O-C-CH-CH + O-C-CH-C), 6.16 (q, *J*=1.2 Hz, 1H, CO-CH-C), 4.76 (d, *J*=2.4 Hz, 2H, CH₂), 2.57 (t, *J*=2.4 Hz, 1H, C≡CH), 2.41 (d, *J*=1.2 Hz, 3H, CH₃).

IV (KBr, cm⁻¹): 3302 (≡C-H); 2022 (C≡C); 1714 (C=O)

5.2.2. Segunda parte (2): síntese do polímero [Au(C≡C₁₂H₉O₃)]_n

O polímero [Au(C≡C₁₂H₉O₃)]_n, utilizado como precursor das demais sínteses, foi sintetizado através de um método previamente descrito na literatura.³ O ligando orgânico **1** (51 mg, 0.238 mmol), dissolvido em diclorometano (10 mL), foi deixado em agitação durante 10 minutos. Foi adicionada a base acetato de sódio (49 mg, 0.595 mmol), previamente dissolvida em metanol (MeOH), na estequiometria de 1:2.5. Transferiu-se o sólido AuCl(tht), numa estequiometria 1:1 (72 mg, 0.225 mmol), à mistura reaccional que permaneceu em agitação aproximadamente 30 minutos. Terminado este período, o produto foi filtrado e seco sob vácuo. Esta síntese foi reproduzida repetidamente e em todas as vezes os rendimentos obtidos foram na ordem de 70-90%.



IV (KBr, cm^{-1}): 2022 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1716 ($\text{C}=\text{O}$)

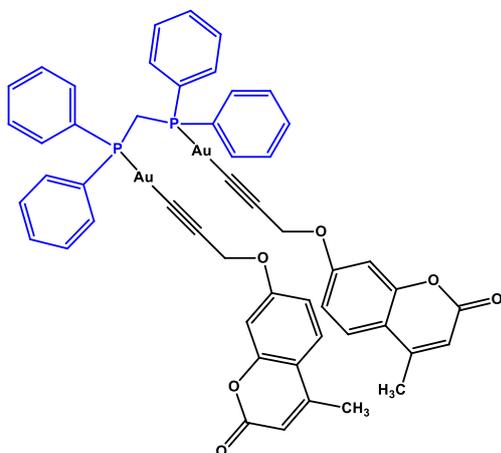
A caracterização do IV do produto obtido encontra-se de acordo com os dados descritos na literatura.³

5.2.3. Terceira parte (3): síntese de complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c

Procedimento geral: Num tubo de *Schlenk*, previamente purgado, contendo a suspensão de $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3)]_n$ adicionou-se a *bis*(difenilfosfina) sólida em 15 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) numa estequiometria 2:1. A mistura reacional foi mantida em agitação durante aproximadamente 60 minutos à temperatura ambiente. A solução foi protegida da luz com papel de alumínio, de modo a evitar que o Au^+ se desproporcione em Au^0 . A solução resultante foi concentrada (5 mL), e adicionado *n*-hexano (15 mL), de modo a facilitar a precipitação. O sólido resultante foi filtrado via cânula, devidamente isolada com teflon e revestida com papel de filtro. O tubo de *Schlenk* usado para recolher o filtrado, líquido resultante, foi previamente purgado (3x). O precipitado foi seco sob vácuo.

5.2.3.1. Síntese do complexo $[\text{Au}_2\{4\text{-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)1-benzopiran-2-ona}\}_2(\text{DPPM})]$, 2a

Seguindo o procedimento geral acima descrito, adicionou-se a difosfina DPPM [1,1-*bis*(difenilfosfino)metano] sólida (15 mg, 0.04 mmol) a uma suspensão de $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3)]_n$ (31 mg, 0.15 mmol) em CH_2Cl_2 (15 mL). Obteve-se um sólido amarelo pálido com 56% de rendimento (26 mg, 0.04 mmol).



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7.56–7.47 (m, 8H, H_{ortoPh}), 7.43–7.30 (m, 14H, $\text{H}_{\text{meta,paraPh}+2\text{O-C-CH-CH}}$), 7.01 - 6.95 (m, 4H, $2\text{O-C-CH-CH}+\text{O-C-CH-C}$), 6.08 (q, 2H, $J=21.0$ Hz, CO-CH-C), 4.91 (s, 4H, 2CH_2), 3.54 (t, $J=10.8$ Hz, 2H), 2.37 (s, 6H, 2CH_3).

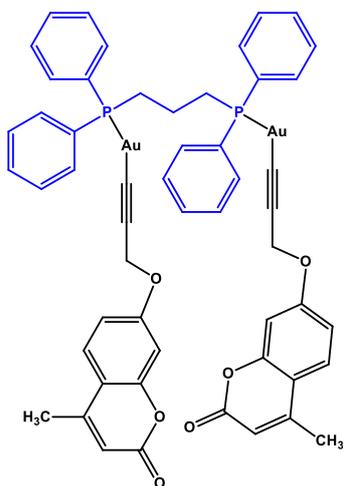
RMN ^{31}P (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 31.0 (s)

IV (KBr, cm^{-1}): 2131 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1709 ($\text{C}=\text{O}$)

ESI-MS(+) m/z : 1227.1474 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$ calc:1227.1523), 1243.1244 ($[\text{M}+\text{K}]^+$ calc:1243.1263)

5.2.3.2. Síntese do complexo $[\text{Au}_2\{4\text{-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)1-benzopiran-2-ona}\}_2(\text{DPPP})]$, **2b**

De acordo com o procedimento geral referido anteriormente, adicionou-se a difosfina DPPP [1,3-bis(difenilfosfino)propano] sólida (15 mg, 0.04 mmol) a uma suspensão de $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3)]_n$ (31 mg, 0.15 mmol) em CH_2Cl_2 (15 mL). Obteve-se um sólido rosa pálido com 66% de rendimento (30 mg, 0.04 mmol).



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7.75–7.50 (m, 8H, H_{ortoPh}), 7.56–7.30 (m, 14H, $\text{H}_{\text{meta,paraPh}} + 2\text{O-C-CH-CH}$), 7.01–6.85 (m, 4H, $2\text{O-C-CH-CH} + \text{O-C-CH-C}$), 6.14 (q, 2H, $J=21.5$ Hz, CO-CH-C), 4.97 (s, 4H, 2CH_2), 2.73 (m, 4H), 2.38 (s, 6H, 2CH_3), 1.87 (m, 2H).

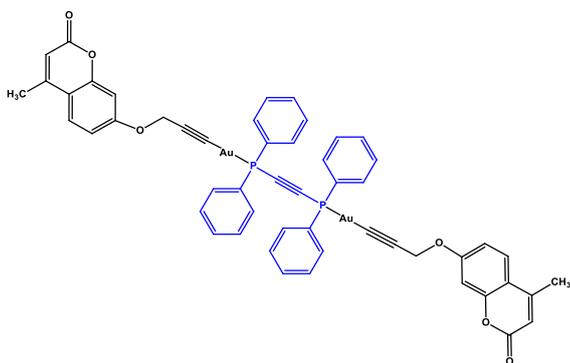
RMN ^{31}P (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 34.3 (s)

IV (KBr, cm^{-1}): 2135 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1704 ($\text{C}=\text{O}$)

ESI-MS(+) m/z : 1233.1971 ($[\text{M}+\text{H}]^+$ calc:1233.2017), 1255.1862 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$ calc:1255.1836), 1271.1528 ($[\text{M}+\text{K}]^+$ calc:1271.1576), 2482.4192 ($[\text{2M}+\text{NH}_4]^+$ calc:2482.4227), 2487.3756 ($[\text{2M}+\text{Na}]^+$ calc:2487.378)

5.2.3.3. Síntese do complexo $[\text{Au}_2\{4\text{-metil-7-(prop-2-in-1-iloxi)1-benzopiran-2-ona}\}_2(\text{DPPA})]$, **2c**

O composto foi preparado seguindo o procedimento geral acima descrito, adicionou-se a difosfina DPPA [bis(difenilfosfino)acetileno] sólida (15 mg, 0.04 mmol) a uma suspensão de $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3)]_n$ (31 mg, 0.15 mmol) em CH_2Cl_2 (15 mL). Obteve-se um sólido branco com 48% de rendimento (23 mg, 0.04 mmol).



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7.82–7.62 (m, 8H, H_{ortoPh}), 7.62–7.39 (m, 14H, $\text{H}_{\text{meta,paraPh}} + 2\text{O-C-CH-CH}$), 7.01–6.97 (m, 4H, $2\text{O-C-CH-CH} + \text{O-C-CH-C}$), 6.16 (q, 2H, $J=21.7$ Hz, CO-CH-C), 4.91 (s, 4H, 2CH_2), 2.35 (s, 6H, 2CH_3)

RMN ^{31}P (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 17.0 (s)

IV (KBr, cm^{-1}): 2137 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$)

ESI-MS(+) m/z : 1237.1323 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$ calc:1237.1367), 1253.1056 ($[\text{M}+\text{K}]^+$ calc:1253.1106), 2446.326 ($[\text{2M}+\text{NH}_4]^+$ calc:2446.3288), 2451.281 ($[\text{2M}+\text{Na}]^+$ calc:2451.2841)

*É de salientar que as estruturas aqui apresentadas dos complexos binucleares derivados de Au(I) não correspondem necessariamente à sua geometria mais estável, confirmada através de cálculos teóricos.

5.3. Instrumentação

5.3.1. Espetroscopia vibracional no infravermelho (IV)

Os espectros de absorção no infravermelho foram registados num espectrofotómetro *FT-IR Nicolet 520* no Departamento de Química da Faculdade de Química da Universidade de Barcelona. Todos os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} e a região espectral analisada ficou estabelecida na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Cada espectro foi obtido com uma média de 32 aquisições.

5.3.2. Espetroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de protão (^1H) e de fósforo (^{31}P) foram adquiridos à temperatura ambiente com o auxílio de um espectrómetro *Varian Mercury e Bruker* (ambos operando a 400MHz) do Departamento de Química da Faculdade de Química da Universidade de Barcelona. Para os espectros de protão considera-se como padrão interno o tetrametilsilano (TMS, $\delta=0.00\text{ ppm}$) e nos de fósforo os deslocamentos químicos referenciados em relação à referência externa, ácido fosfórico, H_3PO_4 85%, ($\delta=0.00\text{ ppm}$). Todos os produtos analisados foram dissolvidos em clorofórmio deuterado (CDCl_3), imediatamente antes da aquisição dos espectros, com concentração de cerca de 1 a $2\text{ mg}/750\text{ }\mu\text{L}$. Os desvios químicos (δ) encontram-se expressos em parte por milhão (ppm) e os valores das constantes de acoplamento (J) são expressos em Hertz (Hz). Os dados obtidos encontram-se indicados pela seguinte ordem: núcleo (frequência do aparelho, solvente): desvio químico (δ , ppm) [multiplicidade do sinal (s-singlete, d-duplete, t-triplete, q-quarteto, m-multiplete), constante de acoplamento (J , em Hertz), intensidade relativa (nH, como número de protões), atribuição na estrutura]

5.3.3. Espetrometria de massa

Os espectros de massa com ionização por *electrospray* de modo positivo [ESI-MS(+)] foram medidos num espectrómetro *Fisons VG Quatro* disponível na Faculdade de Química da Universidade de Barcelona. Todos os dados dos espectros de massa são apresentados na forma: m/z , atribuições.

5.3.4. Materiais e solventes

Na análise espectroscópica e nas medidas fotofísicas realizadas, os solventes de grau espectroscópico ou equivalente (*Merck KGaA, Alfa Aesar GmbH & Co KG, Acros Organics e Sigma-Aldrich*) foram adicionados sem qualquer purificação adicional. Todas as soluções aquosas foram preparadas usando água desionizada num equipamento *DirectQ3* da marca *Merk Millipore*.

5.3.5. Espectrofotometria de absorção ultravioleta-visível

Os espectros de absorção de todos os compostos estudados foram adquiridos por intermédio de um espectrofotômetro de UV-Visível de duplo feixe *Shimadzu UV-2600*, usando células de quartzo de duas ou quatro faces (*Hellma*) com percurso ótico de 0.5 ou 1 cm. Todos os espectros foram obtidos em solução à temperatura ambiente, com fendas de luz de 2 nm, nos comprimentos de onda compreendidos entre 200 e 800 nm, com concentrações na ordem de 10^{-5} a 10^{-6} M.

Os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) foram determinados após a preparação de soluções entre 10^{-5} e 10^{-6} M em acetonitrilo, utilizando sempre este como referência. Representou-se graficamente a absorção para o máximo da banda considerada em função da concentração das diferentes soluções, obtendo-se uma reta cujo valor do declive corresponde ao valor do coeficiente de absorvidade molar, com coeficientes de correlação ≥ 0.995 . Esta analogia é transmitida pela lei de *Beer-Lambert*, $A = \epsilon \cdot l \cdot c$, onde A representa a absorvância, ϵ o coeficiente de absorvidade molar, l o percurso ótico percorrido pela luz e c a concentração da solução.

5.3.6. Espectroscopia de Luminescência

5.3.6.1 Espectros de emissão e de excitação de fluorescência

Os estudos de fluorescência em estado estacionário foram efetuados num espectrofluorímetro *Jobin Yvon-Spex-Fluorolog 3-2.2* usando células de duas ou quatro faces (*Hellma*) com percurso ótico de 0.5 ou 1 cm. Para a aquisição dos espectros de emissão e de excitação de fluorescência foram considerados incrementos e tempos de 1 nm por 1 segundo de integração. Na maioria dos casos foram usadas fendas de excitação e de emissão de 2 nm de espessura. Para o espectro de emissão de fluorescência a excitação foi efetuada no comprimento de onda do máximo de absorção (~320 nm) e para o espectro de excitação de luminescência a emissão foi monitorizada no comprimento de onda a 380 nm. Todos os espectros de emissão e de excitação de fluorescência foram corrigidos para a resposta instrumental do sistema utilizado. A análise dos dados experimentais foi realizada com o auxílio do *software OriginPro8* versão 8.5.⁷

Espectrofluorímetro *Jobin Yvon-Spex-Fluorolog 3-2.2*: possui uma lâmpada de Xénon (450 W). Está acoplado a um banho termostaticado *Quantum*, sendo geralmente operado a $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$. Possui incorporado no seu *software* a possibilidade de correção para a intensidade da lâmpada e resposta do fotomultiplicador em função do comprimento de onda. A geometria adotada foi sempre de ângulo reto.

5.3.6.2 Espectros de emissão e excitação de fluorescência: dependência com a temperatura

A metodologia experimental seguida no estudo da variação da temperatura foi semelhante às condições referidas anteriormente. De modo a variar a temperatura foi necessário recorrer ao auxílio de um criostato (*Oxford Instruments*). Previamente, purgou-se o criostato com vácuo e azoto, num ciclo de três repetições e, de seguida, inseriu-se a solução (numa célula de quartzo de quatro faces com percurso ótico de 1 cm) no interior do criostato com um suporte adequado. Posteriormente, iniciou-se a aquisição dos espectros de emissão e excitação de fluorescência inicialmente a 293 K e, consecutivamente, diminuindo a temperatura fixando-a em 7 pontos distintos (293, 285, 275, 265, 255, 245 e 235 ± 0.5 K) nos quais foram novamente traçados os espectros de emissão e excitação de fluorescência. Todos os espectros foram adquiridos segundo as mesmas condições: intervalo de integração 0.5 segundos; fendas de excitação e de emissão de 2 nm de espessura e $\lambda_{exc}=290$ nm e $\lambda_{em}=380$ nm. Todos os espectros de emissão e de excitação de fluorescência foram corrigidos para a resposta instrumental do sistema utilizado. A análise dos dados experimentais foi realizada com o auxílio do *software OriginPro8* versão 8.5.⁷

5.3.6.3 Espectros de emissão de fosforescência a baixa temperatura (77 K)

De modo a obter os espectros de emissão de fosforescência a 77 K foi necessário proceder a algumas alterações a nível de *software* e *hardware* do espectralfluorímetro usado. Os espectros de fosforescência foram adquiridos num espectralfluorímetro *Jobin Yvon-Spex-Fluorolog 3-2.2* usando como fonte de excitação uma lâmpada de Xénon pulsada, controlada por uma unidade fosforímetro *D1934*. A solução em estudo é introduzida num tubo de quartzo que, por sua vez, é inserido num frasco *dewar* preenchido com azoto líquido. Os espectros foram realizados a 77 K (matriz rígida), usando como solvente o 2-metiltetrahidrofurano (2-MeTHF) capaz de formar um “bom vidro”, eliminando-se o efeito de supressão de fosforescência por parte do oxigénio ou outros supressores, dissolvidos nas soluções em estudo. Todos os espectros foram adquiridos segundo as mesmas condições: fendas de excitação e de emissão de 4 nm de espessura; $\lambda_{exc}=320$ nm e $\lambda_{em}=490$ nm e *d.a.f* de 0, 0.2 e 0.5 ms. A análise dos dados experimentais foi realizada com o auxílio do *software OriginPro8* versão 8.5.⁷

5.3.7. Rendimento quântico de fluorescência e fosforescência

5.3.7.1 Rendimento quântico de fluorescência à temperatura ambiente (293K)

As medições dos rendimentos quânticos de fluorescência foram feitas usando um espectrofotômetro *Absolut PL Quantum Yield* (modelo, C11347-01), da marca *Hamamatsu*, multicanal com uma esfera integradora. Este equipamento é composto por uma fonte de luz monocromática como fonte de excitação, uma esfera integradora e um analisador fotônico multicanal. O rendimento quântico obtido é definido pela razão entre o número de fótons emitidos por uma amostra (n_F^{Em}) e o número de fótons absorvidos por essa amostra (n_F^{Abs}). O rendimento quântico é dado pela seguinte equação:

$$\phi_F = \frac{n_F^{Em}}{n_F^{Abs}} \quad (\text{Eq. 6.1})$$

Na medida da referência, a luz de excitação é irradiada numa esfera integradora onde se encontra a célula de referência, obtendo-se um espectro de excitação. Substitui-se a célula de referência pela célula da amostra, a luz de excitação é irradiada para a esfera integradora (medição da amostra). A irradiação do feixe de excitação não só gera o espectro de excitação, mas também o espectro de emissão da amostra que surge a comprimentos de onda superiores aos do espectro de excitação. O número de fótons absorvidos pela amostra é proporcional à diferença das áreas dos espectros de excitação da referência e da amostra, enquanto o número de fótons emitidos é proporcional à área do espectro de emissão. As soluções usadas tinham absorvâncias ente 0.05 e 0.1 de forma a evitar efeitos de filtro interno e as células usadas tinha 1 cm de percurso ótico produzidas pelo mesmo fabricante do *Quantaaurus*.

Para a determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência à temperatura ambiente na ausência de oxigénio, a solução de cada composto foi desarejada por borbulhamento de azoto durante aproximadamente 15 a 20 minutos.⁸ Após o término de desarejamento, as soluções foram previamente isoladas com parafilme de modo a evitar qualquer contaminação com o oxigénio presente no ar. Para ambas as condições experimentais foram realizadas 3 réplicas de cada ensaio e os valores apresentados resultam da média dos dados obtidos e respetivos desvios padrões.

5.3.7.2 Rendimentos quânticos de fosforescência a baixa temperatura (77 K)

De modo a obter os rendimentos quânticos de fosforescência, a 77 K, foi necessário proceder a algumas alterações a nível de *software* e *hardware* do espectrofotômetro usado. Neste caso é necessário considerar algumas modificações na preparação das soluções. A solução em estudo é introduzida na célula de 1 cm de percurso ótico que, por sua vez, é inserida num frasco *dewar* (que

previne a condensação nas paredes da célula) preenchido com azoto líquido. Tal como referido anteriormente, as soluções foram preparadas com absorvância entre 0.05 e 0.1. Foram realizadas 3 réplicas de cada ensaio e os valores apresentados resultam da média e respetivos desvios padrões das três medidas.

5.3.8. Fluorescência resolvida temporalmente (TCSPC): estado dinâmico

A instrumentação de espectroscopia de contagem de monofotão utilizada é de construção própria e encontra-se montada no Laboratório de Fotofísica do Departamento de Química da Universidade de Coimbra.⁹ Os decaimentos de fluorescência foram determinados pela técnica de contagem de monofotão correlacionada temporalmente (do inglês, *Time-correlated Single Photon Counting*), usando como fonte de excitação díodos emissores de luz pulsada *IBH* com $\lambda_{exc}=268$ nm. Foi usado um aparelho não comercial, com monocromadores de excitação e emissão de *Jobin-Yvon* para seleção de comprimentos de onda, um fotomultiplicador *Philips XP2020Q* para deteção e um conversor tempo-amplitude (TAC) com analisador multicanal (MAC) da *Canberra Instruments*.

Foram realizadas medições alternadas do pulso da lâmpada e da amostra (um máximo de 2500 contagens por ciclo) recolhidos usando 1024 canais com uma escala de 4.4 ps/canal para os respetivos compostos. A excitação foi realizada a 268 nm e a emissão foi monitorizada a 370 nm. A resolução temporal considerada foi na ordem dos picosegundos. Os decaimentos de fluorescência foram analisados pelo método das funções de modelação implementado por *Striker* e colaboradores¹⁰, com correção automática do desvio de comprimentos de onda do fotomultiplicador. As curvas de decaimento da intensidade de fluorescência em função do tempo foram ajustadas a uma função mono e bi-exponencial. As células usadas tinham 0.5 cm de percurso ótico e as soluções preparadas tinham absorvância máxima na ordem de 0.15 (u.a.).

Para a determinação dos tempos de decaimento de fluorescência das soluções referentes às misturas binárias acetoneitrilo:água (nas diferentes frações de ambos os solventes) também se recorreu à técnica de TCSPC. Neste estudo apenas foi necessário proceder a ligeiras modificações, nomeadamente, a emissão foi monitorizada a 375 nm ($\lambda_{exc}=268$ nm). As células usadas tinham 1 cm de percurso ótico e as soluções foram preparadas tal como descrito na secção 5.3.12.

5.3.9. Absorção transiente tripleto-tripletto

5.3.9.1 Fotólise laser por relâmpago

Os espectros de absorção transiente tripleto-tripletto obtidos por esta técnica foram recolhidos num espectrómetro *Applied Photophysics LKS.60 Laser Flash Photolysis Spectrometer*, que incorpora um laser Nd:YAG (*Spectra-Physics Quanta-Ray GCR-130*) e um osciloscópio *Hewlett Packard Infinium*. De forma a obter o espectro de absorção tripleto-tripletto dos compostos em estudo acertou-se a absorvância a 0.2-0.3 (u.a) a 266 nm, uma vez que se irradiaram as amostras com a quarta harmónica do laser de Nd:YAG ($\lambda_{exc}=266$ nm).

Os espectros foram adquiridos entre 290-650 nm na presença e na ausência de O₂, em intervalos de 10 em 10 nm, com uma média de 5 tiros para cada comprimento de onda escolhido. Para as experiências realizadas na ausência de oxigénio, as soluções foram previamente desarejadas com azoto, durante aproximadamente 20 minutos, de forma a evitar o processo de supressão pelo oxigénio (por transferência de energia para este).⁸ Todas as medições foram processadas a 21±1 °C. Os tempos de vida do estado tripleto foram obtidos ajustando os decaimentos com uma exponencial, utilizando o programa *OriginPro8* versão 8.5.⁷

5.3.10. Rendimento quântico de formação de singuleto de oxigénio (ϕ_{Δ})

Os rendimentos quânticos de formação de singuleto de oxigénio foram determinados por comparação da intensidade de emissão inicial das soluções em estudo oticamente acertadas com uma solução padrão, em acetonitrilo. O comprimento de onda de 1270 nm foi selecionado para deteção no fotomultiplicador *Hamamatsu R5509-4*, arrefecido a 193 K numa câmara de azoto líquido. Como padrão utilizou-se uma solução de 1H-fena-1-ona em acetonitrilo, $\phi_{\Delta}=0.98$.¹¹ O rendimento quântico de singuleto de oxigénio pode ser calculado através da **Equação 6.2**:

$$\phi_{\Delta} = \phi_{\Delta}^{ref} \frac{Emiss\tilde{a}o_{1270nm}}{Emiss\tilde{a}o_{1270nm}^{ref}} \quad (\text{Eq. 6.2})$$

5.3.11. Dispersão dinâmica de luz (DLS)

Os estudos de dispersão dinâmica de luz (DLS) foram realizados usando o equipamento *Zetasizer Nano ZS (Malvem Panalytical)*. A distribuição do tamanho dos agregados foi medida em células de quartzo de quatro faces com 1 cm de percurso ótico com volume final de 1 mL, a 20 °C. Foram efetuadas três medidas consecutivas da mesma solução para as sucessivas quantidades de H₂O nas misturas acetonitrilo:água (% v/v). Os valores apresentados resultam da média e desvio

padrão dos ensaios realizados. O índice de refração das misturas MeCN:H₂O foram determinados num refratômetro (*A.Krüss Optronic*), à temperatura do ensaio (20 °C).

5.3.12. Preparação das soluções nas misturas binárias MeCN:H₂O

Inicialmente foi preparada uma solução mãe (*stock*) de 3 mL de cada composto (**1**, **2a-c**), em acetonitrilo, com absorção entre 0.5-0.6 (u.a) a 320 nm, correspondente ao máximo de absorção. As sucessivas soluções foram preparadas mantendo fixo o volume da solução *stock* (200 µL), de modo a garantir que todas as soluções tinham a mesma concentração do respetivo composto. Foram adicionadas as diferentes frações de cada solvente nas respetivas misturas de acetonitrilo:água (0-90% H₂O, % v/v). Os espectros de absorção, emissão e excitação de fluorescência foram adquiridos imediatamente após a preparação de cada solução, de acordo com as condições experimentais mencionadas anteriormente (ver tópicos 5.3.5 e 5.3.6.1).

Para o estudo da determinação do diâmetro hidrodinâmico dos agregados nos diferentes compostos, através da técnica de DLS, procedeu-se à preparação das soluções nas misturas binárias acetonitrilo:água alterando ligeiramente o método de execução das mesmas. Inicialmente, preparou-se uma solução mãe (*stock*) de 3 mL de cada composto, em acetonitrilo, com absorção próxima de 1.0 (u.a), a 320 nm. O procedimento para a preparação das soluções foi semelhante ao mencionado anteriormente, sendo que apenas foram consideradas mais quatro frações da mistura acetonitrilo:água (65, 75, 85 e 95% H₂O, % v/v).

5.3.13. Preparação de filmes em matriz *zeonex* dos complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c

A elaboração de filmes em matriz de *zeonex* para o estudo no estado sólido necessita de uma preparação prévia. Pesou-se 2 mg de cada composto e adicionou-se 200 µL de clorofórmio e 15 mg de *zeonex*. A solução preparada permaneceu em agitação, à temperatura ambiente, durante 24 horas. Os filmes foram obtidos por deposição de algumas gotas da solução numa safira, seguido de *spin coating* (*Spincoater*, modelo P6700, 220 Volts, 50 Hz) à pressão 2 bar (nitrogénio comprimido, *Praxair*). Os espectros de absorção, emissão de fluorescência e rendimentos quânticos de fluorescência foram adquiridos, de acordo com as condições experimentais mencionadas anteriormente (ver tópico 5.3.5, 5.3.6.1 e 5.3.7.1), com o auxílio de um suporte adequado para sólidos (neste caso, sob a forma de filme).

5.4 Cálculos de orbitais moleculares

A interpretação de dados experimentais foi suportada com o apoio de resultados teóricos obtidos através de cálculos de orbitais moleculares ao nível DFT e TD-DFT. Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa *Gamess*.¹²

5.4.1 Otimizações de geometria

As estruturas pretendidas foram otimizadas ao nível DFT recorrendo a um funcional corrigido para distâncias longas do tipo BPBE, parametrizado com o fator $\omega=0.2$, LC-BPBE($\omega=0.2$).^{13,14} Os elétrons do cerne foram modelados com recurso a um potencial efetivo (ECP) do tipo SBKJC o que corresponde a uma base orbital -31G para os elétrons de valência. Considerou-se 10^{-5} u.a. como critério de convergência para a mudança de densidade de carga. Estes cálculos foram executados para obter as geometrias otimizadas das estruturas de interesse na fotoquímica dos compostos estudados.

5.4.2 Transições eletrônicas

Os estudos por DFT dependente do tempo (TD-DFT) foram considerados para calcular as transições no UV-Vis utilizando o mesmo nível de teoria. Para a construção dos espectros simulados, as frequências resultantes dos cálculos TD-DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC, em conjunto com as intensidades calculadas, foram sujeitas à convolução com uma função gaussiana de largura total a meia altura (FWHM) de 50 cm^{-1} , usando o *software Chemcraft* versão 1.8.¹⁹

Devido à quantidade de cálculos teóricos efetuados, não é descrita exhaustivamente a forma como as coordenadas são introduzidas em cada programa e, adicionalmente, que instruções são necessárias para configurar os parâmetros obtidos. A título meramente exemplificativo, é reportado um *input* com as funções necessárias para a otimização da geometria dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**.

Tabela 5.1 Matriz-Z para o composto **2a**, em acetonitrilo (Carga=0, Multiplicidade=1).

```
!2a
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE MAXIT=200 MULT=1
DFTTYP=BPBE NOSYM=1 PP=SBKJC $END
$$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=1000000000 $END
$BASIS GBASIS=SBKJC $END
$$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$DFT LC=.T. MU=0.2 $END
$PCM solvnt=ACETNTRL smd=.true. $END
!$TDDFT NSTATE=10 MULT=1 $END
```

\$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=300 \$END

\$DATA

2a

C1

CARBON	6	-1.55249	2.571505	4.105245
CARBON	6	-2.79308	3.22679	3.890991
CARBON	6	-0.73387	2.994606	5.17127
OXYGEN	8	-3.55704	2.741522	2.841079
CARBON	6	-3.20672	4.299205	4.744999
CARBON	6	-1.10666	4.076837	6.028649
HYDROGEN	1	-4.17821	4.812241	4.590537
CARBON	6	-2.3642	4.7073	5.799313
HYDROGEN	1	-2.68571	5.541323	6.462123
HYDROGEN	1	-1.24163	1.726609	3.454322
CARBON	6	-0.20254	4.447742	7.121672
CARBON	6	0.968771	3.73219	7.293979
OXYGEN	8	0.4571	2.289142	5.35762
CARBON	6	1.341886	2.593411	6.44097
HYDROGEN	1	1.691355	3.975754	8.101739
OXYGEN	8	2.34353	1.860604	6.585606
CARBON	6	-4.8629	3.406457	2.638251
HYDROGEN	1	-5.46549	3.301461	3.585023
HYDROGEN	1	-4.67947	4.494393	2.425289
CARBON	6	-5.60226	2.748266	1.55112
CARBON	6	-6.30999	2.137584	0.701401
CARBON	6	-0.57092	5.58856	8.047182
HYDROGEN	1	-0.72715	6.537338	7.470617
HYDROGEN	1	-1.5274	5.368584	8.59005
HYDROGEN	1	0.233468	5.763801	8.804682
CARBON	6	-3.74895	-0.6333	8.429878
CARBON	6	-3.85995	0.352795	7.416601
CARBON	6	-2.59728	-0.64353	9.244885
OXYGEN	8	-5.00682	0.295003	6.631681
CARBON	6	-2.83562	1.337682	7.238579
CARBON	6	-1.5431	0.310748	9.077623
HYDROGEN	1	-2.92122	2.122112	6.457261
CARBON	6	-1.69445	1.308276	8.068735
HYDROGEN	1	-0.89787	2.075309	7.938054
HYDROGEN	1	-4.54692	-1.39421	8.568718
CARBON	6	-0.36203	0.204838	9.944266
CARBON	6	-0.31753	-0.79936	10.90039
OXYGEN	8	-2.53578	-1.64359	10.21761
CARBON	6	-1.40565	-1.77177	11.0921
HYDROGEN	1	0.558237	-0.92469	11.5743
OXYGEN	8	-1.44059	-2.69353	11.93427
CARBON	6	-5.01308	1.227454	5.491831

HYDROGEN	1	-4.96663	2.282176	5.885431
HYDROGEN	1	-4.08413	1.051121	4.88004
CARBON	6	-6.21566	1.038961	4.660973
CARBON	6	-7.20885	0.911055	3.889691
CARBON	6	0.788075	1.174688	9.768016
HYDROGEN	1	1.252993	1.072562	8.749922
HYDROGEN	1	0.439015	2.236144	9.865533
HYDROGEN	1	1.584233	0.9894	10.53123
PHOSPHOROUS	15	-9.15403	-0.53336	-1.14862
PHOSPHOROUS	15	-10.6409	0.583353	1.289817
CARBON	6	-10.5249	-0.8976	0.109011
HYDROGEN	1	-11.5081	-1.10473	-0.38922
HYDROGEN	1	-10.2186	-1.795	0.706057
GOLD	79	-7.60428	0.94738	-0.18618
GOLD	79	-8.69469	0.793788	2.599397
CARBON	6	-8.48259	-2.22055	-1.56186
CARBON	6	-7.54193	-2.76272	-0.64007
HYDROGEN	1	-7.22819	-2.16773	0.251197
CARBON	6	-6.99128	-4.04871	-0.88403
HYDROGEN	1	-6.25349	-4.47818	-0.16893
CARBON	6	-7.3659	-4.77332	-2.05081
HYDROGEN	1	-6.92453	-5.77789	-2.24496
CARBON	6	-8.2907	-4.21306	-2.97487
HYDROGEN	1	-8.57	-4.77522	-3.89526
CARBON	6	-8.85399	-2.92929	-2.73427
HYDROGEN	1	-9.5658	-2.47944	-3.46411
CARBON	6	-12.1822	0.216452	2.274172
CARBON	6	-12.0301	-0.69715	3.355613
HYDROGEN	1	-11.0211	-1.11023	3.593275
CARBON	6	-13.1588	-1.04327	4.144814
HYDROGEN	1	-13.0435	-1.75594	4.992744
CARBON	6	-14.4268	-0.46129	3.865274
HYDROGEN	1	-15.3099	-0.72458	4.491622
CARBON	6	-14.5645	0.469982	2.799354
HYDROGEN	1	-15.5525	0.941566	2.594121
CARBON	6	-13.441	0.81249	1.997243
HYDROGEN	1	-13.5441	1.556438	1.174948
CARBON	6	-11.0099	1.965656	0.099577
CARBON	6	-10.1546	3.10059	0.114342
HYDROGEN	1	-9.33069	3.160452	0.864076
CARBON	6	-10.343	4.129451	-0.84771
HYDROGEN	1	-9.66662	5.01334	-0.84677
CARBON	6	-11.3857	4.024146	-1.80766
HYDROGEN	1	-11.5323	4.832573	-2.56013
CARBON	6	-12.2374	2.884591	-1.8198
HYDROGEN	1	-13.046	2.796428	-2.57994

CARBON	6	-12.043	1.848528	-0.87095
HYDROGEN	1	-12.6943	0.94549	-0.90423
CARBON	6	-10.0249	0.138475	-2.64614
CARBON	6	-9.48241	1.319693	-3.21945
HYDROGEN	1	-8.57774	1.778149	-2.75332
CARBON	6	-10.1103	1.904077	-4.35097
HYDROGEN	1	-9.68904	2.832162	-4.79862
CARBON	6	-11.2763	1.30777	-4.90152
HYDROGEN	1	-11.7684	1.764609	-5.79064
CARBON	6	-11.8185	0.126115	-4.32186
HYDROGEN	1	-12.7331	-0.33975	-4.75514
CARBON	6	-11.1948	-0.46031	-3.18819
HYDROGEN	1	-11.6238	-1.38245	-2.73156
\$END				

Bibliografía

1. Armarego, W. L., *Purification of laboratory chemicals*. Butterworth-Heinemann: 2017.
2. Uson, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Briggs, D.; Murray, H.; Fackler Jr, J., (Tetrahydrothiophene) gold (I) or gold (III) complexes. *Inorganic Syntheses* **1989**, 26, 85-91.
3. Arcau, J.; Andermark, V.; Aguiló, E.; Gandioso, A.; Moro, A.; Cetina, M.; Lima, J. C.; Rissanen, K.; Ott, I.; Rodríguez, L., Luminescent alkynyl-gold (I) coumarin derivatives and their biological activity. *Dalton Transactions* **2014**, 43 (11), 4426-4436.
4. Gavara, R.; Aguiló, E.; Schur, J.; Llorca, J.; Ott, I.; Rodríguez, L., Study of the effect of the chromophore and nuclearity on the aggregation and potential biological activity of gold (I) alkynyl complexes. *Inorganica Chimica Acta* **2016**, 446, 189-197.
5. Moro, A. J.; Rome, B.; Aguiló, E.; Arcau, J.; Puttreddy, R.; Rissanen, K.; Lima, J. C.; Rodríguez, L., A coumarin based gold (I)-alkynyl complex: a new class of supramolecular hydrogelators. *Organic & biomolecular chemistry* **2015**, 13 (7), 2026-2033.
6. Kosiova, I.; Kois, P., Synthesis of novel coumarin-based fluorescent probes. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **2007**, 72 (8), 996-1004.
7. Stevenson, K. J., Review of originpro 8.5. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5621.
8. Seixas de Melo, J., The influence of oxygen on the lifetime of luminescent probes. A simple device for degassing solutions for fluorescence measurements. *Chem. Educ* **2005**, 10 (05), 29-35.
9. Pina, J.; Seixas de Melo, J.S.; Burrows, H.; Maçanita, A.; Galbrecht, F.; Bunnagel, T.; Scherf, U., Alternating binaphthyl- thiophene copolymers: synthesis, spectroscopy, and photophysics and their relevance to the question of energy migration versus conformational relaxation. *Macromolecules* **2009**, 42 (5), 1710-1719.
10. Striker, G.; Subramaniam, V.; Seidel, C. A.; Volkmer, A., Photochromicity and fluorescence lifetimes of green fluorescent protein. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103 (40), 8612-8617.
11. Kristiansen, M.; Scurlock, R. D.; Iu, K. K.; Ogilby, P. R., Charge-transfer state and singlet oxygen (1. DELTA. g O₂) production in photoexcited organic molecule-molecular oxygen complexes. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95 (13), 5190-5197.
12. Schmidt MW, B. K., Boatz JA, Elbert ST, Gordon MS, Jensen JH, et al.; *of*, G. A. a. M. E. S. S. J.; *Computational Chemistry*. **1993**, 1347-63.
13. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters* **1996**, 77 (18), 3865.

14. Adamo, C.; Barone, V., Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics* **1999**, *110* (13), 6158-6170.
15. Hariharan, P. C.; Pople, J. A., The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoretica chimica acta* **1973**, *28* (3), 213-222.
16. Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A., Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *77* (7), 3654-3665.
17. Check, C. E.; Faust, T. O.; Bailey, J. M.; Wright, B. J.; Gilbert, T. M.; Sunderlin, L. S., Addition of polarization and diffuse functions to the LANL2DZ basis set for p-block elements. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105* (34), 8111-8116.
18. Pyykkö, P.; Mendizabal, F., Theory of d10– d10 closed-shell attraction. III. rings. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37* (12), 3018-3025.
19. <https://www.chemcraftprog.com>.

Capítulo VI

Apêndice

Capítulo VI**6. Apêndice**

- Apêndice A:** Tempos de decaimento de fluorescência nas misturas acetonitrilo:água (para diferentes frações de H₂O, % v/v) dos compostos **2b** e **2c**.
- Apêndice B:** a) Curvas de DLS nas misturas acetonitrilo:água (>75-95% de H₂O, % v/v) dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**;
- b) Valores obtidos para o índice de polidispersividade nas misturas acetonitrilo:água (>75-95% de H₂O, % v/v) dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**.
- Apêndice C:** Caracterização espectral e fotofísica da 7-hidroxi-4-metilcumarina (**L**), em cinco solventes;
- Apêndice D:** Coeficiente de absorvidade molar (ϵ).
- Apêndice E:** Espectro de intensidade de emissão de fluorescência em função da concentração do composto **2b**, em acetonitrilo a T=293 K.
- Apêndice F:** Supressão de O₂ (espectros de emissão de fluorescência, na presença e ausência de O₂, dos compostos **2a-c**).
- Apêndice G:** Cálculos teóricos (máximos de absorção, força do oscilador e carácter da transição envolvente).
- Apêndice H:** a) Espectros de absorção teóricos e experimentais dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, e respectivas difosfinas livres, em acetonitrilo;
- b) Distâncias e ângulos de ligação (em Å) dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, e respectivas difosfinas livres, no vácuo.

Apêndice A:

Tempos de decaimento de fluorescência nas misturas acetonitrilo:água (para diferentes frações de H₂O, % v/v) dos compostos **2b** e **2c**.

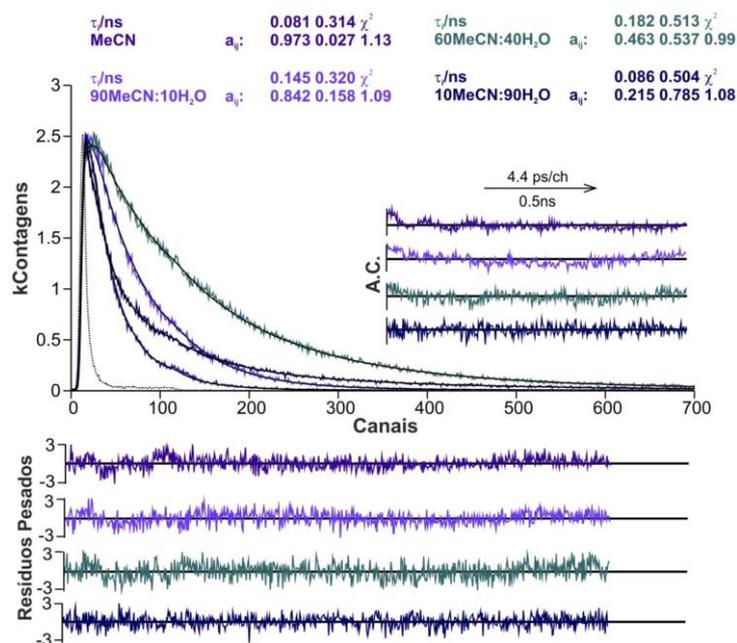


Figura 6.1 Decaimentos de emissão de fluorescência do composto **2b**, juntamente com os valores dos tempos de decaimento e fatores pré-exponenciais, obtidos da análise individual dos decaimentos. A função de autocorrelação (A.C.), os resíduos pesados e o valor do χ^2 permitem uma avaliação da qualidade do ajuste.

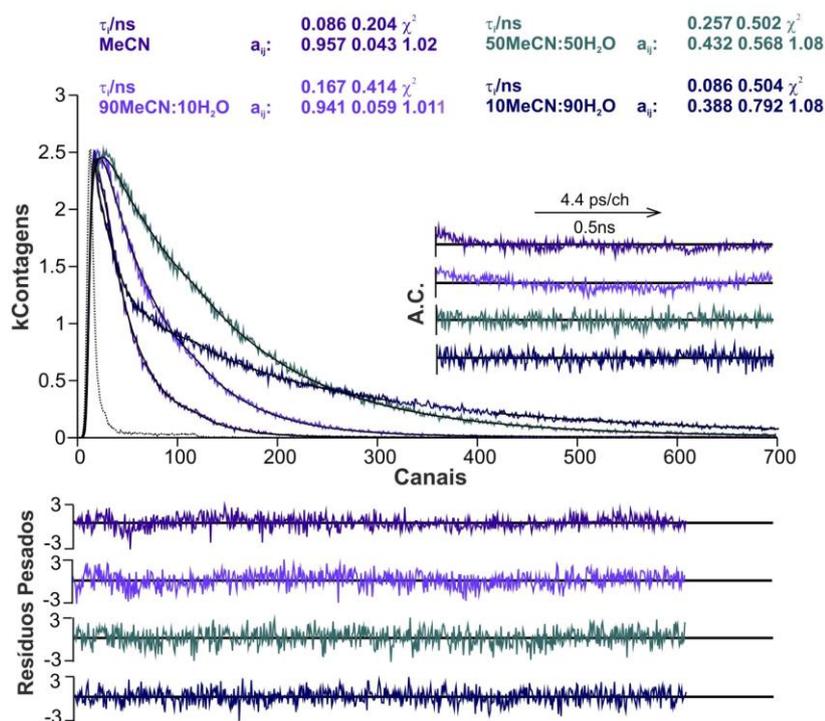


Figura 6.2 Decaimentos de emissão de fluorescência do composto **2c**, juntamente com os valores dos tempos de decaimento e fatores pré-exponenciais, obtidos da análise individual dos decaimentos. A função de autocorrelação (A.C.), os resíduos pesados e o valor do χ^2 permitem uma avaliação da qualidade do ajuste.

Apêndice B:

- a) Curvas de DLS nas misturas acetonitrilo:água (>75-95% de H₂O, % v/v) dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**.

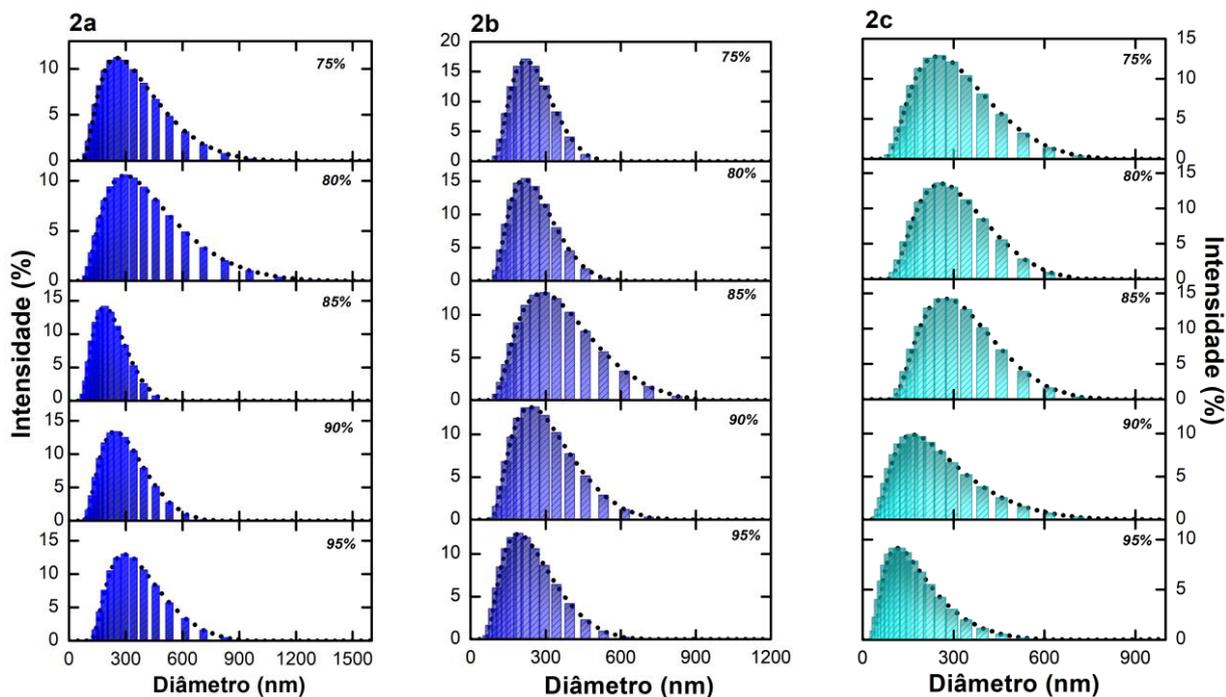


Figura 6.3 Curvas de DLS obtidas nas misturas acetonitrilo:água (>75-95% de H₂O, % v/v) dos complexos binucleares derivados de Au(I): **2a-c**.

- b) Valores obtidos para o índice de polidispersividade nas misturas acetonitrilo:água (>75-95% de H₂O, % v/v) dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**.

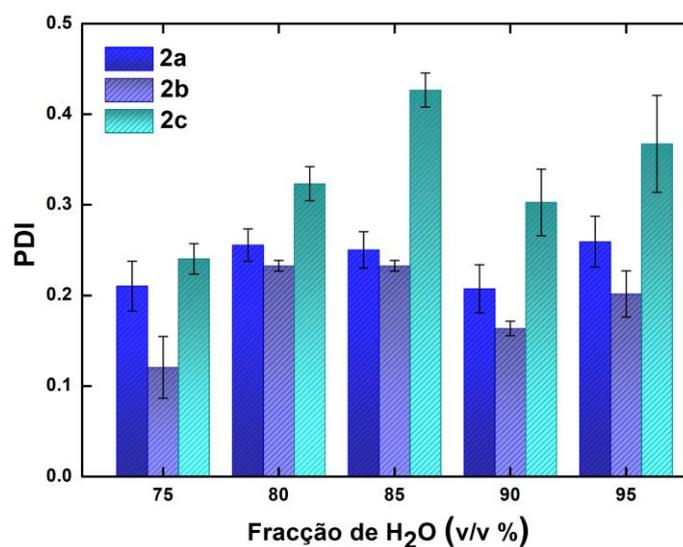


Figura 6.4 Valores de PDI nas misturas acetonitrilo:água (>75-95% de H₂O, % v/v) dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**.

Apêndice C:

a) Caracterização espectral e fotofísica da 7-hidroxi-4-metilcumariana (**L**), em cinco solventes.

Tabela 6.1 Propriedades espectroscópicas da 7-hidroxi-4-metilcumarina (**L**, 7H4MC), em cinco solventes, à temperatura ambiente (293K).

Solvente	ϵ^a	$\lambda_{máx}^{abs}$ (nm)	$\lambda_{máx}^{em}$ (nm)	$\Delta\lambda_{Stokes}^b$ (nm)	$\Delta\lambda_{Stokes}^b$ (cm^{-1})
Dx	2.25	318	375	59	4780
2-MeTHF	7.58	317	374	57	4808
DMF	36.7	319	377	58	4823
MeCN	37.5	318	373	55	4637
DMSO	46.7	320	375	55	4583

^a ϵ^a : constante dielétrica; ^b $\Delta\lambda_{Stokes} = \lambda_{máx}^{em} - \lambda_{máx}^{abs}$

Apêndice D:

Coefficiente de absorvância molar (ϵ)

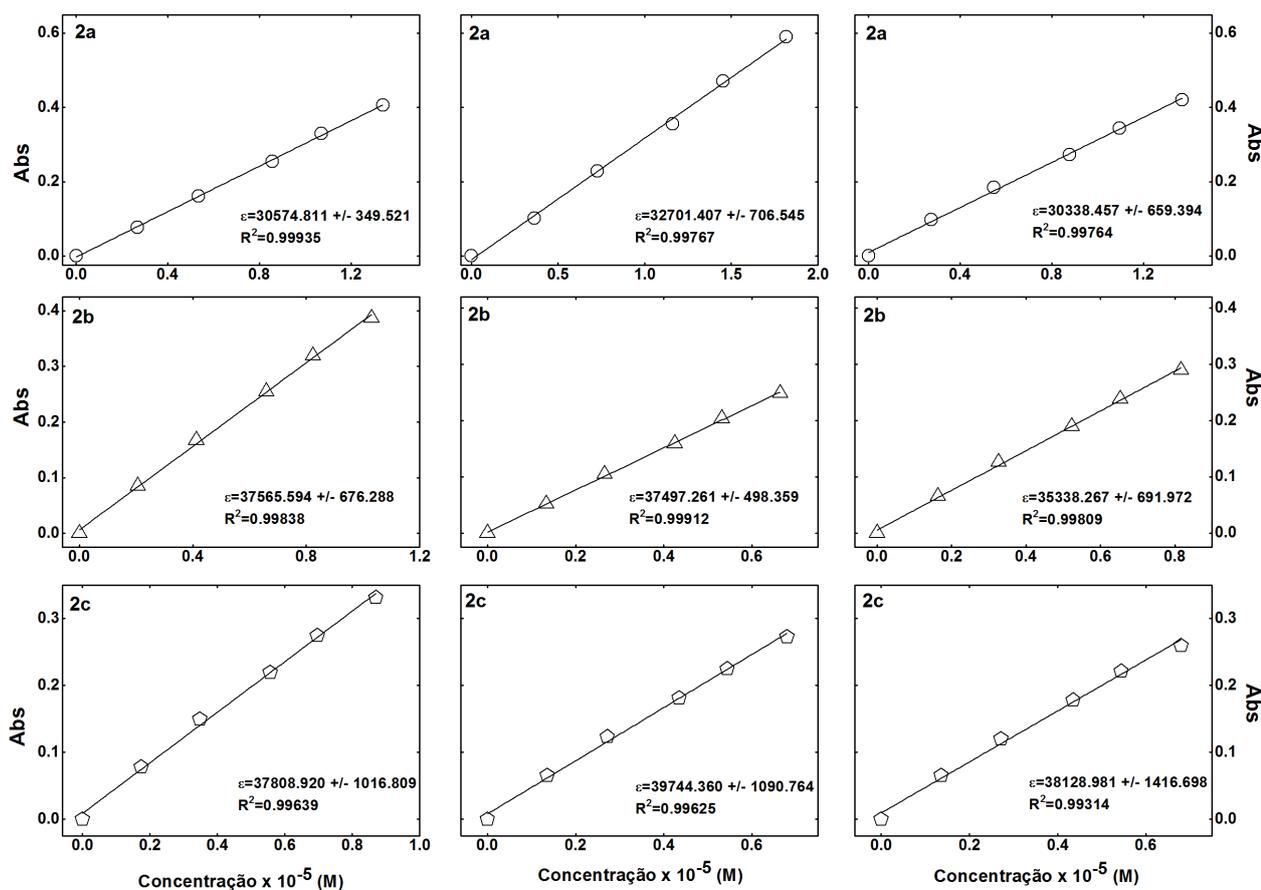


Figura 6.5 Representação gráfica da relação obtida entre a concentração e a absorvância a 320 nm (e respetivo ajuste linear) para os complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**.

Apêndice E:

Espetro de intensidade de emissão de fluorescência em função da concentração do composto **2b**, em acetonitrilo a T=293 K.

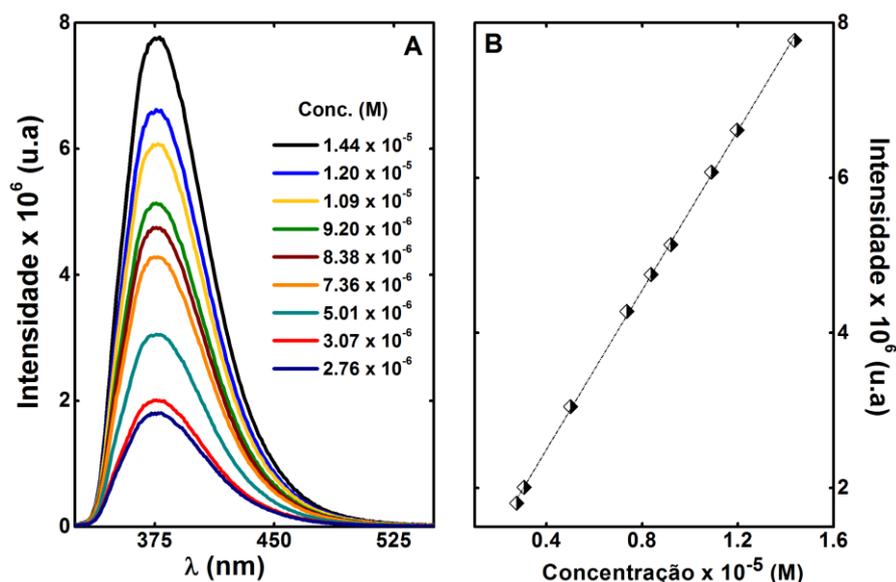


Figura 6.6 (A) Espetro de emissão de fluorescência para várias concentrações do composto **2b**, em acetonitrilo; (B) dependência linear do máximo de intensidade de emissão de fluorescência (aproximadamente a 380 nm) em função da concentração de cada solução do composto **2b**, em acetonitrilo à temperatura ambiente.

Apêndice F:

Supressão de O₂ (espectros de emissão de fluorescência, na presença e ausência de O₂, dos compostos **2a-c**).

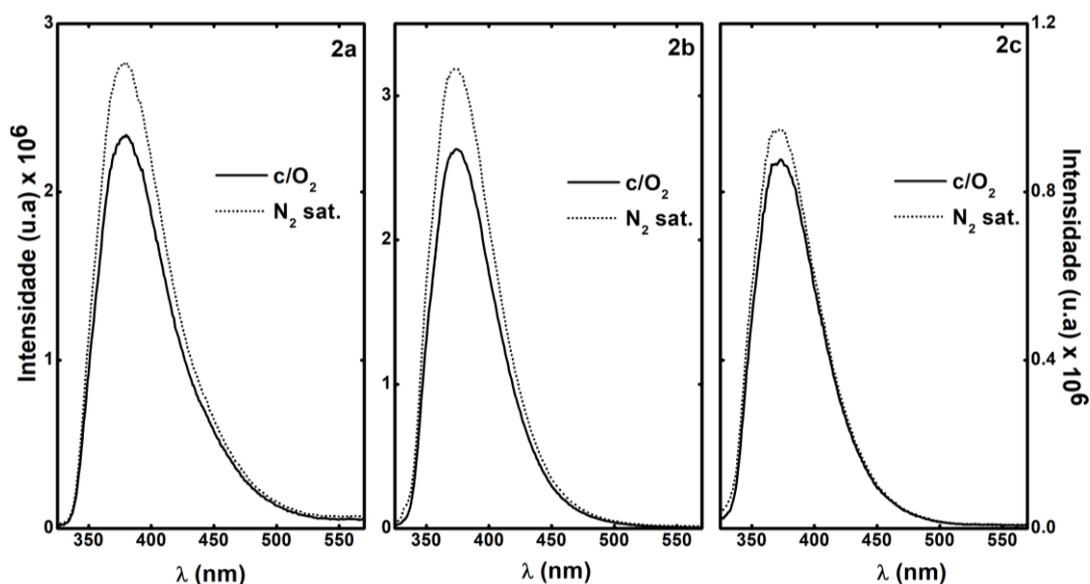


Figura 6.7 Espectros de emissão de fluorescência na presença (linha a cheio) e na ausência de oxigênio molecular (linha a tracejado), após excitação das soluções a 320 nm, dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**.

Apêndice G:

Cálculos teóricos (máximos de absorção, força do oscilador e carácter da transição envolvente).

Tabela 6.2 Valores máximos de absorção experimentais (Exp.) e teóricos (Calc.), nos diferentes solventes, para a 7-hidroxi-4-metilcumarina(L), ligando orgânico (1) e complexos binucleares derivados de Au(I), 2a-c. A força do oscilador (*f*) e a respetiva transição eletrónica (Trans.) encontram-se reportadas juntamente com os dados obtidos ao nível da teoria DFT//LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC.

Acrónimo	Solvente	Banda I, nm			Banda II, nm		
		Exp.	Calc. (<i>f</i>)	Trans.	Exp.	Calc. (<i>f</i>)	Trans.
L	Dx	318	312 (0.395)	H→L (73%)	NO	276 (0.035)	H-1→L (65%)
	2-MeTHF	317	311 (0.403)		280	276 (0.030)	
	DMF	319	312 (0.413)	ILCT	NO	277 (0.028)	ILCT
	MeCN	318	311 (0.401)	$\pi\rightarrow\pi^*$	280	276 (0.029)	$n\rightarrow\pi^*$
	DMSO	320	312 (0.411)		NO	277 (0.028)	
1	Dx	317	310 (0.482)	H→L (72%)	NO	278 (0.051)	H-1→L (62%)
	2-MeTHF	318	311 (0.494)		282	279 (0.037)	ILCT $n\rightarrow\pi^*$
	DMF	316	312 (0.504)	ILCT	NO	280 (0.032)	
	MeCN	313	311 (0.489)	$\pi\rightarrow\pi^*$	281	280 (0.029)	
	DMSO	318	311 (0.502)		NO	280 (0.032)	
2a	Dx	313	314 (1.036)	H-2→L (63%)	NO	286 (0.205)	H→L+2 (42%)
	2-MeTHF	320	313 (1.035)		289	288 (0.174)	
	DMF	319	313 (1.046)	MLCT + ILCT $\sigma\rightarrow\pi^* + \pi\rightarrow\pi^*$	NO	286 (0.205)	$\sigma\rightarrow\pi^*$
	MeCN	318	313 (1.020)		289	286 (0.200)	MLCT
	DMSO	315	313 (1.041)		NO	286 (0.212)	
2b	Dx	320	313 (0.591)	H→L+2 (68%)	NO	282 (0.034)	H-7→L (52%)
	2-MeTHF	318	314 (1.102)		289	281 (0.051)	
	DMF	320	314 (1.100)	ILCT	NO	281 (0.035)	$\sigma\rightarrow\pi^*$
	MeCN	314	313 (1.067)	$\pi\rightarrow\pi^*$	282	281 (0.045)	MLCT
	DMSO	315	313 (1.100)		NO	281 (0.038)	
2c	Dx	321	315 (0.863)	H→L+1 (70%)	NO	282 (0.037)	H-4→L+1 (44%)
	2-MeTHF	318	314 (0.858)		282	281 (0.028)	
	DMF	321	315 (0.760)	ILCT	NO	281 (0.030)	$\sigma\rightarrow\pi^*$
	MeCN	319	314 (0.692)	$\pi\rightarrow\pi^*$	288	281 (0.029)	MLCT
	DMSO	321	314 (0.763)		NO	281 (0.030)	

*NO: não observado. Devido ao *cutoff* do solvente (isto é, limite do solvente: comprimento de onda abaixo do qual o próprio solvente absorve toda a luz) não foi possível atribuir com clareza o máximo de absorção, nestes solventes, na região da banda II.

Apêndice H:

- a) Espectros de absorção teóricos e experimentais dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, e respectivas difosfinas livres, em acetonitrilo.

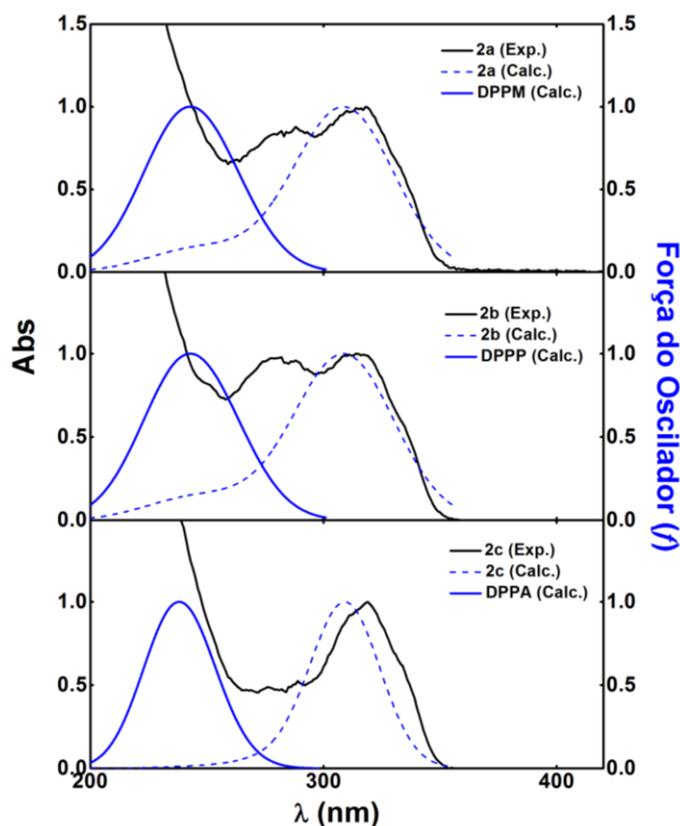


Figura 6.8 Espectros normalizados de absorção UV-Vis experimentais (Exp.) e teóricos (Calc.) dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, e respectivas difosfinas livres (DPPM, DPPP e DPPA, respectivamente), em acetonitrilo ao nível DFT// LC-BPBE($\omega=0.2$)/SBKJC.

- b) Distâncias e ângulos de ligação (em Å) dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, e respectivas difosfinas livres, no vácuo.

Tabela 6.3 Distâncias e ângulos de ligação (em Å) dos complexos binucleares derivados de Au(I), **2a-c**, e respectivas difosfinas livres, no vácuo.

Å	2a	DPPM	2b	DPPP	2c	DPPA
Au-Au	2.99533	-	5.87403	-	6.75435	-
Au-P	2.34960	-	2.34330	-	2.34232	-
Au-C≡	1.96966	-	1.96261	-	1.96240	-
P-CH ₂	1.89565	1.90743	1.89012	1.91514	-	-
P-C _{Ar}	1.86232	1.88073	1.86473	1.88501	1.87391	1.89824
P-C≡	-	-	-	-	1.81516	1.82585
Au-P-CH ₂	109.045	-	111.770	-	115.451	-