



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ILAN VICTOR MARTINS ALEIXO**

**SÍNTESE E ESTUDO FOTOFÍSICO DE SISTEMAS  $\pi$ -ESTENDIDOS DERIVADOS  
DE QUINOXALINAS FUSIONADAS A NÚCLEOS BENZOTIAZÍNICO,  
BENZOOXAZÍNICO E BENZODIAZÍNICO**

**NATAL/RN**

**2026**

ILAN VICTOR MARTINS ALEIXO

**SÍNTESE E ESTUDO FOTOFÍSICO DE SISTEMAS  $\pi$ -ESTENDIDOS DERIVADOS  
DE QUINOXALINAS FUSIONADAS A NÚCLEOS BENZOTIAZÍNICO,  
BENZOOXAZÍNICO E BENZODIAZÍNICO**

Monografia apresentada ao curso de graduação em Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fabrício Gava Menezes  
Coorientador: Me. José Vitor de Souza Medeiros

NATAL/RN

2026

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Francisco Gurgel de Azevedo - Instituto Química -  
IQ

Aleixo, Ilan Victor Martins.

Síntese e estudo fotofísico de sistemas pi-estendidos derivados de Quinoxalinas fusionadas a núcleos Benzotiazínico, Benzooxazínico e Benzodiazínico / Ilan Victor Martins Aleixo. - Natal: UFRN, 2026.

83 f.: il.

Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Instituto de Química. Curso de Química Bacharelado.

Orientação: Prof. Dr. Fabrício Gava Menezes.

Coorientação: Me. José Vitor de Souza Medeiros.

1. Quinoxalina - Monografia. 2. Fluorescência - Monografia. 3. Acidocromismo - Monografia. 4. Solvatocromismo - Monografia. I. Menezes, Fabrício Gava. II. Medeiros, José Vitor de Souza. III. Título.

RN/UF/BSIQ

CDU 547.7

ILAN VICTOR MARTINS ALEIXO

**SÍNTESE E ESTUDO FOTOFÍSICO DE SISTEMAS  $\pi$ -ESTENDIDOS DERIVADOS  
DE QUINOXALINAS FUSIONADAS A NÚCLEOS BENZOTIAZÍNICO,  
BENZOOXAZÍNICO E BENZODIAZÍNICO**

Monografia apresentada ao curso de graduação  
em Química, da Universidade Federal do Rio  
Grande do Norte, como requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharel em Química.

Aprovada em: 18 de junho de 2026

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Fabrício Gava Menezes

Orientador

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Prof. Dr. Fabiano do Espírito Santo Gomes

Membro interno

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Prof. Dr. Miguel Angelo Fonseca de Souza

Membro interno

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

À minha mãe. Nada do que conquisto é só meu. Em cada passo, há um pouco do que ela deixou de viver, do que enfrentou e do que fez por mim. Se hoje eu venço, é porque ela nunca deixou de lutar. Foi e sempre será por ela.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me sustentado até aqui.

À minha mãe, Jeane Aleixo. Meu maior amor, minha maior força e minha maior inspiração. Nenhuma palavra será capaz de expressar a dimensão do que você representa na minha vida. Mas, acima de tudo, obrigado por tudo, mãe. Por sempre encontrar as palavras certas quando tudo parecia dar errado, por nunca me deixar esquecer que eu era capaz e por nunca medir esforços para que nada me faltasse. Você caminhou comigo em cada passo desta jornada. E, muito antes dela começar, já acreditava na minha vitória. Este trabalho tem o meu nome, mas pertence a nós dois. Nenhuma conquista fará sentido se eu não puder compartilhá-la com você.

À minha família, por todo amor, apoio e confiança ao longo desta caminhada. Em especial, ao meu pai, Iran Martins; aos meus irmãos, Mariana, Luciana, Gustavo e Guilherme; ao meu padrasto e pai de consideração, Jan; e às minhas tias, Odette, Jeovane, Jeciane, Jevane e Jane. Obrigado por investirem, com amor e dedicação, nos meus sonhos mesmo antes de eles se tornarem realidade.

À minha grande amiga e irmã de bancada, Sabrina, por estar ao meu lado, literalmente, desde a primeira página deste trabalho. Obrigado por toda a ajuda, pelos conselhos e por tantas vezes dedicar seu próprio tempo para me auxiliar nos experimentos. Este trabalho certamente não teria sido o mesmo sem você. Obrigado, Sah!

À minha irmã de graduação, Stephany, por ter sido tão importante na minha vida. Além de ter sido uma das minhas primeiras amigas, esteve presente em todos os momentos da minha trajetória na graduação, nos momentos felizes e tristes, dentro e fora da universidade. Nos tornamos melhores amigos naturalmente e, independentemente do dia ou da situação, muitas vezes bastava um olhar para que nos entendêssemos. Esta jornada teria sido muito mais difícil sem você, Ster. Obrigado por tudo!

Ao meu melhor amigo, João Henrique, por todo o apoio, companheirismo e pela presença constante ao longo desta jornada. Obrigado por compartilhar comigo os momentos bons e ruins, por celebrar minhas conquistas, por me ouvir nos dias difíceis e por tornar a vida mais leve. Pelos filmes, pelas comidas, pelos passeios e por tantas memórias construídas juntos. Sua amizade teve um papel fundamental nesta caminhada. Obrigado por tudo.

Ao Pedro Emanuel, à Karen e à Wally, por todos os encontros de estudo remoto nos finais de semana. Mesmo à distância, vocês sempre me arrancavam risadas e tornavam os dias de escrita deste trabalho muito menos solitários.

Aos “RenasCientistas”, João Victor, Daynara, Paula, Camila, Sabrina, Stephany, Pedro Emanuel, Karen, Wally, Eduarda, Pedro Victor, Gabriel, Aisha, Arthur e Thays, meus grandes amigos e uma das maiores sortes que a graduação me proporcionou. Sem vocês, eu jamais teria chegado até aqui. Obrigado por cada conversa, cada risada, cada encontro dentro e fora da universidade, cada gesto de cumplicidade e por todo o apoio. Vocês foram a força que me ajudou a seguir em frente nos momentos mais difíceis. Certa vez, ouvi que uma das coisas mais importantes da faculdade era fazer amigos. Hoje, ao olhar para vocês, entendo exatamente o que isso significa. Mais do que colegas de graduação, encontrei pessoas que levarei para a vida inteira. Sou muito mais feliz por ter vocês na minha vida. Obrigado por tanto, RenasCientistas. Amo vocês!

Ao meu primo e melhor amigo, Douglas, por sempre tornar a vida mais divertida e engraçada. Obrigado pelos momentos compartilhados, pelos rolês e por simplesmente estar ao meu lado nos dias mais agitados. Sua presença sempre me fez bem, especialmente por ter estado comigo do início ao fim desta jornada. Você é muito especial para mim, Douglas!

Aos meus amigos queridos e casal preferido, Marcela e Marcellus, pelos encontros, pelos filmes e pelas inúmeras risadas. Mais do que isso, obrigado por todo o carinho, apoio e amizade ao longo desta jornada.

Ao Geraldo, meu eterno padrinho de graduação, pelas conversas necessárias e por tanto me guiar ao longo desta caminhada. Suas palavras sempre me faziam refletir, repensar meus caminhos e enxergar a realidade com mais clareza.

Aos meus amigos de longa data do grupo “QEB”, Eliel, Camille, Clara, Júlia, Dauana e Thomaz. Desde o ensino fundamental, vocês acreditam em mim e no meu potencial. Obrigado pelas inúmeras conversas no “calçadão”, pelas experiências compartilhadas e por todo o amadurecimento que construímos juntos ao longo dos anos. Se hoje estou aqui, devo uma parte dessa conquista a vocês.

Aos meus amigos do inglês, Gustavo e Karen, pelas risadas, pelas conversas e pelo apoio. Sou muito grato por ter conhecido vocês na reta final desta jornada.

Aos professores que, por vocação e excelência, tornaram minha graduação mais rica e significativa. Mestres que, por meio de uma didática admirável e de um compromisso genuíno com o ensino, marcaram profundamente minha trajetória acadêmica. Ao Prof. Dr. Daniel, pela forma única e enriquecedora com que me ensinou Química Inorgânica. Ao Prof. Dr. Edgar, pela facilidade e dinâmica empregadas em sala de aula, tornando a Química Analítica uma experiência extremamente proveitosa. Ao Prof. Dr. Fabiano Gomes, por ser tão paciente e por me fazer amar a Química Orgânica desde o papel e caneta. Ao Prof. Dr.

Miguel, por ter estado presente logo no início da minha caminhada, ensinando-me as bases que sustentam toda a Química e fazendo com que eu me apaixonasse pelo curso desde o primeiro semestre; e, ainda, por me conceder a oportunidade de ingressar na minha primeira iniciação científica, onde tive o privilégio de conhecer a Química Computacional. Graças a vocês, minha graduação foi muito mais completa, proveitosa e especial. Muito obrigado!

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Fabrício, por confiar em mim e por ter me proporcionado a grande oportunidade de conhecer a química orgânica de perto. Obrigado pela paciência, pelos ensinamentos e por todas as oportunidades concedidas ao longo dessa trajetória. Se hoje me reconheço como químico, muito disso devo ao senhor.

À minha primeira coorientadora, Janielly Neri, por me acolher de forma tão especial e por me ensinar meus primeiros passos na química orgânica. Obrigado pela paciência, pelos ensinamentos e por sempre trazer tranquilidade mesmo nos momentos mais desafiadores. Você é uma grande inspiração para mim, Janny!

Ao meu coorientador, José Vítor, por toda a dedicação, paciência e disposição em compartilhar seu conhecimento. Obrigado pelos ensinamentos, pelas explicações sempre esclarecedoras e por tantas vezes dedicar seu próprio tempo para me ajudar. Este trabalho certamente não teria chegado ao fim sem sua orientação.

Ao pessoal do Laboratório de Isolamento e Síntese de Compostos Orgânicos (LISCO), por me acolher de forma tão gentil e doce. Em especial, à Joyce, Igor, Yasmim, Maria, Clara, Pedro, Ioris e Paula. De forma particular, guardo um agradecimento ao Vítor, pela generosidade com que compartilhou seu tempo e conhecimento. Vocês mostraram que, mesmo em um ambiente de trabalho, é possível construir laços sinceros, cultivar amizades e fazer com que as pessoas se sintam em casa. O LISCO foi um dos lugares onde mais cresci durante a graduação, e levo comigo não apenas os aprendizados científicos, mas também o carinho e as memórias construídas com cada um de vocês.

À Prof. Dra. Renata, por toda a ajuda e paciência no auxílio com os espectros de RMN. E à Anne, que, já na reta final deste trabalho, me ajudou prontamente com a análise de massas, tornando possível concluir uma etapa extremamente importante desta pesquisa.

Ao Grupo de Pesquisa em Materiais Moleculares e Mesomórficos (GPM3) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em especial ao Prof. Dr. Edward, à Erica e à Sabrina, pela colaboração nas análises de fluorescência no estado sólido e pela forma gentil com que me acolheram.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), por me proporcionar uma das melhores fases da minha vida. Tenho certeza de que não poderia ter encontrado lugar

melhor para me formar como profissional e como pessoa. Levarei comigo, para sempre, tudo o que vivi e aprendi nesta instituição.

Ao Laboratório de Pesquisa em Petróleo (LAPET), pela colaboração na realização das análises de infravermelho e pelo suporte prestado em diferentes etapas desta pesquisa.

Ao CNPq e à PROPESQ-UFRN, pelo incentivo à pesquisa por meio da concessão de bolsas de Iniciação Científica, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho e para meu crescimento acadêmico e profissional.

Por fim, agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, fizeram parte desta trajetória e contribuíram para que este trabalho se tornasse possível.

*“Um amigo é alguém que conhece a música do seu coração e pode cantá-la quando você a esquece.”*

Autor desconhecido

## RESUMO

Derivados quinoxalínicos fluorescentes constituem uma classe de compostos de interesse para diversas aplicações, tais como sensores químicos e materiais de interesse para dispositivos optoeletrônicos. O presente trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar estruturalmente e investigar as propriedades fotofísicas dos derivados quinoxalínicos 12*H*-benzotiazino[2,3-*b*]quinoxalina (BTQX), 12*H*-benzooxazino[2,3-*b*]quinoxalina (BOQX) e 5-metil-5,12-dihidroquinoxalino[2,3-*b*]quinoxalina (BDQX), avaliando a influência das diferenças estruturais nas propriedades ópticas destes sistemas  $\pi$ -conjugados. Os compostos foram obtidos a partir das reações do precursor 2,3-dicloroquinoxalina (DCQX) com 2-aminotiofenol, 2-aminofenol e *N*-metil-*o*-fenilenodiamino, e caracterizados por espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e espectrometria de massas. As propriedades fotofísicas foram investigadas por espectroscopias de absorção UV-Vis e de fluorescência, avaliando-se parâmetros como deslocamento de Stokes e rendimento quântico ( $\Phi\text{F}$ ) em diferentes meios e no estado sólido. Os resultados mostraram que a natureza do heteroátomo influencia significativamente as propriedades ópticas dos derivados, sendo o BTQX associado às bandas mais deslocadas para o vermelho, tendo o derivado BDQX apresentado maior intensidade de emissão e o composto BOQX os maiores rendimentos quânticos de fluorescência em solução, atingindo  $\Phi\text{F} = 0,86$  em diclorometano. Os estudos fotofísicos revelaram comportamento solvatocrômico positivo e evidências de transferência intramolecular de carga (ICT), compatíveis com arquiteturas do tipo doador–aceptor (D–A). Em meio aquoso, os três derivados apresentaram supressão da emissão causada por agregação (ACQ), atribuída a interações de empilhamento  $\pi$ – $\pi$ . No estado sólido, os compostos exibiram baixos rendimentos quânticos quando depositados diretamente sobre quartzo, mas apresentaram aumento expressivo da eficiência emissiva quando dispersos em filmes de Zeonex®, alcançando valores de  $\Phi\text{F}$  entre 0,405 e 0,495. Adicionalmente, os derivados demonstraram sensibilidade a variações de pH, destacando-se o derivado BDQX, que apresentou resposta espectral mais complexa e mudanças visíveis de coloração. De modo geral, os resultados obtidos contribuem para a compreensão das relações entre estrutura molecular e propriedades fotofísicas em derivados quinoxalínicos, especialmente para o núcleo BDQX, evidenciando o potencial desses sistemas para o desenvolvimento de materiais luminescentes.

**Palavras-chave:** Quinoxalina; Fluorescência; Acidocromismo; Transferência intramolecular de carga; Solvatocromismo.

## ABSTRACT

Fluorescent quinoxaline derivatives constitute a class of compounds of interest for several applications, such as chemical sensors and materials for optoelectronic devices. This work aims to synthesize, structurally characterize, and investigate the photophysical properties of the quinoxaline derivatives 12*H*-benzothiazino[2,3-*b*]quinoxaline (BTQX), 12*H*-benzooxazino[2,3-*b*]quinoxaline (BOQX), and 5-methyl-5,12-dihydroquinoxalino[2,3-*b*]quinoxaline (BDQX), evaluating the influence of structural differences on the optical properties of these  $\pi$ -conjugated systems. The compounds were obtained from the reactions of the precursor 2,3-dichloroquinoxaline (DCQX) with 2-aminothiophenol, 2-aminophenol, and *N*-methyl-*o*-phenylenediamine, and characterized by infrared spectroscopy,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy, and mass spectrometry. The photophysical properties were investigated by UV–Vis absorption and fluorescence spectroscopies, evaluating parameters such as Stokes shift and fluorescence quantum yield ( $\Phi\text{F}$ ) in different media and in the solid state. The results showed that the nature of the heteroatom significantly influences the optical properties of the derivatives. BTQX was associated with the most red-shifted bands, BDQX showed the highest emission intensity, and BOQX exhibited the highest fluorescence quantum yields in solution, reaching  $\Phi\text{F} = 0.86$  in dichloromethane. The photophysical studies revealed positive solvatochromic behavior and evidence of intramolecular charge transfer (ICT), consistent with donor–acceptor (D–A) architectures. In aqueous medium, the three derivatives exhibited aggregation-caused quenching (ACQ), attributed to  $\pi$ – $\pi$  stacking interactions. In the solid state, the compounds showed low quantum yields when directly deposited on quartz; however, a significant increase in emissive efficiency was observed when they were dispersed in Zeonex® films, reaching  $\Phi\text{F}$  values between 0.405 and 0.495. Additionally, the derivatives demonstrated sensitivity to pH variations, with BDQX standing out due to its more complex spectral response and visible color changes. Overall, the results contribute to the understanding of the relationships between molecular structure and photophysical properties in quinoxaline derivatives, especially for the BDQX core, highlighting the potential of these systems for the development of luminescent materials.

**Keywords:** Quinoxaline; Fluorescence; Acidochromism; Intramolecular Charge Transfer; Solvatochromism.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Diagrama de Jablonski.....                                                                                                                                            | 20 |
| Figura 2 - Diagrama dos níveis eletrônicos em sistemas orgânicos conjugados, destacando as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ e a relação HOMO–LUMO..... | 23 |
| Figura 3 - Representação esquemática do deslocamento de Stokes.....                                                                                                              | 24 |
| Figura 4 - Efeitos solvatocrômicos observados em espectros de absorção.....                                                                                                      | 27 |
| Figura 5 - Formas de ressonância da anilina e estrutura do íon anilínio.....                                                                                                     | 28 |
| Figura 6 - Estruturas de tiofeno, furano e metilpirrol.....                                                                                                                      | 30 |
| Figura 7 - Exemplos de heterociclos oxazínicos, tiazínicos e diazínicos.....                                                                                                     | 32 |
| Figura 8 - Quinoxalina.....                                                                                                                                                      | 33 |
| Figura 9 - Estruturas químicas dos derivados quinoxalínicos BTQX, BOQX e BDQX.....                                                                                               | 34 |
| Figura 10 - Síntese da 2,3-dicloroquinoxalina (DCQX).....                                                                                                                        | 38 |
| Figura 11 - Esquema sintético geral para obtenção dos derivados BTQX, BOQX e BDQX...                                                                                             | 39 |
| Figura 12 - Aspecto dos compostos no estado sólido sob luz visível e UV (365 nm).....                                                                                            | 42 |
| Figura 13 - Propostas de mecanismo para as formações de (a) BTQX e BOQX e (b) BDQX                                                                                               | 43 |
| Figura 14 - Espectro de infravermelho do composto BTQX.....                                                                                                                      | 45 |
| Figura 15 - Espectro de infravermelho do composto BOQX.....                                                                                                                      | 46 |
| Figura 16 - Espectro de infravermelho do composto BDQX.....                                                                                                                      | 47 |
| Figura 17a - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto BTQX.....                                                                                                                  | 48 |
| Figura 17b - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do composto BTQX.....                                                                                                               | 49 |
| Figura 18a - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto BOQX.....                                                                                                                  | 50 |
| Figura 18b - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do composto BOQX.....                                                                                                               | 51 |
| Figura 19 - Espectros de massas do derivado BDQX obtidos por LC-MS em modo ESI positivo.....                                                                                     | 52 |
| Figura 20 - Espectros UV-Vis dos derivados em diferentes solventes.....                                                                                                          | 53 |
| Figura 22 - Adição de água em DMSO para BTQX, BOQX e BDQX ( $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).....                                                                                  | 60 |
| Figura 23 - Adição de água em MeOH para BTQX, BOQX e BDQX ( $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).....                                                                                  | 61 |
| Figura 24 - Adição de água em THF para BTQX, BOQX e BDQX ( $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).....                                                                                   | 62 |
| Figura 25 - Espectros de emissão dos derivados BTQX, BOQX e BDQX no estado sólido obtidos por deposição direta sobre quartzo (dropping casting) e em filmes de Zeonex®.....      | 64 |
| Figura 26 - Perfis de emissão e imagens sob UV dos derivados em meio ácido.....                                                                                                  | 67 |
| Figura 27 - Estruturas de ressonância propostas após protonação de BTQX, BOQX e BDQX.....                                                                                        | 68 |
| Figura 28 - Perfis de emissão e imagens sob UV dos derivados em meio básico.....                                                                                                 | 69 |
| Figura 29 - Estruturas de ressonância após desprotonação de BTQX, BOQX e BDQX.....                                                                                               | 70 |

## **LISTA DE TABELAS**

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Parâmetros fotofísicos dos derivados estudados.....                                       | 59 |
| Tabela 2 - Parâmetros fotofísicos dos derivados no estado sólido obtidos por esfera integradora..... | 65 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|                 |                                                                                             |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>ACN</b>      | Acetonitrila                                                                                |
| <b>ACQ</b>      | Aggregation-Caused Quenching (Supressão da Emissão Causada por Agregação)                   |
| <b>AIE</b>      | Aggregation-Induced Emission (Emissão Induzida por Agregação)                               |
| <b>AIEE</b>     | Aggregation-Induced Emission Enhancement (Intensificação da Emissão Induzida por Agregação) |
| <b>BDQX</b>     | 5-metil-5,12-dihidroquinoxalino[2,3-b]quinoxalina                                           |
| <b>BODIPY</b>   | Boron-dipyrromethene                                                                        |
| <b>BOQX</b>     | 12H-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-b]quinoxalina                                                |
| <b>BTQX</b>     | 12H-benzo[5,6][1,4]tiazino[2,3-b]quinoxalina                                                |
| <b>CCD</b>      | Cromatografia em Camada Delgada                                                             |
| <b>CT</b>       | Estado de Transferência de Carga (Charge Transfer)                                          |
| <b>D–A</b>      | Doador–Aceptor                                                                              |
| <b>DCM</b>      | Diclorometano                                                                               |
| <b>DCQX</b>     | 2,3-Dicloroquinoxalina                                                                      |
| <b>DMF</b>      | Dimetilformamida                                                                            |
| <b>DMSO</b>     | Dimetilsulfóxido                                                                            |
| <b>DNA</b>      | Ácido Desoxirribonucleico                                                                   |
| <b>EtOH</b>     | Etanol                                                                                      |
| <b>AcOEt</b>    | Acetato de Etila                                                                            |
| <b>FTIR-ATR</b> | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada |
| <b>HCl</b>      | Ácido Clorídrico                                                                            |
| <b>HOMO</b>     | Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia)             |
| <b>ICT</b>      | Intramolecular Charge Transfer (Transferência Intramolecular de Carga)                      |
| <b>IV</b>       | Infravermelho                                                                               |
| <b>LE</b>       | Estado Localmente Excitado (Locally Excited)                                                |
| <b>LUMO</b>     | Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital Antiligante Desocupado de Menor Energia)       |
| <b>MeOH</b>     | Metanol                                                                                     |
| <b>NaOH</b>     | Hidróxido de Sódio                                                                          |

|                         |                                                              |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------|
| <b>OLED</b>             | Organic Light-Emitting Diode (Diodo Orgânico Emissor de Luz) |
| <b>QXDO</b>             | 1,4-Dihidroquinoxalina-2,3-diona                             |
| <b>RMN</b>              | Ressonância Magnética Nuclear                                |
| <b>SOCl<sub>2</sub></b> | Cloreto de Tionila                                           |
| <b>THF</b>              | Tetraidrofurano                                              |
| <b>TOM</b>              | Teoria dos Orbitais Moleculares                              |
| <b>UV</b>               | Ultravioleta                                                 |
| <b>UV-Vis</b>           | Espectroscopia Ultravioleta-Visível                          |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                             |                                                             |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------|
| $\pi$                       | Orbital molecular ligante pi                                |
| $\pi^*$                     | Orbital molecular antiligante pi                            |
| $n$                         | Orbital molecular não ligante                               |
| <b>nm</b>                   | Nanômetro (unidade de comprimento de onda)                  |
| <b>mol · L<sup>-1</sup></b> | Mol por litro (unidade de concentração molar)               |
| <b>S<sub>0</sub></b>        | Estado fundamental singleto                                 |
| <b>S<sub>1</sub></b>        | Primeiro estado excitado singleto                           |
| <b>S<sub>2</sub></b>        | Segundo estado excitado singleto                            |
| <b>T<sub>1</sub></b>        | Primeiro estado excitado tripleto                           |
| <b>T<sub>2</sub></b>        | Segundo estado excitado tripleto                            |
| $\lambda$                   | Comprimento de onda                                         |
| $\Delta\lambda$             | Deslocamento de Stokes                                      |
| <b><math>\Phi F</math></b>  | Rendimento quântico de fluorescência                        |
| <b><math>\Phi A</math></b>  | Rendimento quântico da amostra                              |
| <b><math>\Phi PR</math></b> | Rendimento quântico do padrão de referência                 |
| <b>Int<sub>A</sub></b>      | Área integrada do espectro de emissão da amostra            |
| <b>Int<sub>PR</sub></b>     | Área integrada do espectro de emissão do padrão             |
| <b>A<sub>A</sub></b>        | Absorbância da amostra                                      |
| <b>A<sub>PR</sub></b>       | Absorbância do padrão                                       |
| <b>n<sub>A</sub></b>        | Índice de refração da amostra                               |
| <b>n<sub>PR</sub></b>       | Índice de refração do padrão                                |
| <b>Fe<sup>3+</sup></b>      | Íon ferro(III)                                              |
| <b>D</b>                    | Unidade doadora de elétrons                                 |
| <b>A</b>                    | Unidade aceitadora de elétrons                              |
| <b><sup>1</sup>H</b>        | Isótopo de Hidrogênio (próton) usado em RMN                 |
| <b><sup>13</sup>C</b>       | Isótopo de Carbono-13 usado em RMN                          |
| <b>°C</b>                   | Graus Celsius (unidade de temperatura)                      |
| <b>μL</b>                   | Microlitro (unidade de volume)                              |
| <b>%</b>                    | Porcentagem                                                 |
| <b>cm<sup>-1</sup></b>      | Número de onda (unidade em espectroscopia de infravermelho) |
| <b>δ</b>                    | Deslocamento químico (ppm) em RMN                           |

## SUMÁRIO

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>                                               | <b>18</b> |
| <b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>                                    | <b>20</b> |
| 2.1 Fluorescência: fundamentos.....                                    | 20        |
| 2.1.1 Diagrama de Jablonski.....                                       | 20        |
| 2.1.2 Transições eletrônicas em compostos orgânicos conjugados.....    | 22        |
| 2.1.3 Deslocamento de Stokes.....                                      | 24        |
| 2.1.4 Rendimento quântico.....                                         | 25        |
| 2.1.5 Fatores que influenciam a fluorescência.....                     | 26        |
| 2.1.5.1 Influência do solvente.....                                    | 26        |
| 2.1.5.2 Influência do pH.....                                          | 27        |
| 2.1.5.3 Fatores estruturais e supramoleculares.....                    | 28        |
| 2.2 Influência de heteroátomos em sistemas $\pi$ -conjugados.....      | 29        |
| 2.2.1 Heterociclos $\pi$ -conjugados como plataformas fotofísicas..... | 30        |
| 2.2.2 Sistemas heterocíclicos tiazínicos, oxazínicos e diazínicos..... | 31        |
| 2.2.3 O núcleo Quinoxalina.....                                        | 33        |
| 2.3 Derivados quinoxalínicos BTQX, BOQX e BDQX.....                    | 34        |
| <b>3 OBJETIVOS.....</b>                                                | <b>36</b> |
| 3.1 Objetivo Geral.....                                                | 36        |
| 3.2 Objetivos específicos.....                                         | 36        |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                      | <b>37</b> |
| 4.1 Materiais e reagentes.....                                         | 37        |
| 4.2 Equipamentos.....                                                  | 37        |
| 4.3 Metodologias de síntese.....                                       | 38        |
| 4.3.1 Síntese de 2,3-dicloroquinoxalina (DCQX).....                    | 38        |
| 4.3.2 Síntese dos derivados BTQX, BOQX e BDQX.....                     | 38        |
| 4.4 Análises espectroscópicas.....                                     | 39        |
| 4.4.1 Solvatocromismo.....                                             | 39        |
| 4.4.2 Adição de água.....                                              | 39        |
| 4.4.3 Acidocromismo.....                                               | 40        |
| 4.4.4 Fluorescência no estado sólido.....                              | 40        |
| 4.5 Rendimento Quântico.....                                           | 41        |
| <b>5 RESULTADOS.....</b>                                               | <b>42</b> |
| 5.1 Síntese dos compostos BTQX, BOQX e BDQX.....                       | 42        |
| 5.2 Caracterização por Infravermelho (IV).....                         | 44        |
| 5.3 Caracterização por RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ .....        | 48        |
| 5.4 Caracterização por espectrometria de massas.....                   | 52        |
| 5.5 Propriedades fotofísicas em solução.....                           | 53        |
| 5.5.1 Absorção eletrônica.....                                         | 53        |
| 5.5.2 Fluorescência e efeito do solvente.....                          | 54        |
| 5.5.3 Efeito da adição de água.....                                    | 59        |

|                                         |           |
|-----------------------------------------|-----------|
| 5.6 Fluorescência no estado sólido..... | 64        |
| 5.7 Adição de ácido e base.....         | 66        |
| <b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>      | <b>72</b> |
| <b>7 REFERÊNCIAS.....</b>               | <b>74</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais orgânicos fluorescentes têm atraído considerável atenção devido às suas aplicações em diferentes áreas, como sensores químicos e dispositivos de organoeletrônica, a exemplo dos diodos orgânicos emissores de luz (do inglês, Organic Light-Emitting Diodes – OLEDs). Em especial na área de sensores químicos, esses materiais são amplamente utilizados na detecção de analitos de interesse biológico, ambiental e industrial, apresentando alta sensibilidade, seletividade e baixos limites de detecção (Li et al., 2020; Maiya et al., 2025).

As propriedades fluorescentes desses materiais orgânicos estão diretamente relacionadas à sua estrutura molecular, sendo, de modo geral, associadas à presença de sistemas  $\pi$ -conjugados, cujas propriedades podem ser moduladas por modificações estruturais e variações do meio. Dentre essas modificações, a incorporação de heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre constitui uma estratégia importante para a modulação das propriedades absorção e emissão desses sistemas (Ito et al., 2024). Como consequência, heterociclos  $\pi$ -conjugados têm despertado considerável interesse, devido à combinação de aromaticidade, versatilidade eletrônica e facilidade de modificação estrutural (Essid; Mughal, 2025; Mehta et al., 2023).

Dentre as diversas classes de compostos heterocíclicos de natureza aromática empregadas no desenvolvimento de materiais fluorescentes, destacam-se os sistemas contendo núcleos tiazínicos, oxazínicos e diazínicos como plataformas estruturais (Yadav; Misra, 2023; Hornum, 2020; Achelle, 2015). Estruturalmente, estes sistemas se diferenciam pela composição do núcleo heterocíclico, envolvendo, respectivamente, as combinações de enxofre e nitrogênio, oxigênio e nitrogênio, e dois átomos de nitrogênio. Entre os compostos contendo núcleos diazínicos, a quinoxalina destaca-se como uma importante plataforma estrutural em sistemas  $\pi$ -conjugados, sendo amplamente explorada devido à sua conjugação  $\pi$ -estendida e à facilidade de funcionalização estrutural (Costa, 2019).

Estudos demonstram que modificações estruturais no núcleo quinoxalínico impactam diretamente o comportamento eletrônico desses sistemas, e consequentemente os perfis fotofísicos, viabilizando aplicações em sensores ópticos, materiais luminescentes e sistemas biologicamente ativos (Silva, 2020; Araújo et al., 2019; Neri et al., 2024; Abid, 2023; Jang; Jaung, 2011).

Com base nessas abordagens, a convergência entre o núcleo quinoxalina e heterociclos tiazínico, oxazínico e diazínico pode se consolidar em uma estratégia eficiente

para a obtenção de sistemas  $\pi$ -conjugados com maior extensão e com propriedades fotofísicas ajustáveis. Nesse contexto, o presente trabalho de conclusão de curso traz um estudo envolvendo síntese e caracterização dos compostos 12*H*-benzo[5,6][1,4]tiazino[2,3-*b*]quinoxalina (BTQX), 12*H*-benzo[5,6][1,4]oxazino[2,3-*b*]quinoxalina (BOQX) e 5-metil-5,12-dihidroquinoxalino[2,3-*b*]quinoxalina (BDQX). Estudos recentes demonstram que derivados do núcleo BTQX apresentam aplicações como sensores fluorescentes seletivos para íons  $\text{Fe}^{3+}$ , com baixos limites de detecção (Narayan et al., 2023; Narayan et al., 2024), além de aplicações em dispositivos optoeletrônicos (Jiang, 2025). De maneira análoga, derivados do núcleo BOQX têm sido explorados tanto em dispositivos OLED (Zhang et al., 2018) quanto como sensores fluorescentes seletivos para íons  $\text{Fe}^{3+}$  (Narayan et al., 2025). Por outro lado, ainda não há relatos na literatura acerca do estudo do núcleo BDQX, tampouco investigações sistemáticas que avaliem, de forma comparativa, a influência da variação do heteroátomo sobre as propriedades fotofísicas desses três sistemas quinoxalínicos.

Diante do exposto, o estudo comparativo sistemático das propriedades fotofísicas de BTQX, BOQX e BDQX em diferentes meios (solução, estado sólido e filme) representa uma importante abordagem para compreender o potencial dessas plataformas moleculares como materiais luminescentes, estabelecendo correlações entre estrutura molecular e propriedades de absorção e emissão de luz. Para isso, os compostos BTQX, BOQX e BDQX foram sintetizados a partir das reações entre 2,3-dicloroquinoxalina (DCQX) e 2-aminotiofenol, 2-aminofenol e *N*-metil-*o*-fenilenodiamina, respectivamente, sendo caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e espectrometria de massas. Os estudos fotofísicos dessas plataformas moleculares foram realizados por meio de espectroscopias de absorção na região do UV-Vis e de fluorescência, avaliando efeitos solvatocrômicos e acidocrômicos sobre as propriedades ópticas dos compostos. Adicionalmente, essas propriedades também foram investigadas no estado sólido e com os derivados dispersos em filmes poliméricos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

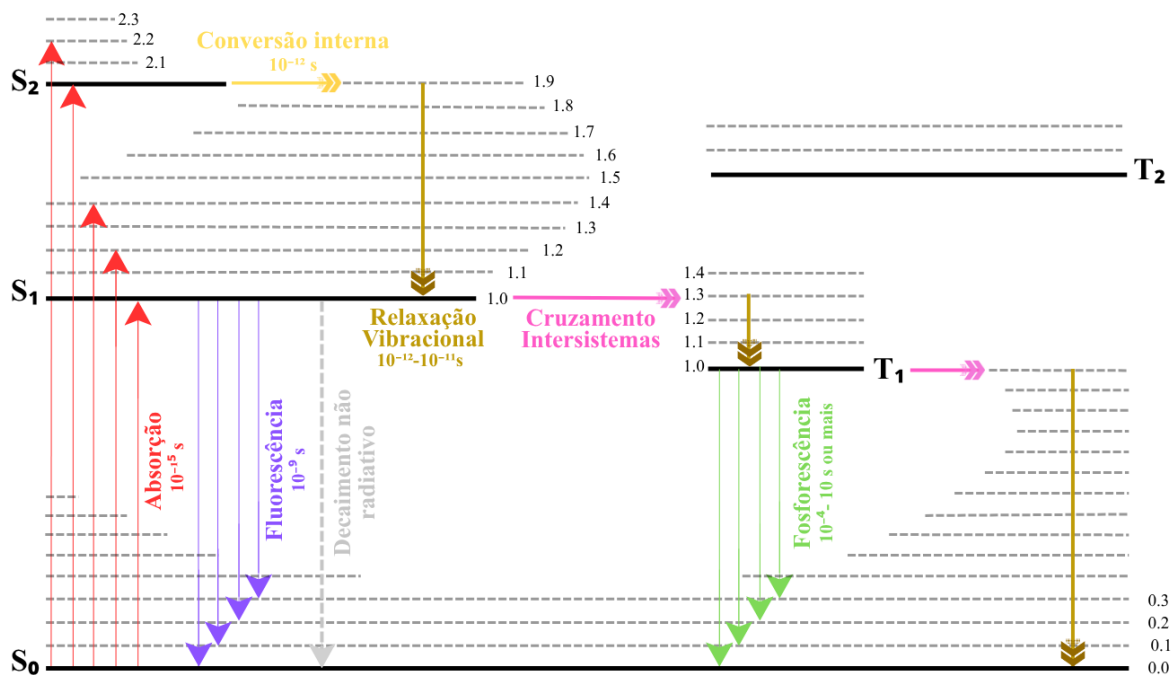
### 2.1 Fluorescência: fundamentos

A fluorescência corresponde a um processo de fotoluminescência caracterizado pela excitação eletrônica de átomos ou moléculas por meio da absorção de radiação eletromagnética. Posteriormente, o sistema relaxa ao estado fundamental, liberando a energia excedente sob a forma de emissão luminosa. Esse processo envolve transições eletrônicas entre estados energéticos da molécula e depende diretamente de sua estrutura eletrônica (Skoog et al., 2014). Para compreender adequadamente esse fenômeno, é necessário analisar os processos eletrônicos envolvidos na excitação e desativação molecular.

#### 2.1.1 Diagrama de Jablonski

Esses processos são organizados esquematicamente por meio do diagrama de Jablonski, que representa os diferentes estados energéticos de uma molécula e as possíveis transições entre eles (Valeur, 2009). A representação esquemática desse modelo é apresentada na **Figura 1**.

**Figura 1 - Diagrama de Jablonski**



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

No diagrama de Jablonski, os estados eletrônicos de uma molécula são representados por níveis energéticos discretos. Singleto e tripleto referem-se aos estados quânticos associados ao spin dos elétrons em uma molécula. Em um estado singleto, os elétrons encontram-se emparelhados e apresentam spins opostos, resultando em spin total igual a zero. Em um estado tripleto, os elétrons apresentam spins paralelos na mesma direção, resultando em spin total igual a um. Assim, o estado fundamental é representado por  $S_0$ , enquanto os estados excitados podem ser classificados como estados do tipo singleto, representados por  $S_1$ ,  $S_2$  e níveis subsequentes, ou estados do tipo tripleto, indicados por  $T_1$ ,  $T_2$  (Valeur, 2009).

Como representado no diagrama de Jablonski, a absorção de radiação eletromagnética por uma molécula promove a transição eletrônica do estado fundamental para os primeiros estados excitados de maior energia, processo que ocorre em escala de femtossegundos ( $10^{-15}$  s). No diagrama, essa etapa é representada por uma promoção vertical entre os níveis energéticos (Skoog; Holler; Crouch, 2017).

Após a excitação eletrônica, a molécula pode retornar ao estado fundamental por diferentes vias de desativação. Esses processos podem ser classificados como radiativos, quando envolvem emissão de fótons, ou não radiativos, quando a energia eletrônica é convertida em energia vibracional e posteriormente dissipada para o meio (Valeur, 2009; Skoog; Holler; Crouch, 2017).

Imediatamente após a promoção ao estado excitado, a molécula encontra-se, em geral, em níveis vibracionais superiores desse estado eletrônico. Ocorre então a relaxação vibracional, um processo rápido e não radiativo no qual a energia vibracional excedente é dissipada para o meio até que a molécula atinja o nível vibracional mais baixo do estado excitado. Esse processo ocorre tipicamente em escalas de tempo da ordem de  $10^{-12}$  a  $10^{-11}$  s. Além disso, pode ocorrer conversão interna, que consiste na transição não radiativa entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin, como de  $S_2$  para níveis vibracionais superiores de  $S_1$ , seguida novamente de relaxação vibracional. A conversão interna ocorre, em geral, na ordem de  $10^{-12}$  s (Skoog; Holler; Crouch, 2017; Skoog et al., 2014).

A partir do estado excitado singleto  $S_1$ , a molécula pode retornar ao estado fundamental  $S_0$  por meio da emissão de um fóton, fenômeno denominado fluorescência. Esse processo ocorre tipicamente na escala de nanossegundos ( $10^{-9}$  s) e corresponde a uma transição eletrônica permitida por spin (Valeur, 2009). De modo geral, a emissão de fluorescência ocorre a partir do primeiro estado eletrônico excitado singleto ( $S_1$ ) para o estado fundamental ( $S_0$ ). Normalmente, essa emissão parte do nível vibracional mais baixo de  $S_1$  em direção a diferentes níveis vibracionais de  $S_0$ . Tal comportamento é explicado pelo fato de que

os processos não radiativos, como a conversão interna e a relaxação vibracional, ocorrem em escalas de tempo muito menores do que a emissão fluorescente, promovendo rápida estabilização vibracional antes da emissão de luz (Skoog et al., 2014).

Além da fluorescência, pode ocorrer o cruzamento intersistema, uma transição não radiativa na qual há mudança de multiplicidade de spin, geralmente do estado excitado singleto  $S_1$  para o estado excitado tripleto  $T_1$ . Esse processo envolve a inversão do spin de um dos elétrons e é favorecido quando há sobreposição entre os níveis vibracionais dos estados envolvidos. O cruzamento intersistema compete com a fluorescência e constitui a etapa que possibilita a ocorrência da fosforescência. Em geral, o cruzamento intersistema ocorre em escalas de tempo que variam de picosegundos a nanossegundos, dependendo da estrutura molecular e do meio (Valeur, 2009; Skoog et al., 2014).

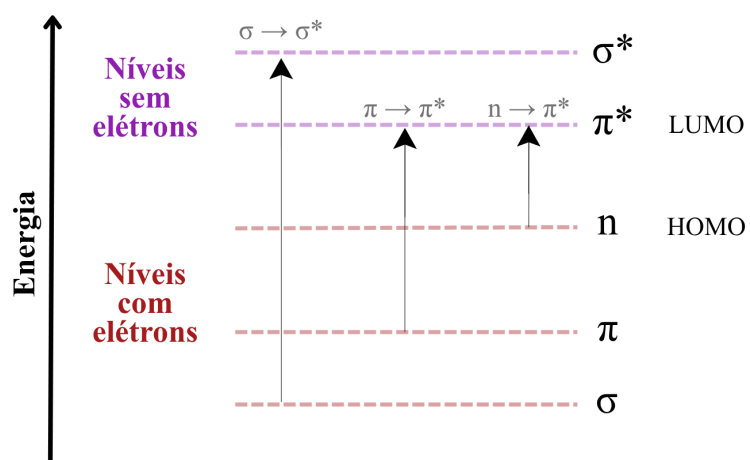
A partir do estado excitado tripleto  $T_1$ , a molécula pode retornar ao estado fundamental por meio da emissão radiativa denominada fosforescência. Diferentemente da fluorescência, essa transição envolve mudança de multiplicidade de spin, sendo considerada proibida por spin e, conseqüentemente, apresentando tempos de vida significativamente maiores, que podem variar de  $10^{-4}$  s a 10 s ou mais (Valeur, 2009; Skoog et al., 2014).

Dentre os processos fotofísicos descritos, a fluorescência é de especial interesse neste estudo, por constituir a base para o estudo das propriedades fotoluminescentes de sistemas orgânicos  $\pi$ -conjugados. Assim, torna-se necessário aprofundar a compreensão dos estados eletrônicos envolvidos nesse fenômeno, especialmente no que se refere às transições responsáveis pela absorção e emissão de radiação em compostos orgânicos.

### 2.1.2 Transições eletrônicas em compostos orgânicos conjugados

A absorção de radiação na região do ultravioleta próximo e do visível está, de modo geral, associada a moléculas que apresentam sistemas  $\pi$ -conjugados. A descrição das transições eletrônicas nesses sistemas pode ser fundamentada na Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM). Nesse contexto, transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  correspondem à promoção de elétrons do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital antiligante desocupado de menor energia (LUMO). A diferença energética entre esses orbitais, conhecida como gap HOMO–LUMO, determina a energia da radiação absorvida e, conseqüentemente, o comprimento de onda associado ao processo eletrônico (Atkins; de Paula, 2014; Levine, 2014). A representação esquemática dessas transições é apresentada na **Figura 2**, destacando-se a relação entre os orbitais HOMO e LUMO.

**Figura 2** - Diagrama dos níveis eletrônicos em sistemas orgânicos conjugados, destacando as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  e a relação HOMO–LUMO.



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

De modo geral, transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  apresentam maior intensidade e maior probabilidade de ocorrência quando comparadas às transições  $n \rightarrow \pi^*$ . Isso se deve à maior sobreposição orbital associada às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , enquanto estados excitados do tipo  $n, \pi^*$  tendem a apresentar maior suscetibilidade a processos não radiativos. Além disso, o aumento da extensão do sistema conjugado reduz a diferença energética entre HOMO e LUMO, promovendo deslocamentos espectrais para comprimentos de onda mais longos. Esse comportamento explica por que sistemas  $\pi$  pouco conjugados absorvem predominantemente na região do ultravioleta, enquanto estruturas conjugadas mais extensas podem absorver na região do visível (Skoog; Holler; Crouch, 2017; Lakowicz, 2006; Valeur & Berberan-Santos, 2013).

Após a absorção de radiação, a molécula passa a ocupar estados eletronicamente excitados e pode retornar ao estado fundamental por diferentes processos de desativação, incluindo emissão de luz. Nesse contexto, a eficiência da fluorescência depende fortemente da natureza estrutural do composto. Sistemas aromáticos extensamente conjugados apresentam, em geral, emissão mais intensa, especialmente quando possuem anéis condensados. Em contraste, compostos alifáticos simples raramente apresentam fluorescência significativa, e heterociclos aromáticos isolados podem exibir baixa eficiência emissiva devido à maior probabilidade de processos não radiativos associados a estados excitados do tipo  $n, \pi^*$  (Skoog; Holler; Crouch, 2017; Lakowicz, 2006).

Transições muito energéticas, particularmente na região do ultravioleta distante ( $\lambda < 250$  nm), frequentemente não resultam em fluorescência observável, uma vez que a energia

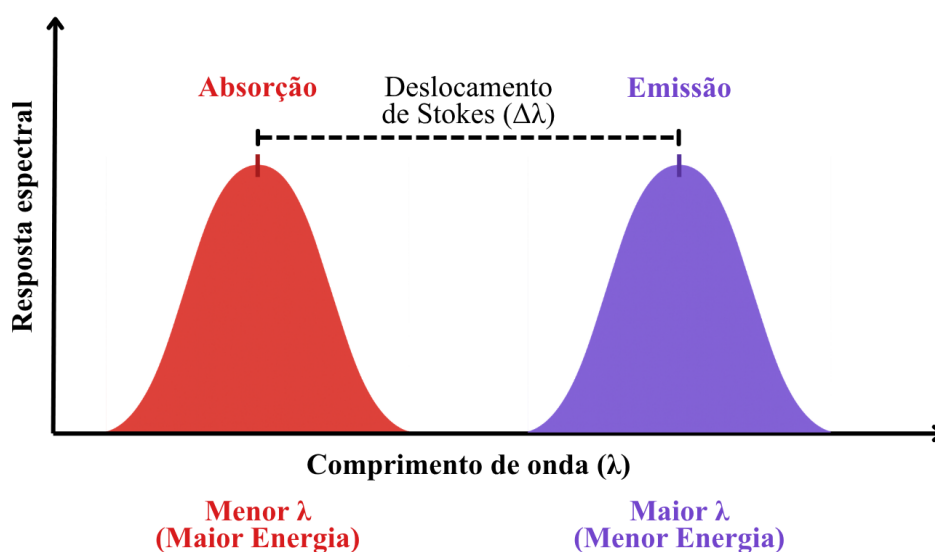
absorvida pode ser suficiente para promover processos de pré-dissociação ou dissociação molecular. Consequentemente, emissões associadas a transições do tipo  $\sigma^* \rightarrow \sigma$  são raramente observadas, sendo a fluorescência molecular predominantemente associada a transições eletrônicas de menor energia envolvendo orbitais  $\pi$ , como  $\pi^* \rightarrow \pi$  e, em menor extensão,  $\pi^* \rightarrow n$  (Skoog; Holler; Crouch, 2017).

Considerando que a emissão fluorescente resulta do retorno do estado excitado ao estado fundamental, é importante destacar que a energia emitida não corresponde, necessariamente, à mesma energia inicialmente absorvida. Devido aos processos de relaxação não radiativa discutidos anteriormente, o estado excitado sofre estabilização antes da emissão, o que implica diferença energética entre os máximos de absorção e emissão. Essa diferença constitui uma das características espectrais mais relevantes da fluorescência, conhecida como deslocamento de Stokes.

### 2.1.3 Deslocamento de Stokes

O deslocamento de Stokes é definido como a diferença energética entre o máximo de absorção e o máximo de emissão de uma espécie fluorescente, manifestando-se como emissão em comprimentos de onda maiores (menor energia) em relação à radiação absorvida. Esse fenômeno, descrito originalmente por George Gabriel Stokes em 1852, constitui uma característica fundamental dos processos fluorescentes (Zajonc & Ducci, 2013; Galas et al., 2018). A representação esquemática dessa diferença espectral é apresentada na **Figura 3**.

**Figura 3** - Representação esquemática do deslocamento de Stokes



Fonte: Elaborado pelo autor, 2026

Conforme discutido na seção anterior, após a excitação eletrônica, a molécula sofre processos rápidos de relaxação não radiativa antes da emissão de luz. Essas perdas energéticas, associadas principalmente à relaxação vibracional, resultam na emissão de um fóton com energia inferior àquela inicialmente absorvida. A diferença entre essas energias corresponde ao deslocamento de Stokes (Galas et al., 2018).

Embora essa diferença energética seja um parâmetro espectral relevante, a caracterização completa da fluorescência envolve também a avaliação da eficiência com que a energia absorvida é convertida em emissão luminosa. Nesse contexto, torna-se fundamental discutir o rendimento quântico de fluorescência, parâmetro que expressa a eficiência do processo emissivo e complementa a análise das propriedades espectrais anteriormente apresentadas.

#### 2.1.4 Rendimento quântico

O rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi$ ) é um parâmetro fotofísico fundamental que quantifica a eficiência do processo emissivo, sendo definido como a razão entre o número de fótons emitidos por fluorescência e o número de fótons absorvidos pela espécie excitada (Lakowicz, 2006; Fery-Forgues & Lavabre, 1999).

Trata-se de uma grandeza adimensional, cujos valores variam entre 0 e 1. Para uma molécula altamente fluorescente, o rendimento quântico pode se aproximar da unidade em condições adequadas. Por outro lado, espécies que não apresentam fluorescência apreciável possuem valores próximos de zero (Skoog; Holler; Crouch, 2017).

Experimentalmente, o rendimento quântico pode ser determinado por método comparativo, utilizando-se um padrão com valor conhecido de  $\Phi$ . O cálculo baseia-se na razão entre as áreas integradas dos espectros de emissão da amostra e do padrão, na fração de radiação efetivamente absorvida conforme a Lei de Beer–Lambert e na correção pelo índice de refração dos respectivos meios, conforme descrito na **Equação 1**.

$$\Phi_A = \Phi_{PR} \frac{Int_A}{Int_{PR}} \frac{1-10^{-A_{PR}}}{1-10^{-A_A}} \frac{n_A^2}{n_{PR}^2} \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que:

$\Phi_A$  = rendimento quântico da amostra

$\Phi_{PR}$  = rendimento quântico do padrão de referência

$\text{Int}_A$  = área integrada do espectro de emissão da amostra

$\text{Int}_{PR}$  = área integrada do espectro de emissão do padrão de referência

$A_A$  = absorvância da amostra no comprimento de onda de excitação

$A_{PR}$  = absorvância do padrão de referência no comprimento de onda de excitação

$n_A$  = índice de refração do solvente da amostra

$n_{PR}$  = índice de refração do solvente do padrão de referência

O rendimento quântico está diretamente relacionado às condições que favorecem ou limitam a emissão fluorescente. Assim, é fundamental compreender os fatores que influenciam esse processo.

#### 2.1.5 Fatores que influenciam a fluorescência

A fluorescência é um fenômeno sensível tanto às características estruturais da molécula quanto às condições do meio em que ela se encontra. Alterações na organização eletrônica do fluoróforo, definido como uma entidade molecular capaz de emitir fluorescência, ou nas interações com o ambiente podem modificar a eficiência do processo emissivo e os perfis espectrais observados (Valeur, 2009; IUPAC, 2007). Nesse contexto, torna-se relevante discutir os principais fatores intrínsecos e extrínsecos que influenciam o comportamento fluorescente das moléculas.

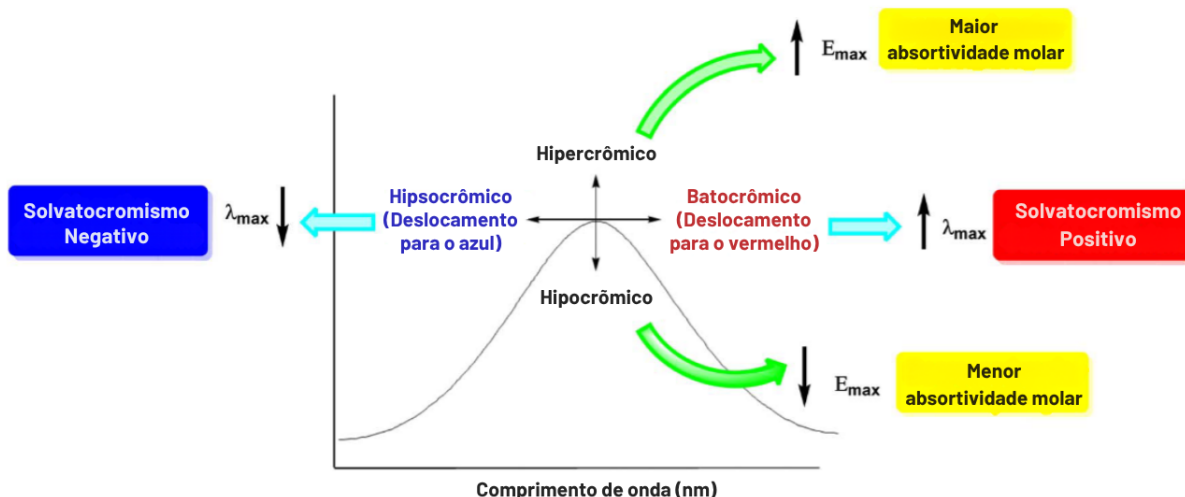
##### 2.1.5.1 Influência do solvente

Solvatocromismo é o fenômeno pelo qual um composto apresenta variações na cor e nas posições das bandas de absorção e emissão quando dissolvido em solventes de diferentes polaridades. Essas alterações espectrais resultam da estabilização distinta dos estados eletrônico fundamental e excitado pelo meio. Caso o estado excitado seja mais polar, solventes mais polares tendem a estabilizá-lo de forma mais eficiente, reduzindo a energia da transição eletrônica e ocasionando deslocamento para comprimentos de onda maiores (solvatocromismo positivo). Por outro lado, se o estado fundamental possuir maior polaridade, observa-se deslocamento para menores comprimentos de onda com o aumento da polaridade do solvente (solvatocromismo negativo) (Bamfield, 2001).

Além dos deslocamentos espectrais, a interação com o solvente também pode influenciar a intensidade das bandas de absorção, dando origem aos efeitos hipercromático e hipocromático, que correspondem, respectivamente, ao aumento ou à diminuição da absorvidade molar. Esses efeitos estão associados a mudanças na polaridade do meio e nas

interações soluto-solvente, podendo ocorrer simultaneamente aos deslocamentos batocrômicos (solvatocromismo positivo) ou hipsocrômicos (solvatocromismo negativo) (Bamfield; Hutchings, 2018). A **Figura 4** resume esses principais efeitos solvatocrômicos.

**Figura 4** - Efeitos solvatocrômicos observados em espectros de absorção



**Fonte:** Adaptado (Essid; Mughal, 2025).

Além da polaridade, a capacidade do solvente de formar ligações de hidrogênio pode influenciar o comportamento fluorescente. Em solventes próticos, interações específicas entre o solvente e grupos funcionais do fluoróforo capazes de atuar como aceptores de ligação de hidrogênio podem estabilizar de maneira distinta os estados fundamental e excitado. Dependendo da natureza do sistema molecular, essas interações podem tanto favorecer quanto inibir processos não radiativos, resultando em aumento ou diminuição do rendimento quântico e em alterações nas posições e intensidades das bandas espectrais (Krystkowiak et al., 2013; Myśliwa-Kurdziel et al., 2008).

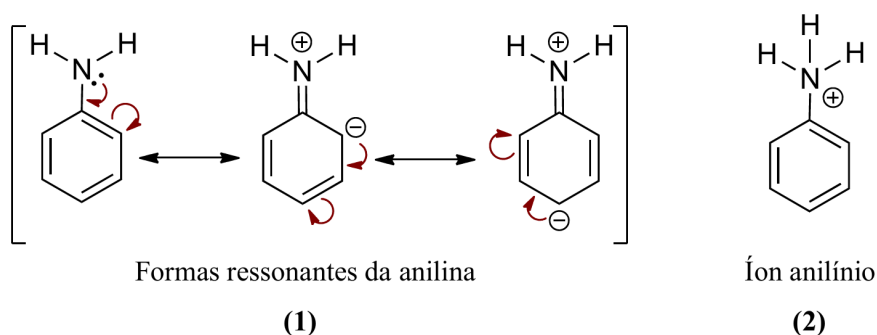
#### 2.1.5.2 Influência do pH

A fluorescência de moléculas orgânicas pode ser significativamente afetada pelo pH do meio, especialmente quando o fluoróforo apresenta grupos funcionais passíveis de protonação ou desprotonação. Alterações no estado de ionização da molécula modificam sua distribuição eletrônica, afetando tanto os níveis energéticos envolvidos nas transições eletrônicas quanto os processos de desativação radiativa e não radiativa. Como consequência, variações de pH podem resultar em mudanças nos espectros de absorção, nos comprimentos

de onda de emissão e na intensidade fluorescente (Lakowicz, 2006; Valeur & Berberan-Santos, 2013).

A fluorescência de compostos aromáticos contendo grupos funcionais ácidos ou básicos no anel frequentemente depende do pH do meio. As formas ionizada e não ionizada de uma mesma molécula podem apresentar diferenças tanto no comprimento de onda quanto na intensidade de emissão, em razão das alterações na distribuição eletrônica e no número de estruturas de ressonância associadas a cada forma ácido-base. Como exemplo clássico, a **Figura 5** mostra que a anilina (**1**) possui múltiplas formas ressonantes que estabilizam o estado excitado, enquanto o íon anilínio (**2**), resultante da protonação do grupo amina, apresenta deslocalização eletrônica reduzida, afetando diretamente a estabilidade do primeiro estado excitado e, conseqüentemente, suas propriedades fluorescentes (Skoog; Holler; Crouch, 2017).

**Figura 5** - Formas de ressonância da anilina e estrutura do íon anilínio



**Fonte:** Adaptado (Skoog; Holler; Crouch, 2017).

#### 2.1.5.3 Fatores estruturais e supramoleculares

Moléculas estruturalmente rígidas tendem a apresentar maior rendimento quântico quando comparadas a sistemas flexíveis, pois a restrição de movimentos intramoleculares reduz a probabilidade de processos de desativação não radiativa (Mei et al., 2015).

Em sistemas moleculares flexíveis, rotações livres em torno de ligações simples e vibrações de grande amplitude favorecem a dissipação da energia eletrônica na forma de calor, competindo com a emissão radiativa. Por outro lado, quando a estrutura molecular é rigidificada, ocorre redução dessas vias não radiativas, aumentando a probabilidade de emissão fluorescente. Esse efeito é particularmente evidente em sistemas aromáticos policondensados, nos quais a extensão da conjugação e a restrição geométrica contribuem

simultaneamente para maior estabilidade do estado excitado e maior eficiência emissiva (Lakowicz, 2006; Mei et al., 2015).

Além dos efeitos intramoleculares associados à rigidez estrutural, interações supramoleculares decorrentes da agregação também influenciam significativamente a emissão. Nesse contexto, destacam-se três comportamentos fotofísicos principais: a emissão induzida por agregação (do inglês, *Aggregation-Induced Emission*, AIE), em que moléculas pouco emissivas em solução tornam-se fluorescentes no estado agregado devido à restrição de movimentos intramoleculares; a intensificação da emissão induzida por agregação (do inglês, *Aggregation-Induced Emission Enhancement*, AIEE), na qual compostos já fluorescentes apresentam aumento da intensidade emissiva após agregação; e a supressão da emissão causada por agregação (do inglês, *Aggregation-Caused Quenching*, ACQ), fenômeno em que interações intermoleculares, especialmente interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , favorecem processos não radiativos e reduzem a fluorescência. Em muitos sistemas orgânicos, a agregação é induzida experimentalmente pela adição de água a soluções em solventes orgânicos miscíveis, promovendo a diminuição da solubilidade e a formação de agregados. Assim, a agregação pode tanto intensificar quanto suprimir a emissão, dependendo da natureza do empacotamento molecular (Mei et al., 2015; Sánchez-Ruiz et al., 2021).

A dependência da emissão em relação ao empacotamento e à rigidez molecular evidencia que o comportamento fotoluminescente não decorre apenas de fatores externos, estando também intrinsecamente relacionado à arquitetura eletrônica do sistema emissor (Liao; Li; Li, 2022). Nesse contexto, torna-se evidente que modificações na estrutura molecular do fluoróforo podem alterar significativamente suas propriedades ópticas. Dentre essas modificações, destaca-se a incorporação de heteroátomos em sistemas  $\pi$ -conjugados, a qual promove alterações na distribuição eletrônica e, consequentemente, influencia os processos de emissão (Ito et al., 2024). Dessa forma, torna-se pertinente discutir, de maneira mais aprofundada, a influência desses elementos na modulação dessas propriedades.

## 2.2 Influência de heteroátomos em sistemas $\pi$ -conjugados

A presença de heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre em sistemas  $\pi$ -conjugados constitui uma estratégia importante para a modulação das propriedades fotofísicas de compostos orgânicos (Ito et al., 2024). Esses elementos influenciam diretamente a distribuição eletrônica da molécula, afetando a polaridade e o caráter dos estados excitados. Como consequência, variações na natureza do heteroátomo podem impactar significativamente os processos de absorção e emissão de radiação, uma vez que alteram os

níveis de energia e a dinâmica eletrônica do sistema. Além disso, a participação dos pares de elétrons não ligantes na conjugação eletrônica também exerce influência sobre o comportamento óptico da molécula (Ma et al., 2023; Krawczyk; Jędrzejewska, 2025).

Nesse contexto, grupos doadores contendo heteroátomos diferem não apenas em eletronegatividade e na interação com o sistema  $\pi$ , mas também influenciam aspectos estruturais, como a planaridade molecular e as interações intermoleculares, fatores que afetam diretamente as propriedades espectroscópicas. Por exemplo, o tiofeno (**3**, **Figura 6**), devido à maior polarizabilidade do enxofre e à sua capacidade de estabilizar o estado excitado, pode apresentar deslocamentos espectrais para maiores comprimentos de onda. Em contraste, o furano (**4**), devido às propriedades eletrônicas do oxigênio, favorece processos de transferência de carga, mantendo elevada fluorescência. Já sistemas derivados de metilpirrol (**5**) exibem comportamento intermediário, contribuindo tanto para o aumento da planaridade molecular quanto para a melhoria das propriedades emissivas em meios polares (Ma et al., 2023; Krawczyk; Jędrzejewska, 2025).

**Figura 6** - Estruturas de tiofeno, furano e metilpirrol



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

Os exemplos discutidos evidenciam que a presença de heteroátomos em estruturas cíclicas conjugadas exerce papel determinante nas propriedades fotofísicas. Nesse contexto, tais sistemas podem ser compreendidos dentro de uma classe mais ampla de compostos, os heterociclos  $\pi$ -conjugados.

### 2.2.1 Heterociclos $\pi$ -conjugados como plataformas fotofísicas

Heterociclos  $\pi$ -conjugados ocupam posição central no desenvolvimento de materiais orgânicos funcionais devido à combinação de aromaticidade, versatilidade eletrônica e facilidade de modificação estrutural, características que permitem ajustar suas propriedades eletrônicas de forma precisa. A incorporação desses núcleos em sistemas conjugados

possibilita a obtenção de materiais com alta mobilidade de carga, elevada afinidade eletrônica e propriedades ópticas ajustáveis, sendo amplamente explorados em aplicações como dispositivos optoeletrônicos, sensores e sistemas fotônicos (Essid; Mughal, 2025; Mehta, et al., 2023).

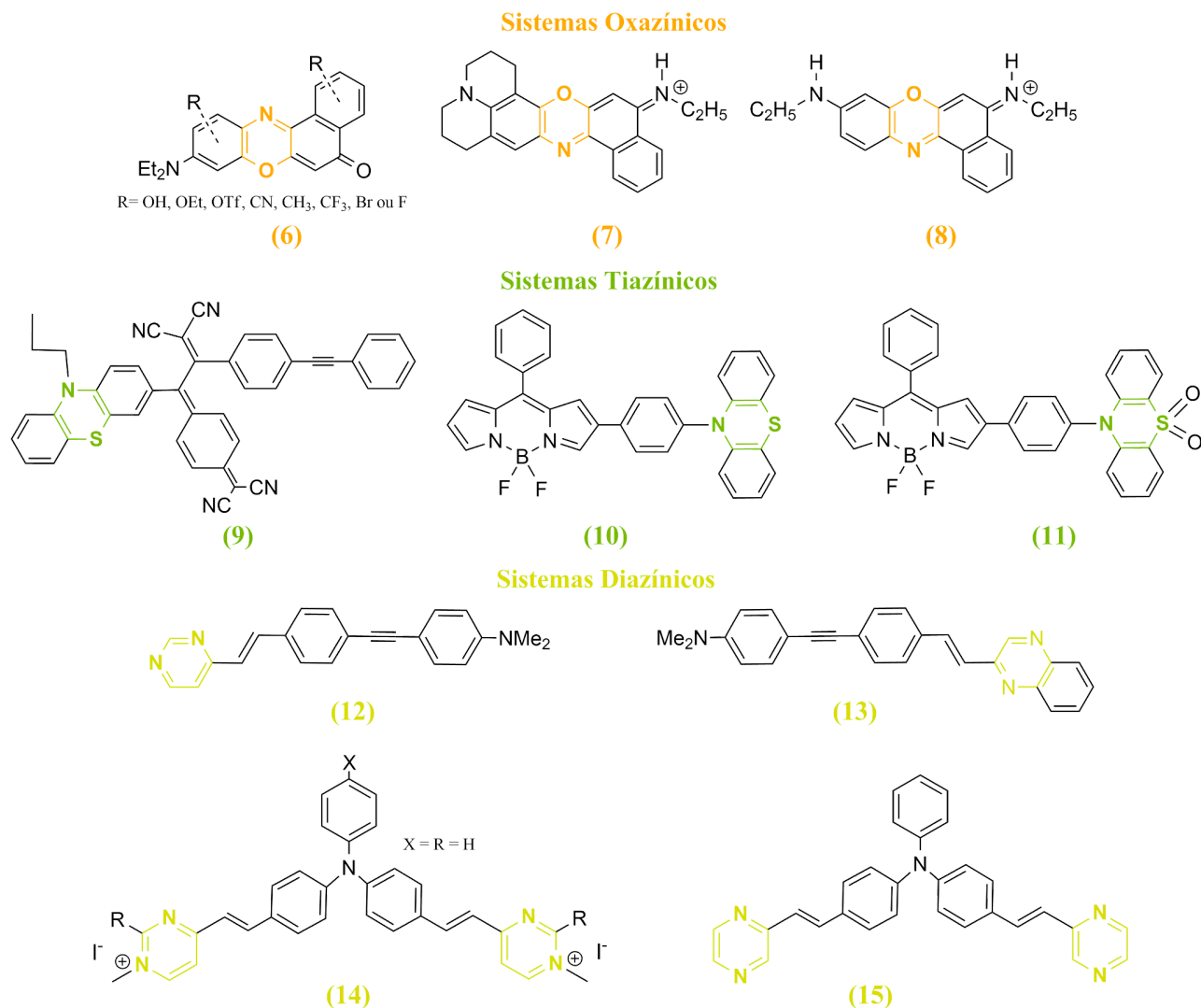
Do ponto de vista funcional, heterociclos  $\pi$ -conjugados são frequentemente empregados em arquiteturas do tipo doador–aceptor (D–A), nas quais uma unidade doadora de elétrons (D) e uma unidade aceitadora (A) são conectadas por um sistema conjugado que atua como ponte eletrônica. Essa configuração promove a deslocalização dos elétrons  $\pi$  no estado fundamental e, após excitação, favorece a transferência intramolecular de carga (ICT), caracterizada pelo deslocamento da densidade eletrônica da região doadora para a aceitadora. Como consequência, ocorre a formação de um estado excitado polarizado, cuja energia é altamente sensível à estrutura molecular e ao meio, resultando em propriedades como deslocamentos espectrais, emissão ajustável e solvatocromismo (Essid; Mughal, 2025; Krawczyk; Jędrzejewska, 2025).

Sob essa perspectiva, os heterociclos  $\pi$ -conjugados podem atuar como unidades doadoras ou aceitadoras de elétrons, bem como pontes  $\pi$  em arquiteturas conjugadas, contribuindo para a modulação das propriedades eletrônicas (Essid; Mughal, 2025). Entre essas classes, os núcleos tiazínicos, oxazínicos e diazínicos destacam-se como sistemas particularmente relevantes.

### 2.2.2 Sistemas heterocíclicos tiazínicos, oxazínicos e diazínicos

De maneira geral, sistemas oxazínicos, tiazínicos e diazínicos podem ocorrer em diferentes arquiteturas moleculares, desde estruturas simples até sistemas  $\pi$ -conjugados mais complexos. A **Figura 7** apresenta exemplos de moléculas contendo esses diferentes núcleos heterocíclicos.

Os heterociclos oxazínicos têm se destacado por suas propriedades fotofísicas versáteis. Estudos envolvendo derivados fenoxazínicos, como análogos do corante Nile Red (**6**), demonstram que esses sistemas exibem fluorescência sensível ao ambiente, com propriedades espectroscópicas moduláveis por diferentes substituintes eletrônicos (Hornum, 2020). Além disso, investigações com corantes oxazínicos (**7** e **8**) indicam que interações soluto–solvente influenciam diretamente os estados eletrônicos e o comportamento emissivo, evidenciando a dependência da fluorescência em relação à polaridade e à capacidade de formação de ligações de hidrogênio do meio (Zakerhamidi; Sorkhabi, 2015).

**Figura 7** - Exemplos de heterociclos oxazínicos, tiazínicos e diazínicos

**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

De forma semelhante, sistemas tiazínicos também são amplamente investigados devido às suas propriedades fotofísicas. Derivados baseados em fenotiazina (**9**) têm sido empregados na construção de cromóforos do tipo D–A, nos quais interações intramoleculares de transferência de carga influenciam diretamente as propriedades ópticas desses sistemas (Yadav; Misra, 2022). Além disso, unidades tiazínicas têm sido incorporadas em fluoróforos do tipo BODIPY (**10 e 11**), nos quais a natureza do grupo doador e o estado de oxidação do enxofre permitem modular o gap HOMO–LUMO e ajustar as propriedades espectroscópicas do material (Yadav; Misra, 2023).

De maneira análoga, sistemas diazínicos também apresentam propriedades fotofísicas relevantes e ampla aplicação em fluoróforos  $\pi$ -conjugados. Derivados do tipo D– $\pi$ –A contendo núcleos pirimidínicos (**12**) e quinoxalínicos (**13**) exibem forte emissão

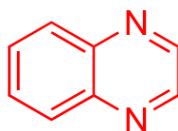
fluorescente e pronunciado solvatocromismo, associado à formação de estados excitados altamente polares decorrentes de processos de transferência intramolecular de carga (ICT) (Achelle, 2015). Além disso, derivados vinil-diazínicos baseados em trifenilamina (**14 e 15**) apresentam elevada fluorescência e comportamento solvatocrômico, sendo aplicados como sensores luminescentes de polaridade e pH, além de sondas fluorescentes para bioimagem por meio de interação com DNA (Aranda, 2012).

De modo geral, os exemplos discutidos evidenciam como sistemas oxazínicos, tiazínicos e diazínicos constituem plataformas estruturais relevantes para o desenvolvimento de materiais fluorescentes. Entre essas classes, um núcleo diazínico em particular tem sido amplamente explorado em sistemas  $\pi$ -conjugados: o núcleo quinoxalina (**16**). Em virtude de sua relevância, esse sistema será abordado de forma mais aprofundada na próxima seção.

### 2.2.3 O núcleo Quinoxalina

O núcleo quinoxalínico é formado pela fusão entre os anéis benzeno e pirazina, constituindo um sistema heteroaromático bicíclico contendo dois átomos de nitrogênio (**Figura 8**).

**Figura 8 - Quinoxalina**



**(16)**

**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

Derivados do núcleo quinoxalínico destacam-se pela ampla relevância em diferentes áreas da ciência, especialmente devido à sua versatilidade sintética e diversidade estrutural, que permitem a obtenção de múltiplos derivados por diferentes metodologias, incluindo abordagens multicomponentes em meio aquoso alinhadas à química verde (Costa, 2019). Além disso, esses compostos apresentam aplicações importantes como quimiossensores para detecção de íons em solução, evidenciando seu potencial em sistemas analíticos e ambientais (Silva, 2020). No campo biológico, diversos estudos relatam atividades anticâncer, anti-inflamatória e analgésica (Neri, 2017; Neri, 2024; Araújo, 2019). Adicionalmente, derivados quinoxalínicos também têm sido empregados na funcionalização de nanomateriais,

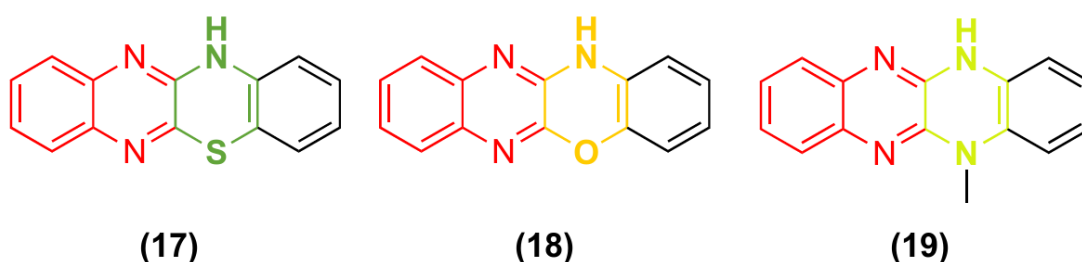
ampliando suas perspectivas em aplicações terapêuticas e tecnológicas (Neri, 2017; Araújo, 2019).

Do ponto de vista fotoluminescente, derivados quinoxalínicos têm sido amplamente explorados como fluoróforos versáteis, devido à sua capacidade de modulação das propriedades de absorção e emissão por meio de alterações estruturais e condições do meio, como protonação do anel heterocíclico (Jang; Jaung, 2011). Além disso, esses compostos apresentam excelente desempenho em sistemas sensores, sendo aplicados na detecção fluorimétrica e colorimétrica de diversas espécies químicas, em função de sua alta sensibilidade e seletividade (Kayogolo, 2025). Paralelamente, sua estrutura  $\pi$ -conjugada também favorece o transporte eletrônico, o que possibilita sua utilização em dispositivos optoeletrônicos, incluindo OLEDs (Abid, 2023).

### 2.3 Derivados quinoxalínicos BTQX, BOQX e BDQX

Com base nas abordagens discutidas, a associação entre o núcleo quinoxalina e os heterociclos mencionados representa uma estratégia estrutural relevante na construção de sistemas  $\pi$ -conjugados com propriedades fotofísicas moduláveis. Nesse contexto, destacam-se os sistemas BTQX, BOQX e BDQX, correspondentes aos compostos **17**, **18** e **19**, que integram, em uma mesma arquitetura molecular, o núcleo quinoxalina a anéis tiazínico, oxazínico e diazínico (**Figura 9**).

**Figura 9** - Estruturas químicas dos derivados quinoxalínicos BTQX, BOQX e BDQX



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

Esses sistemas diferenciam-se estruturalmente pela natureza do heteroátomo presente no heterociclo fundido, mantendo, contudo, a mesma base quinoxalínica  $\pi$ -conjugada. No caso do BDQX, destaca-se ainda a presença de um grupo metila ligado ao nitrogênio, o que introduz uma modificação adicional na densidade eletrônica do sistema.

Essas variações estruturais refletem-se diretamente nas propriedades fotofísicas desses sistemas, influenciando suas aplicações. Derivados do núcleo BTQX, por exemplo,

têm sido explorados como sensores fluorescentes, apresentando resposta seletiva e sensível para íons  $\text{Fe}^{3+}$  por mecanismos do tipo *turn-off*, com baixos limites de detecção e aplicação em amostras reais (Narayan et al., 2023; Narayan et al., 2024). Além disso, modificações estruturais nesse núcleo também têm sido empregadas em dispositivos optoeletrônicos, nas quais interações do tipo D-A contribuem para maior estabilidade fotônica e desempenho em células solares orgânicas (Jiang, 2025).

De maneira análoga, derivados do núcleo BOQX têm sido explorados como materiais de transporte de elétrons em dispositivos OLED, apresentando elevada estabilidade e contribuindo para a melhoria da eficiência e desempenho dos dispositivos eletroluminescentes (Zhang et al., 2018). Adicionalmente, esses sistemas também têm sido aplicados como sensores fluorescentes seletivos para íons  $\text{Fe}^{3+}$ , com resposta do tipo *turn-off* e baixos limites de detecção (Narayan et al., 2025).

Apesar dos avanços observados para os derivados BTQX e BOQX, não foram encontrados, até o momento, estudos que explorem o núcleo BDQX, especialmente no que se refere às suas propriedades fotofísicas e aplicações. Além disso, a literatura ainda carece de investigações que avaliem, de forma comparativa, a influência da variação do heteroátomo — enxofre, oxigênio e nitrogênio — sobre o comportamento eletrônico e emissivo desses sistemas quinoxalínicos. Nesse contexto, o presente trabalho propõe a síntese, caracterização e estudo fotofísico dos derivados BTQX, BOQX e BDQX, com o objetivo de compreender as relações entre estrutura e propriedades de fluorescência, contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais  $\pi$ -conjugados com potencial aplicação em dispositivos ópticos.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

- Sintetizar, caracterizar estruturalmente e investigar as propriedades fotofísicas dos núcleos BTQX, BOQX e BDQX, com ênfase na influência do heteroátomo nas propriedades ópticas.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Desenvolver uma revisão bibliográfica acerca do tema investigado;
- Elaborar e conduzir a síntese dos derivados de BTQX, BOQX e BDQX a partir de metodologias adaptadas da literatura;
- Realizar a caracterização estrutural dos compostos obtidos por meio de técnicas de espectroscopia no Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , e espectrometria de Massas;
- Investigar as propriedades ópticas e fotoluminescentes das moléculas-alvo utilizando espectroscopia UV-Vis e fluorescência, em solução e no estado sólido;
- Analisar a influência das modificações estruturais e da natureza do heteroátomo sobre as propriedades fotofísicas, incluindo efeitos solvatocrômicos, acidocrômicos e de agregação.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais e reagentes

Para realizar as sínteses dos compostos almeçados, foram utilizados os seguintes reagentes: 1,4-dihidroquinoxalina-2,3-diona (**20**, QXDO), 2,3-dicloroquinoxalina (**21**, DCQX), 2-aminotiofenol (**22**), 2-aminofenol (**23**), *N*-metil-1,2-fenilenodiamina (**24**), ácido clorídrico (HCl), cloreto de tionila (SOCl<sub>2</sub>), hidróxido de sódio (NaOH). Os solventes empregados incluíram dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), metanol (MeOH), acetato de etila (AcOEt), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF) e água destilada, todos provenientes de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Merck, Synth e Dinâmica). Além disso, para o acompanhamento das reações, foram utilizadas placas de cromatografia em camada delgada (CCD) das marcas Macherey-Nagel, ALUGRAM® e Xtra G/UV254.

### 4.2 Equipamentos

A identificação de grupos funcionais foi feita por espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR), utilizando um espectrômetro Perkin Elmer (Frontier) sediado no Laboratório de Pesquisa em Petróleo (LAPET/UFRN). As análises de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram realizadas em espectrômetros Bruker FT200 e Bruker Avance 300, empregando DMSO-d<sub>6</sub> como solvente.

A análise por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS) foi realizada em sistema UPLC acoplado a um espectrômetro de massas Waters Xevo G2-XS QToF, equipado com fonte de ionização por electrospray (ESI), operando em modo positivo. A separação cromatográfica foi conduzida utilizando fase móvel composta por água e metanol, sob eluição em gradiente e fluxo de 0,300 mL min<sup>-1</sup>. A aquisição dos dados foi realizada em modo MSe, permitindo a obtenção simultânea do íon molecular em baixa energia e dos padrões de fragmentação em alta energia, na faixa de *m/z* 100–1500

As propriedades ópticas das soluções foram avaliadas por espectroscopia UV-Vis (Shimadzu UV-1800) e fluorescência (Shimadzu RF-5301 PC). Para os estudos de fluorescência no estado sólido, foi utilizado um espectrofluorímetro Hitachi F-7000, pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os rendimentos quânticos no estado sólido foram determinados por meio de um sistema de medição absoluta de rendimento quântico Hamamatsu Photonics (modelo C9920-02G), equipado com esfera integradora e lâmpada de xenônio como fonte de excitação, igualmente pertencente à UFSC.

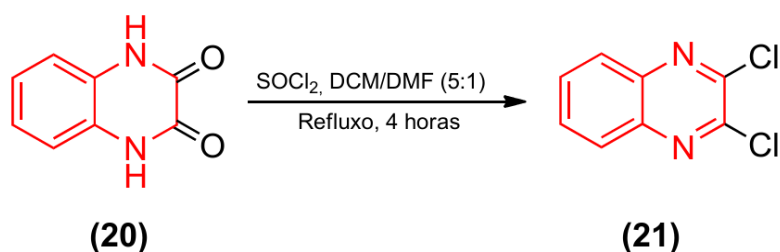
### 4.3 Metodologias de síntese

A síntese dos derivados tiazínicos, oxazínicos e diazínicos teve início a partir do precursor 2,3-dicloroquinoxalina (**21**, DCQX). As etapas subsequentes foram conduzidas com base em procedimentos descritos na literatura, com adaptações às condições já consolidadas no grupo de pesquisa, visando à obtenção dos compostos de interesse com adequada eficiência. O DCQX, por sua vez, foi sintetizado a partir da 1,4-dihidroquinoxalina-2,3-diona (**20**, QXDO), disponível no laboratório, conforme descrito a seguir.

#### 4.3.1 Síntese de 2,3-dicloroquinoxalina (DCQX)

O DCQX (**21**) foi obtido por cloração de 1,5 g da QXDO (**20**), utilizando cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ) (5 equiv.). A reação foi conduzida em mistura de diclorometano (DCM) e dimetilformamida (DMF) na proporção 5:1 (v/v). Após completa solubilização do QXDO, o  $\text{SOCl}_2$  foi adicionado lentamente, gota a gota, sob agitação. Em seguida, o sistema foi mantido sob refluxo por aproximadamente 4 h. Ao término da reação, procedeu-se à adição lenta de água destilada, sob exaustão em capela. O produto foi então isolado e recristalizado em metanol, obtendo-se o DCQX com rendimento de 80%. O procedimento foi adaptado a partir da metodologia descrita por Alswah et al (2013). A rota sintética para obtenção do DCQX está representada na **Figura 10**.

**Figura 10** - Síntese da 2,3-dicloroquinoxalina (DCQX).



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

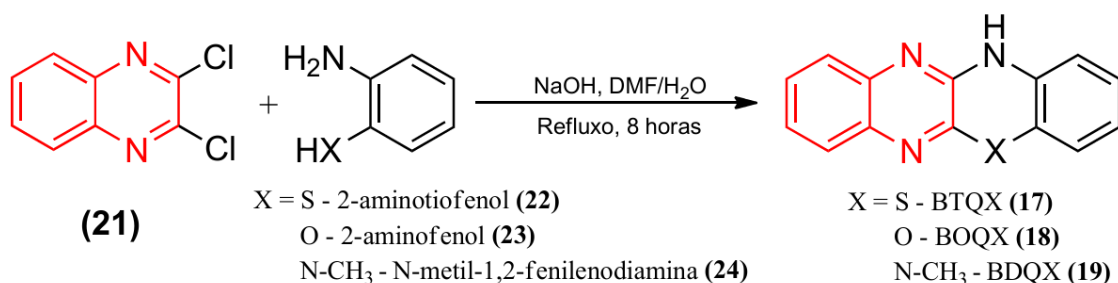
#### 4.3.2 Síntese dos derivados BTQX, BOQX e BDQX

Em um balão de fundo redondo, 0,2g de DCQX foi dissolvida em 2mL de DMF, sob agitação e aquecimento a 120 °C. Paralelamente, em outro balão de fundo redondo, preparou-se uma solução contendo o nucleófilo (3 equiv.; 2-aminotiofenol, 2-aminofenol ou *N*-metil-1,2-fenilenodiamina, hidróxido de sódio (NaOH) (2,3 equiv.) e uma mistura de DMF:H<sub>2</sub>O (1:1, v/v), mantida sob agitação à temperatura ambiente. Após 30 min, essa

solução foi adicionada lentamente, gota a gota, ao meio reacional. A mistura foi mantida sob refluxo, nas mesmas condições, por 8 h.

Ao término da reação, o sistema foi vertido em gelo triturado. A suspensão resultante foi mantida sob resfriamento (5–10 °C) por 20 h, visando à completa precipitação do produto. O sólido formado foi então filtrado, seco e recrystalizado a partir de mistura água/DMF, fornecendo o produto desejado. O procedimento adotado foi baseado em metodologias previamente descritas por Luo et al. (2022) e Agarwal (1987). A rota sintética geral para obtenção dos derivados está esquematicamente representada na **Figura 11**.

**Figura 11** - Esquema sintético geral para obtenção dos derivados BTQX, BOQX e BDQX



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

## 4.4 Análises espectroscópicas

### 4.4.1 Solvatocromismo

O estudo solvatocrômico foi realizado em soluções com concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, preparadas em diferentes solventes: diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF), acetato de etila (AcOEt), metanol (MeOH) e dimetilsulfóxido (DMSO), tanto para as análises de UV-Vis quanto de fluorescência.

### 4.4.2 Adição de água

Com base no estudo solvatocrômico, selecionou-se a condição experimental de interesse. A partir dessa condição, investigou-se o efeito da adição de água sobre o comportamento espectroscópico dos compostos, por meio da preparação de soluções contendo diferentes proporções de água e solvente orgânico. As soluções foram preparadas diretamente em cubetas de quartzo (volume total de 2,0 mL), a partir da adição de 20 µL de uma solução estoque ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>), resultando em concentração final de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Para essa avaliação, foram empregadas proporções volumétricas de água variando de 10 a

90% (v/v) em mistura com solvente orgânico. O volume da solução estoque foi mantido constante (20  $\mu\text{L}$ ), enquanto o volume de água foi variado de 200 a 1800  $\mu\text{L}$ , em incrementos de 200  $\mu\text{L}$ , com ajuste complementar do volume de solvente orgânico (1780 a 180  $\mu\text{L}$ ), de modo a manter o volume final constante em 2,0 mL (2000  $\mu\text{L}$ ).

#### 4.4.3 Acidocromismo

Para os estudos em meio ácido, as titulações foram realizadas a partir de duas soluções. A solução A consistia no cromóforo em concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , preparada em meio DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  90:10 (v/v), sendo inicialmente adicionada à cubeta. A solução B apresentava a mesma composição da solução A, mantendo a concentração do cromóforo e a proporção DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$ , porém contendo quantidade previamente calculada de HCl 12  $\text{mol L}^{-1}$  na fração aquosa, de modo a obter uma solução resultante com pH aparente igual a 0. A escolha dessa condição altamente ácida deve-se ao fato de que os compostos avaliados apresentaram alterações espectrais apenas em valores de pH inferiores a aproximadamente 2. Durante a titulação, a solução B foi adicionada gradualmente à solução A, sendo os espectros registrados após cada adição. Para a discussão dos resultados, foram selecionados os espectros nos quais se observaram alterações relevantes no perfil emissivo.

Para os estudos em meio básico, foi adotado procedimento análogo. A solução A consistiu no cromóforo em concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  90:10 (v/v), enquanto a solução B manteve a mesma composição, porém com a fração aquosa ajustada para pH aparente igual a 12. Essa condição foi utilizada porque os compostos apresentaram resposta espectral apenas em valores de pH superiores a aproximadamente 10. As adições da solução B foram realizadas gradualmente, registrando-se os espectros ao longo da titulação e preservando-se, para análise, aqueles que evidenciaram mudanças significativas nas propriedades emissivas.

#### 4.4.4 Fluorescência no estado sólido

Os estudos de fluorescência no estado sólido foram realizados por duas metodologias distintas: deposição direta sobre quartzo (*dropping casting*) e dispersão dos compostos em filmes poliméricos de Zeonex®.

Para a preparação das amostras por *dropping casting*, 2 mg de cada derivado foram dissolvidos em 400  $\mu\text{L}$  de clorofórmio. Em seguida, as soluções foram depositadas sobre substratos de quartzo e mantidas à temperatura ambiente até completa evaporação do solvente.

Para a obtenção dos filmes poliméricos, foi preparada inicialmente uma solução estoque de Zeonex® pela dissolução de 200 mg do polímero em 2 mL de clorofórmio. Paralelamente, foram preparadas soluções dos derivados na concentração de 1 mg em 200  $\mu$ L de clorofórmio. Posteriormente, as soluções foram misturadas em proporções adequadas para obtenção de filmes contendo 2% (m/m) de fluoróforo em relação ao polímero. As misturas foram então depositadas sobre substratos de quartzo e mantidas à temperatura ambiente até completa evaporação do solvente.

#### 4.5 Rendimento Quântico

Os rendimentos quânticos de fluorescência em solução foram determinados pelo método relativo, utilizando padrões de referência com rendimentos quânticos conhecidos. Para os derivados BOQX e BDQX, empregou-se sulfato de quinina em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  como padrão de referência, enquanto para o BTQX utilizou-se a cumarina 153 em etanol.

Inicialmente, foram preparadas soluções dos padrões de referência e dos derivados nos diferentes solventes, ajustando-se as concentrações de modo a obter absorvância em torno de 0,5. Em seguida, foram registrados os espectros de emissão dessas soluções, os quais foram utilizados na determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência.

Os rendimentos quânticos foram calculados a partir das áreas integradas dos espectros de emissão, das absorvâncias das soluções e dos índices de refração dos solventes, além dos rendimentos quânticos dos padrões de referência.

Os rendimentos quânticos de fluorescência no estado sólido foram determinados utilizando as mesmas amostras preparadas para os estudos de emissão, tanto por deposição direta sobre quartzo (*dropping casting*) quanto dispersas em filmes de Zeonex®. As medidas foram realizadas diretamente nas amostras sólidas por meio de uma esfera integradora, permitindo a determinação dos valores absolutos de rendimento quântico de fluorescência.

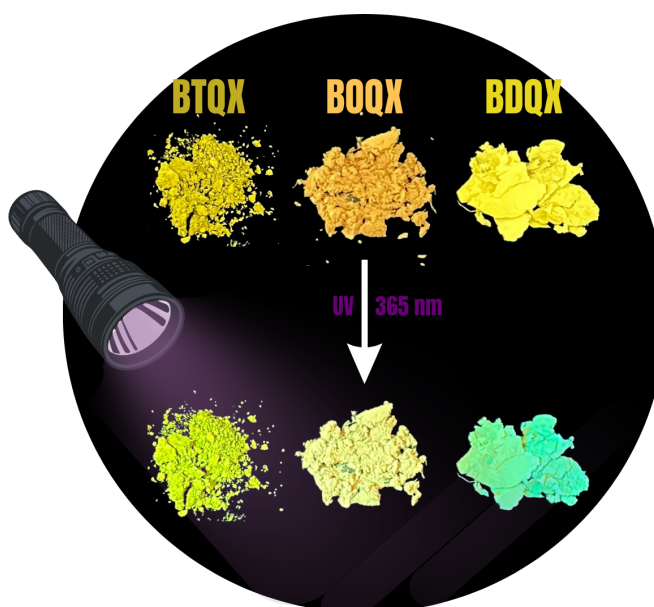
## 5 RESULTADOS

### 5.1 Síntese dos compostos BTQX, BOQX e BDQX

Do ponto de vista experimental, observou-se que o BOQX apresentou maior tempo no processo de recristalização, permanecendo por períodos prolongados na forma de dispersões coloidais no sistema DMF/água. Esse comportamento pode estar relacionado à maior interação da molécula com o meio, possivelmente favorecida por ligações de hidrogênio entre a água e os sítios heteroatômicos, em especial o átomo de oxigênio presente no heterociclo. Em contraste, os compostos BTQX e BDQX apresentaram recristalização mais rápida. No caso do BDQX, a presença do grupo metila, de caráter mais hidrofóbico, reduz a afinidade da molécula com o meio aquoso, favorecendo sua recristalização mais rápida dentre os três compostos. Os rendimentos obtidos para as sínteses foram de 77% para o BTQX, 63% para o BOQX e 45% para o BDQX.

Os três compostos foram obtidos como sólidos, apresentando características visuais distintas, as quais refletem diferenças estruturais entre os sistemas. O BTQX apresentou coloração verde escuro, tornando-se verde musgo após recristalização; o BOQX passou de marrom para amarelo; e o BDQX, de amarelo para verde neon, sendo este último o único a apresentar caráter amorfo tanto no material bruto quanto após purificação. As características visuais dos sólidos, sob luz visível e radiação UV (365 nm), são apresentadas na **Figura 12**.

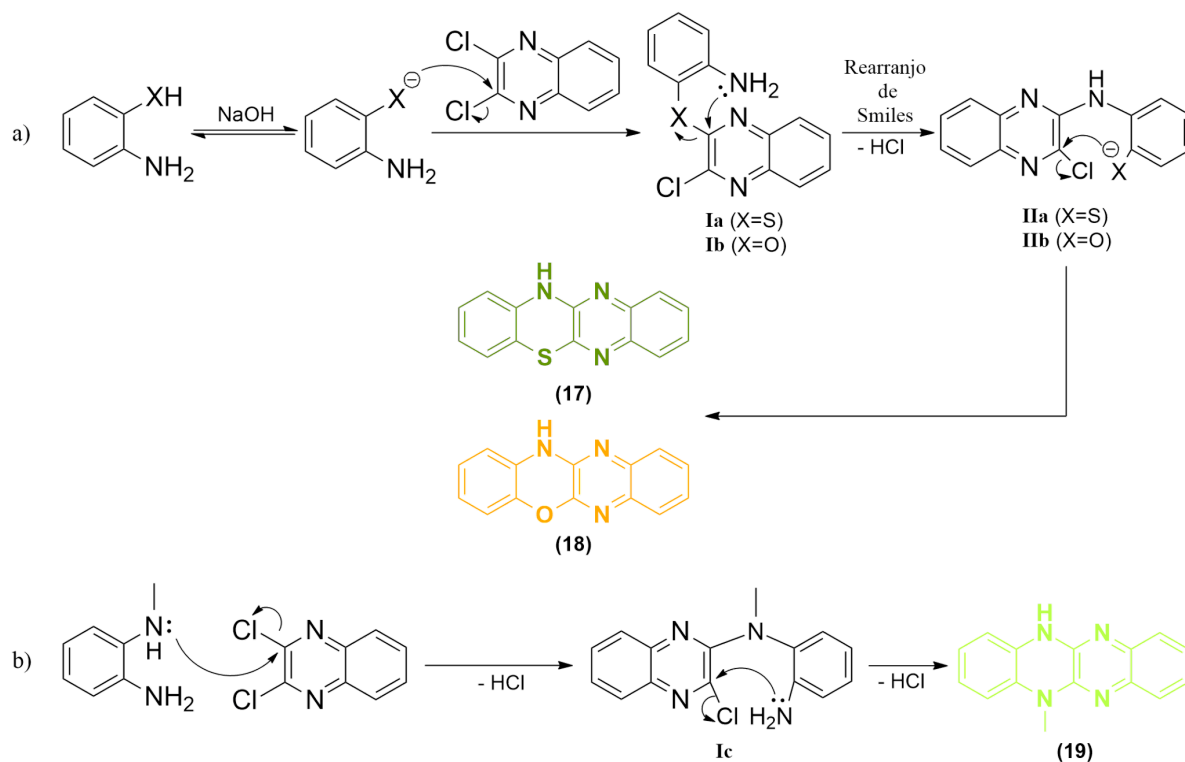
**Figura 12** - Aspecto dos compostos no estado sólido sob luz visível e UV (365 nm)



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

Com base em relatos da literatura, algumas propostas mecanísticas são possíveis para a formação dos derivados. Conforme apresentado na **Figura 13a**, para a formação de BTQX e BOQX, propõe-se inicialmente que o meio básico induza a desprotonação do 2-aminotiofenol e do 2-aminofenol, tornando essas espécies mais reativas frente a reações de substituição nucleofílica heteroarômica com o DCQX. Nesse processo, ocorre a saída do íon cloreto, levando à formação dos intermediários **Ia** e **Ib**, respectivamente.

**Figura 13** - Propostas de mecanismo para as formações de (a) BTQX e BOQX e (b) BDQX



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

Em geral, tióis e tiolatos apresentam elevada nucleofilicidade em reações de substituição em substratos aromáticos, frequentemente superior à observada para aminas análogas, especialmente devido à maior polarizabilidade do átomo de enxofre e à maior disponibilidade energética dos elétrons não ligantes (March, 1985). Entretanto, essas espécies também se caracterizam como bases relativamente fracas (valores de pKa do tiofenol e do fenol de aproximadamente 6,6 e 9,9, respectivamente), o que as torna bons grupos de saída. Dessa forma, ocorre um processo conhecido como *rearranjo de Smiles*, envolvendo substituição nucleofílica intramolecular a partir de **Ia** e **Ib**, levando à formação dos intermediários 2-anilino-3-cloroquinaxalínicos **IIa** e **IIb**, respectivamente,

termodinamicamente mais estáveis devido à formação da ligação C–N. De fato, este tipo de rearranjo é bastante comum em reações desta natureza, em especial para as reações do aminoácido L-cisteína com diversas espécies eletrofílicas de natureza aromática (Dos Santos et al., 2020; Agarwal et al. (1987).

Na sequência, um novo processo de substituição nucleofílica intramolecular ocorre a partir dos intermediários **IIa** e **IIb**, envolvendo uma nova substituição do átomo de cloro pelas espécies tiolato e fenolato, resultando na formação de BTQX e BOQX, respectivamente. Embora a proposta mecanística baseada no rearranjo de Smiles seja bastante plausível, a ciclização direta dos intermediários **Ia** e **Ib** também pode ser considerada uma rota alternativa para a formação direta dos produtos finais.

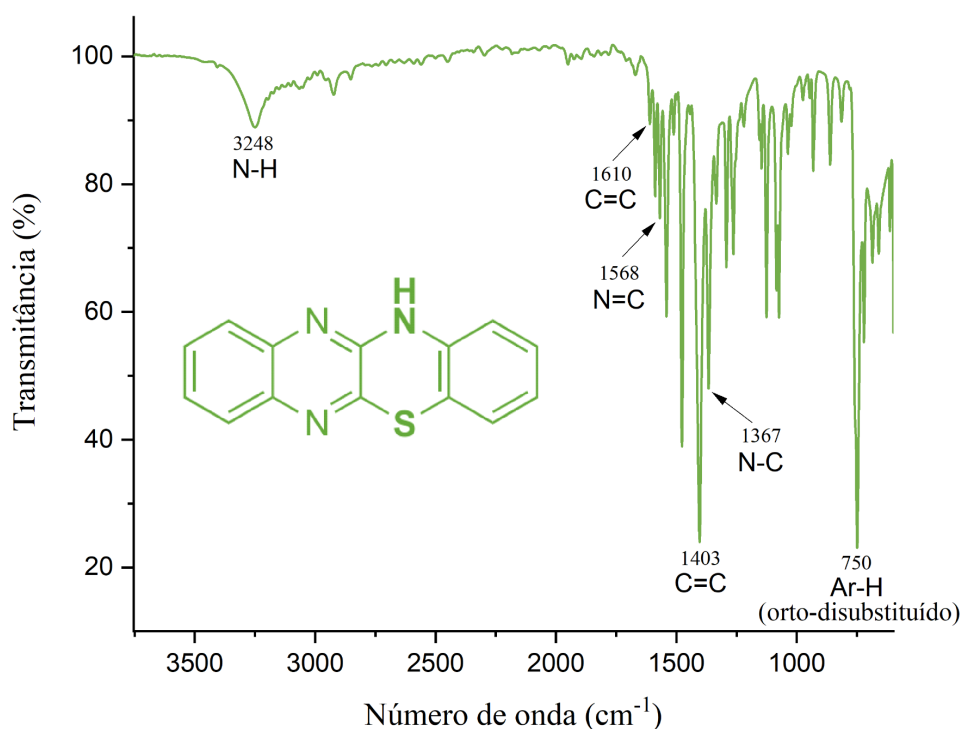
Diferentemente do mecanismo proposto para BTQX e BOQX, a formação de BDQX parece seguir uma via mecanística distinta. Nesse caso, o processo envolve o ataque nucleofílico inicial da amina secundária ao DCQX, formação do intermediário **Ic** e posterior ciclização intramolecular direta, levando ao produto final (**Figura 13b**).

A distinção mecanística proposta para a formação de BDQX em comparação aos seus outros dois análogos estruturais baseia-se em dois pontos centrais. Primeiramente, anilinas apresentam baixa acidez de modo geral (valores de  $pK_a$  superiores a 25), o que dificulta a formação de espécies aniônicas em meio básico. Dessa forma, o ataque nucleofílico tende a ocorrer a partir da amina em sua forma neutra, especialmente no caso da amina secundária utilizada, que apresenta maior basicidade. Além disso, considerando que reações de substituição nucleofílica aromática são, em geral, pouco afetadas por fatores estéricos (March, 1985); a base presente no meio atua principalmente auxiliando a desprotonação do nitrogênio após o ataque nucleofílico inicial. O segundo ponto reside no fato de que aminas, incluindo aminas aromáticas, constituem grupos de saída relativamente pobres, o que dificulta significativamente a ocorrência de um possível rearranjo de Smiles.

## 5.2 Caracterização por Infravermelho (IV)

As **Figuras 14, 15 e 16** apresentam os espectros de infravermelho de BTQX, BOQX e BDQX, cujas principais bandas foram atribuídas aos grupos funcionais característicos de cada estrutura.

**Figura 14** - Espectro de infravermelho do composto BTQX.

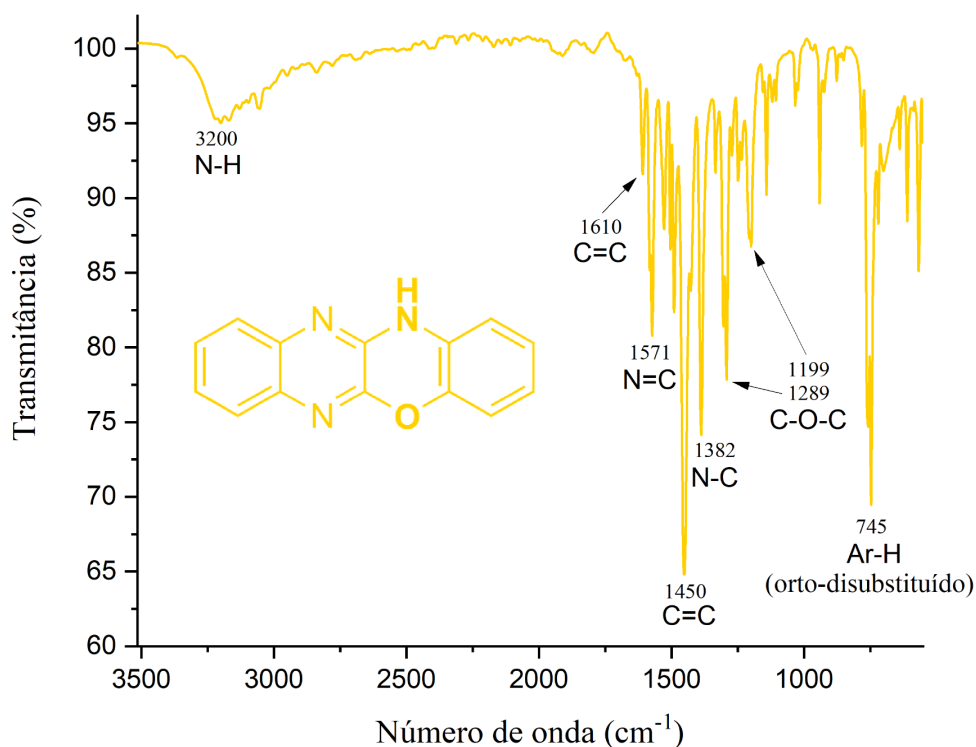


**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

No espectro de infravermelho do composto BTQX (**Figura 14**), observa-se uma banda em 3248 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento N-H. Na região de 1600–1400 cm<sup>-1</sup>, destacam-se as bandas em 1610 e 1403 cm<sup>-1</sup>, associadas às vibrações de estiramento C=C do sistema aromático, enquanto a banda em 1568 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento C=N do núcleo quinoxalínico. Na região de impressão digital, a banda em 1367 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento C–N, cuja frequência, em sistemas aromáticos, ocorre tipicamente na faixa de 1350–1250 cm<sup>-1</sup>. O valor observado, próximo ao limite superior desse intervalo, pode estar associado ao aumento do caráter de dupla ligação da interação C–N, decorrente da deslocalização eletrônica no sistema  $\pi$ -conjugado.

Por fim, o dobramento fora do plano de ligações =C–H aromáticas ocorre tipicamente na faixa de 900–690 cm<sup>-1</sup>, sendo particularmente útil para a identificação do padrão de substituição do anel. A presença de uma banda intensa em 750 cm<sup>-1</sup>, característica de anéis orto-dissubstituídos, corrobora o padrão de substituição esperado para o sistema aromático do composto. Esses resultados encontram-se em concordância com dados reportados por Agarwal et al. (1987) e valores tabelados por Pavia et al. (2010).

**Figura 15** - Espectro de infravermelho do composto BOQX.



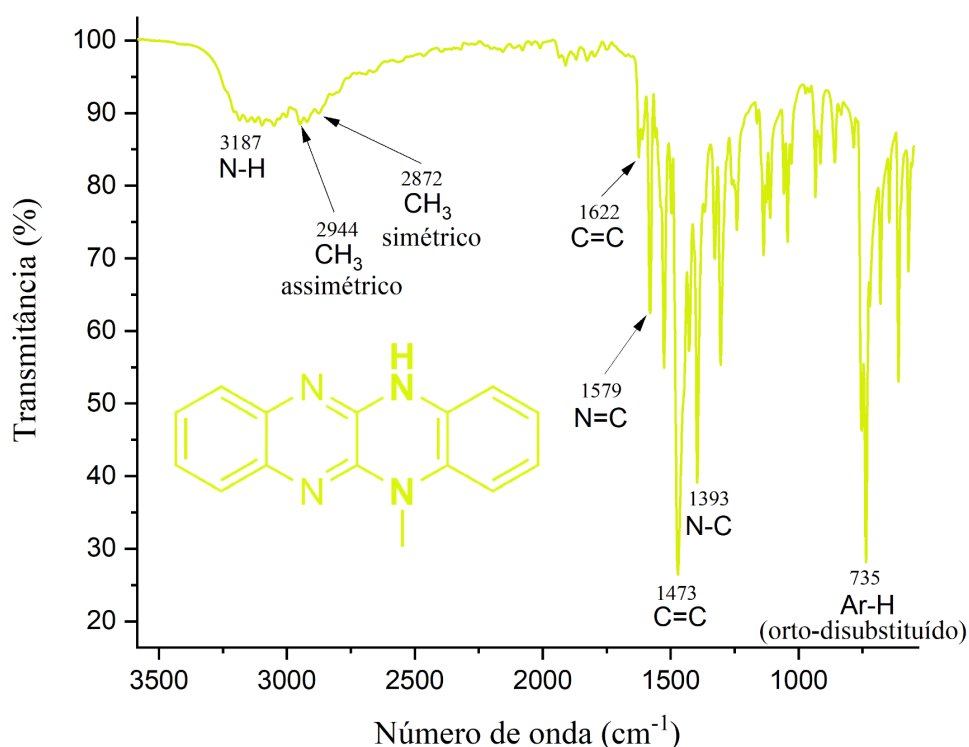
**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

No espectro de infravermelho do composto BOQX (**Figura 15**), observa-se uma banda em 3200 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento N-H. Na região de 1600–1500 cm<sup>-1</sup>, destacam-se as bandas em 1610 e 1450 cm<sup>-1</sup>, associadas às vibrações de estiramento C=C do sistema aromático. A banda em 1571 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento C=N do núcleo quinoxalínico, é consistente com o observado para o BTQX (**Figura 14**).

Na região de impressão digital, a banda em 1382 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento C-N, em concordância com o observado para o composto anterior. Como principal diferença estrutural, destacam-se as bandas em 1289 e 1199 cm<sup>-1</sup>, atribuídas ao estiramento C-O-C, característico de éteres arílicos, corroborando a presença do anel oxazínico no BOQX.

Por fim, a presença de uma banda em 745 cm<sup>-1</sup>, associada ao dobramento fora do plano de ligações =C-H aromáticas, indica um padrão de substituição orto-dissubstituído, em concordância com a estrutura proposta.

**Figura 16** - Espectro de infravermelho do composto BDQX.



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

No espectro de infravermelho do composto BDQX (**Figura 16**), observa-se uma banda em  $3187\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento N-H, em concordância com o observado para os compostos anteriores. Na região de  $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , as bandas em  $1622$  e  $1473\text{ cm}^{-1}$ , associadas às vibrações de estiramento C=C do sistema aromático, bem como a banda em  $1579\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C=N do núcleo quinoxalínico, apresentam-se em regiões semelhantes às observadas para BTQX (**Figura 14**) e BOQX (**Figura 15**).

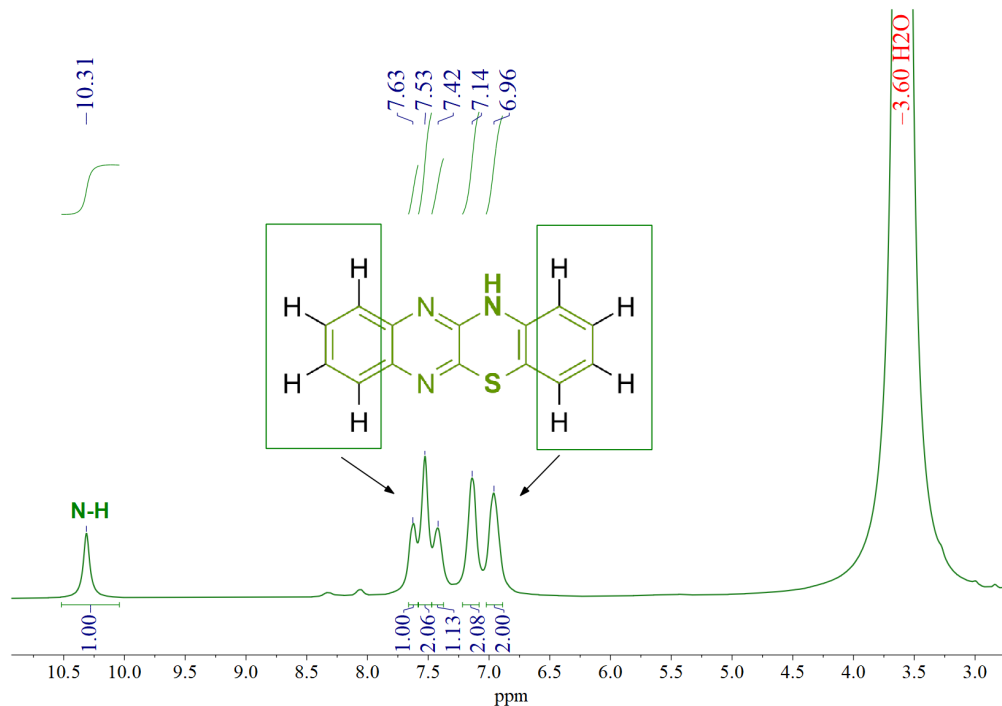
Como principal diferença estrutural, destacam-se as bandas em  $2944$  e  $2872\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico de grupos C-H de metila, respectivamente, corroborando a presença do substituinte metílico no BDQX. Na região de impressão digital, a banda em  $1393\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento C-N, em concordância com os compostos anteriores. Adicionalmente, a deformação simétrica do grupo metila, esperada em torno de  $1375\text{ cm}^{-1}$ , não é claramente distinguível no espectro, possivelmente devido à sobreposição com a banda de estiramento C-N, uma vez que ambas ocorrem em regiões próximas.

Por fim, a presença de uma banda em  $735\text{ cm}^{-1}$ , associada ao dobramento fora do plano de ligações =C-H aromáticas, indica um padrão de substituição orto-dissubstituído, semelhante ao observado para BTQX e BOQX.

### 5.3 Caracterização por RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos compostos BTQX e BOQX estão apresentados nas Figuras 17a–17b, 18a–18b, respectivamente.

**Figura 17a** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto BTQX



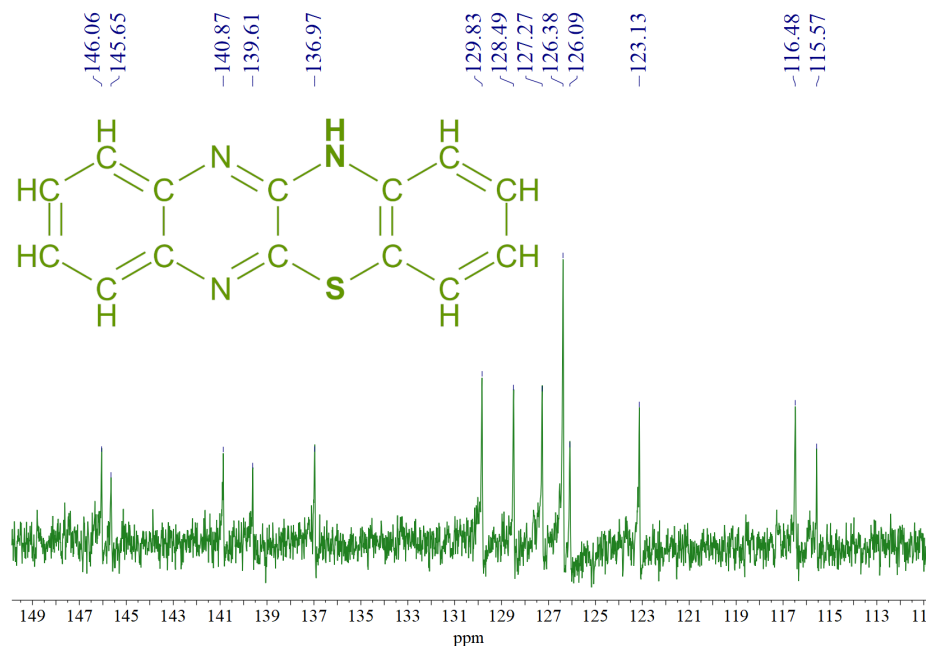
**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

**Legenda:**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  (ppm): 10.31 (s, 1H), 7.63–7.42 (m, 4H), 7.14–6.96 (m, 4H).

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do BTQX apresentou um sinal em  $\delta$  10,31 ppm, atribuído ao próton N–H do anel tiazínico. Na região aromática, foram observados sinais entre  $\delta$  6,96 e 7,63 ppm, atribuídos aos oito hidrogênios aromáticos da estrutura, em concordância com a integração observada. Embora, no espectro, esses sinais apresentem aparência de dubletos ou tripletos, os deslocamentos químicos observados coincidem com aqueles reportados por Agarwal et al. (1987) e Hu e Zhang (2015), que atribuem essa região a multipletos aromáticos sobrepostos. Dessa forma, não foi possível realizar atribuições individuais para cada hidrogênio aromático. Esse comportamento é esperado para o BTQX, uma vez que os hidrogênios aromáticos encontram-se em ambientes químicos semelhantes, favorecendo a sobreposição parcial dos sinais. Os sinais observados em maiores deslocamentos químicos podem estar associados aos hidrogênios mais próximos do núcleo quinoxalínico, em função do caráter retirador dos átomos de nitrogênio presentes nesse sistema, enquanto os sinais em

menores deslocamentos químicos podem ser atribuídos aos hidrogênios do anel tiazínico. Em suma, os deslocamentos químicos observados estão de acordo com a estrutura proposta e com os dados reportados na literatura.

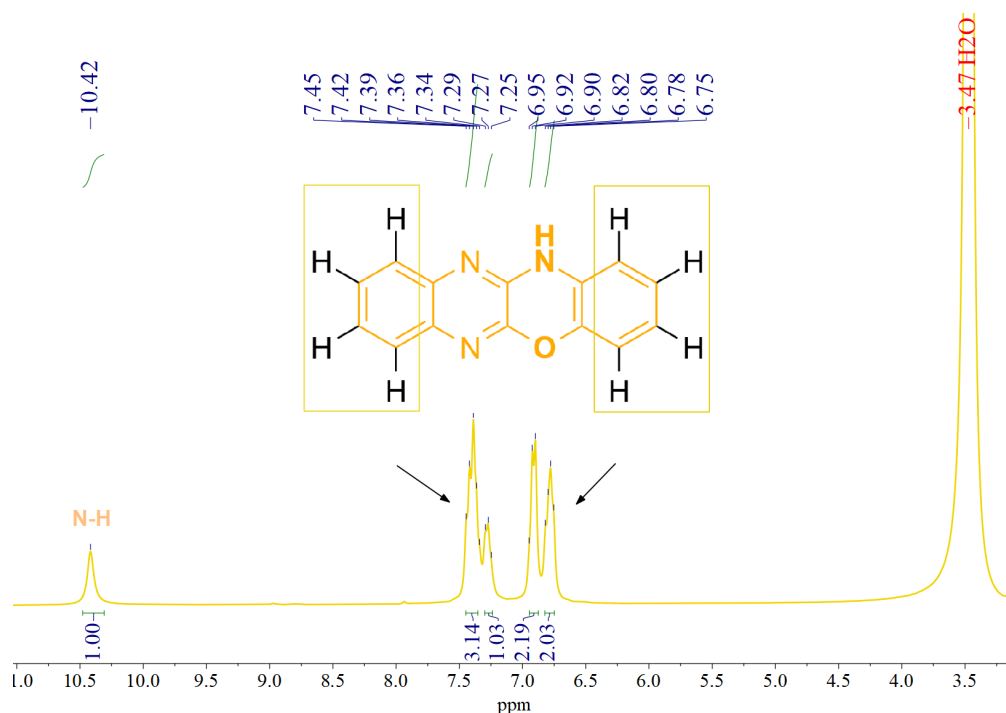
**Figura 17b** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto BTQX



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

**Legenda:**  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  (ppm): 146.06, 145.65, 140.87, 139.61, 136.97, 129.83, 128.49, 127.27, 126.38, 126.09, 123.13, 116.48, 115.57.

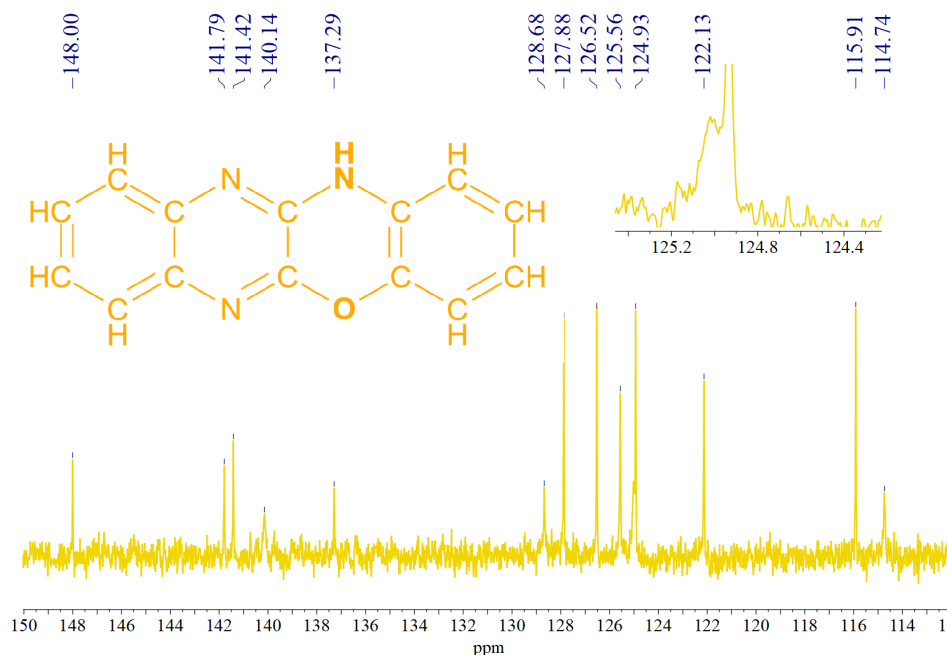
O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do BTQX apresentou sinais entre  $\delta$  115,57 e 146,06 ppm, região característica de carbonos aromáticos e heteroaromáticos. Ao todo, foram observados 13 sinais no espectro experimental, embora a estrutura do BTQX apresente 14 carbonos. Essa diferença pode ser atribuída à sobreposição de sinais de carbonos em ambientes químicos muito semelhantes, comportamento também observado por Hu e Zhang (2015), que reportaram valores praticamente coincidentes para esse composto. No presente espectro, e em concordância com a literatura, essa sobreposição é sugerida principalmente na região próxima de  $\delta$  126 ppm. Assim, os deslocamentos químicos observados mostram-se consistentes com dados descritos na literatura e corroboram a estrutura proposta para o BTQX, confirmando sua obtenção.

**Figura 18a** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto BOQX

**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

**Legenda:**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 10.42 (s, 1H), 7.45–7.25 (m, 4H), 6.95–6.75 (m, 4H).

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do BOQX apresentou perfil bastante semelhante ao observado para o BTQX, evidenciando a preservação da arquitetura aromática do sistema. Foi observado um sinal em  $\delta$  10,42 ppm, atribuído ao próton N–H do anel oxazínico, valor próximo ao observado para o derivado tiazínico. Na região aromática, os sinais foram observados entre  $\delta$  6,75 e 7,45 ppm, em concordância com os oito hidrogênios esperados para a estrutura. De forma semelhante ao relatado por Agarwal et al. (1987), essa região apresenta sinais coincidentes e parcialmente sobrepostos, impossibilitando atribuições individuais para cada hidrogênio aromático. Ainda assim, os sinais em maiores deslocamentos químicos podem ser associados aos hidrogênios mais próximos do núcleo quinoxalínico, enquanto aqueles observados em menores deslocamentos químicos são atribuídos aos hidrogênios do anel oxazínico.

**Figura 18b** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto BOQX

**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

**Legenda:**  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $\text{d}_6$ )  $\delta$  (ppm): 148.00, 141.79, 141.42, 140.14, 137.29, 128.68, 127.88, 126.52, 125.56, 124.93, 122.13, 115.91, 114.74.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do BOQX apresentou perfil semelhante ao observado para o BTQX. Foram observados 13 sinais, embora a estrutura apresente 14 carbonos. Esse comportamento sugere a sobreposição de um dos sinais, decorrente da proximidade dos deslocamentos químicos. A expansão da região próxima de  $\delta$  125 ppm evidencia a presença de um sinal parcialmente resolvido, reforçando essa interpretação. De modo geral, o perfil espectral obtido mostra-se coerente com a estrutura esperada para o BOQX e, em conjunto com os demais dados de caracterização, corrobora sua obtenção.

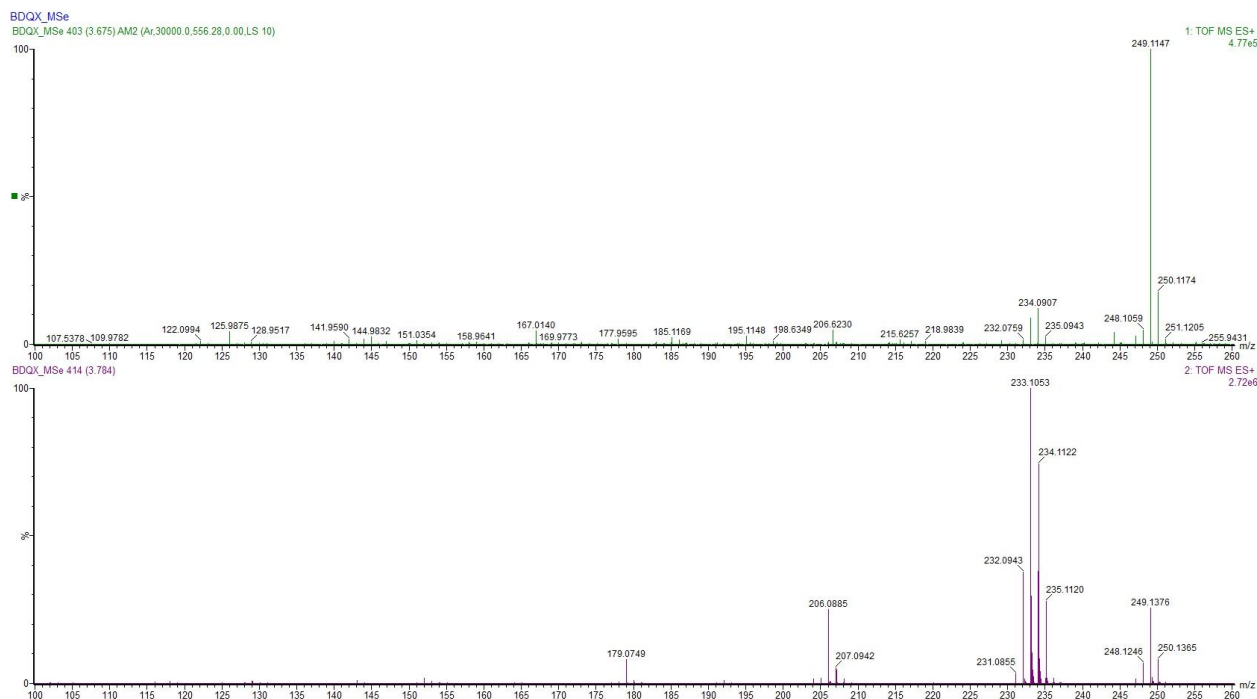
Para o derivado BDQX, no entanto, a caracterização por RMN não pôde ser realizada devido à sua baixa solubilidade nos solventes deuterados avaliados. Foram realizados testes utilizando  $\text{CDCl}_3$ , acetona- $\text{d}_6$  e DMSO- $\text{d}_6$ , incluindo tentativas com aquecimento e banho de ultrassom, sem obtenção de solubilização suficiente na concentração necessária para aquisição de espectros adequados. Experimentalmente, observou-se um comportamento incomum do material, que apresentava expansão volumétrica ao entrar em contato com o solvente, absorvendo-o sem efetiva dissolução, comportamento semelhante ao de materiais altamente intumescentes.

Diante dessa limitação experimental, a confirmação estrutural do BDQX foi realizada por espectrometria de massas.

### 5.4 Caracterização por espectrometria de massas

Os espectros de massas obtidos para o BDQX em baixa e alta energia são apresentados na **Figura 19**.

**Figura 19** - Espectros de massas do derivado BDQX obtidos por LC-MS em modo ESI positivo.



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

No espectro superior, obtido em baixa energia, o pico principal foi detectado em m/z 249,1147, valor compatível com a espécie protonada  $[M+H]^+$  esperada para o composto, cuja massa molecular teórica calculada foi de 248,11 Da.

No espectro inferior, obtido em alta energia, observou-se a presença de fragmentos em m/z 234 e 233. O pico em m/z 234 pode ser atribuído à perda do grupo metila a partir do íon molecular protonado  $[M+H]^+$  (m/z 249), enquanto o fragmento em m/z 233 sugere uma fragmentação subsequente envolvendo a perda adicional de um hidrogênio.

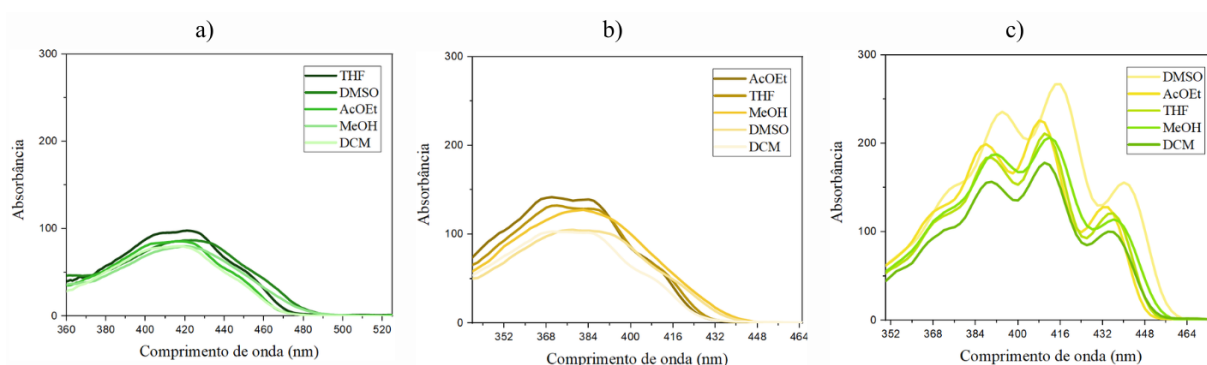
Adicionalmente, a análise de composição elementar realizada pelo próprio equipamento atribuiu ao pico em m/z 249,1147 a fórmula molecular  $C_{15}H_{13}N_4$ , correspondente à espécie protonada do derivado BDQX, apresentando confiabilidade de 99,39%. Portanto, esses resultados confirmam a obtenção bem-sucedida do derivado sintetizado.

## 5.5 Propriedades fotofísicas em solução

### 5.5.1 Absorção eletrônica

Como discutido, os espectros de absorção no UV-Vis, excitação e emissão dos compostos BTQX, BOQX e BDQX foram obtidos em DCM, THF, AcOEt, DMSO e MeOH. A **Figura 20** apresenta os espectros de absorção no UV-Vis dos derivados em diferentes solventes.

**Figura 20** - Espectros UV-Vis dos derivados em diferentes solventes



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

**Legenda:** (a) Espectros UV-Vis de BTQX; (b) BOQX; (c) BDQX em DCM, THF, AcOEt, DMSO e MeOH.

De maneira geral, os compostos apresentaram bandas com pequenas variações espectrais em função do solvente empregado. Esse comportamento sugere menor influência da polaridade do solvente sobre o estado fundamental dos derivados.

Para o BTQX (**Figura 20a**), observa-se que os máximos de absorção encontram-se deslocados para maiores comprimentos de onda em comparação aos demais derivados, situando-se aproximadamente na faixa entre 420 e 430 nm. Esse comportamento pode estar associado à maior polarizabilidade do átomo de enxofre presente no sistema, favorecendo maior deslocalização eletrônica ao longo do sistema  $\pi$ -conjugado e, conseqüentemente, redução do gap eletrônico do composto (Martins et al., 2022).

O BOQX (**Figura 20b**), por outro lado, apresentou bandas de absorção em menores comprimentos de onda, concentradas principalmente na região entre 365 e 390 nm. Esse deslocamento para regiões de maior energia pode estar relacionado à maior eletronegatividade do átomo de oxigênio em comparação ao enxofre, favorecendo maior localização da densidade eletrônica e reduzindo a extensão efetiva da conjugação no sistema heterocíclico, o

que resulta em transições eletrônicas mais energéticas e absorção em menores comprimentos de onda (Hassan et al., 2023).

Para o BDQX (**Figura 20c**), observam-se múltiplas bandas de absorção relativamente bem definidas em comparação aos demais derivados. Embora sistemas heteroaromáticos  $\pi$ -conjugados, como BTQX e BOQX, também possam apresentar diferentes transições eletrônicas próximas em energia, incluindo contribuições de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ , o espectro do BDQX apresenta maior resolução espectral, evidenciando bandas mais bem definidas. Esse comportamento sugere uma melhor separação energética entre os estados eletrônicos envolvidos nas transições observadas, resultando em um perfil espectral mais estruturado (Hassan et al., 2023).

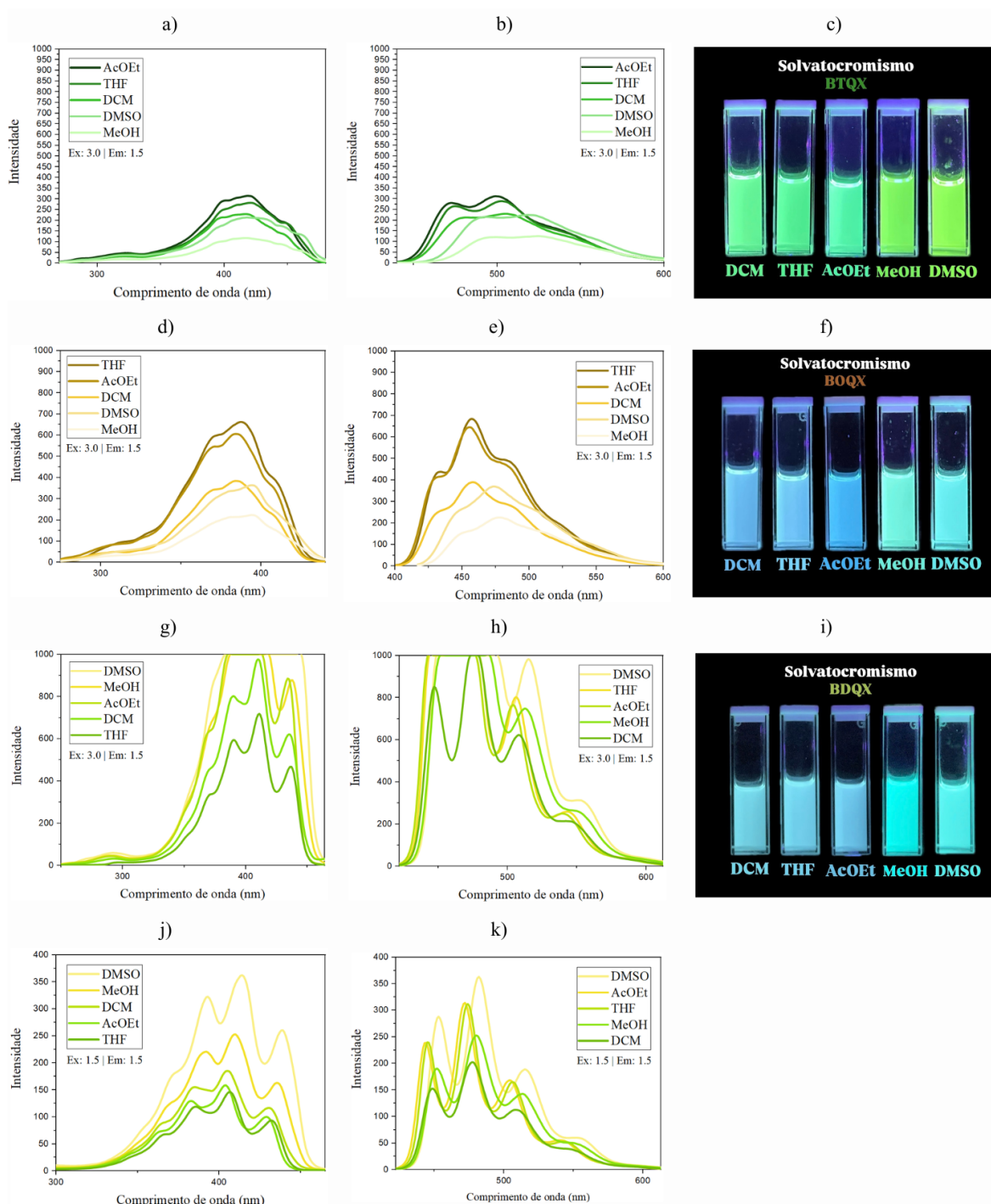
Em suma, as bandas observadas para os três derivados são compatíveis com transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , características de sistemas heteroaromáticos  $\pi$ -conjugados (Vedin et al., 2024). No caso do BDQX, a presença de múltiplas bandas pode ainda indicar contribuições adicionais de transições eletrônicas próximas em energia.

#### 5.5.2 Fluorescência e efeito do solvente

As diferenças observadas nos perfis de absorção refletem as particularidades eletrônicas de cada derivado e podem influenciar diretamente seus comportamentos emissivos. Dessa forma, a **Figura 21** apresenta os espectros de excitação e emissão dos compostos, bem como imagens de suas soluções sob radiação UV (365 nm) nos diferentes solventes avaliados.

Primeiramente, é importante destacar que, durante as análises de fluorescência, observou-se que o BDQX apresentou intensidade de emissão significativamente superior à dos compostos BTQX e BOQX. Enquanto os espectros de BTQX e BOQX foram obtidos utilizando aberturas de fenda de 3,0 nm para excitação e 1,5 nm para emissão, no caso do BDQX foi necessário reduzir a abertura de excitação para 1,5 nm, mantendo-se 1,5 nm na emissão, a fim de evitar a saturação do sinal observada nas condições iniciais de análise, conforme evidenciado nas Figuras 21g e 21h. Esse resultado evidencia a elevada emissividade do BDQX, embora a comparação direta das intensidades de emissão entre os compostos deva ser realizada com cautela, em função das diferentes condições instrumentais. Para facilitar a interpretação dos espectros obtidos, os valores de abertura de fenda para excitação (Ex) e emissão (Em) foram indicados diretamente nos gráficos correspondentes.

**Figura 21** - Estudo solvatocrômico dos compostos BTQX, BOQX e BDQX por espectros de excitação, emissão e imagens sob radiação UV (365 nm)



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

**Legenda:** BTQX: (a) excitação, (b) emissão e (c) sob radiação UV (365 nm); BOQX: (d) excitação, (e) emissão e (f) sob radiação UV (365 nm); BDQX: (g) excitação e (h) emissão (Ex: 3.0 | Em: 1.5), (i) sob radiação UV (365 nm), (j) excitação e (k) emissão (Ex: 1.5 | Em: 1.5).

De modo geral, diferentemente do observado nos espectros de absorção, os espectros de emissão apresentaram alterações mais pronunciadas em função do solvente, evidenciando maior sensibilidade do estado excitado às características do meio. Enquanto os máximos de absorção permaneceram relativamente preservados nos diferentes solventes, os perfis emissivos apresentaram variações mais evidentes de intensidade e posição espectral, comportamento frequentemente associado à estabilização diferencial do estado excitado em meios de diferentes polaridades (Verbitskiy et al., 2022).

Esse comportamento está diretamente relacionado às características estruturais dos compostos estudados, uma vez que os três derivados apresentam arquiteturas do tipo doador–aceptor (D–A), características de sistemas *push–pull*. Dessa forma, o comportamento fluorescente pode ser interpretado à luz de processos de transferência intramolecular de carga (ICT), nos quais, após a excitação, ocorre redistribuição eletrônica com aumento do momento dipolar da molécula (Essid; Mughal, 2025). Em todos os casos, o núcleo quinoxalínico atua como unidade aceitadora (A), devido ao caráter retirador de densidade eletrônica dos átomos de nitrogênio inseridos no sistema aromático, enquanto o heterociclo fundido desempenha o papel de unidade doadora (D), destacando-se o nitrogênio do tipo pirrólico (N–H), cujo par eletrônico encontra-se conjugado ao sistema  $\pi$ .

Nesse sentido, as propriedades emissivas tornam-se fortemente dependentes da interação soluto–solvente. Em solventes mais polares, as moléculas do meio reorganizam-se ao redor do estado excitado, inicialmente por polarização eletrônica e, posteriormente, por reorientação dipolar (Pospisil et al., 2021), formando uma camada de solvatação capaz de estabilizar esse estado eletrônico. Como consequência, ocorre redução da diferença energética entre os estados  $S_1$  e  $S_0$ , promovendo deslocamento batocrômico das bandas de emissão (Wetzler et al., 2001). Em concordância, os sistemas em DMSO e MeOH, solventes mais polares, apresentaram maiores comprimentos de onda de emissão para os três compostos estudados.

Para o BTQX, observa-se maior intensidade de emissão nos solventes THF e AcOEt, enquanto em MeOH ocorre redução significativa da fluorescência. Esse comportamento pode ser atribuído à natureza prótica do metanol, que favorece interações específicas com os sítios heteroatômicos da molécula, facilitando processos não emissivos e reduzindo a intensidade de emissão (Reichardt; Welton, 2011). Em contrapartida, solventes apróticos de polaridade intermediária, como THF e AcOEt, promovem a estabilização do estado excitado por interações eletrostáticas moderadas, sem introduzir interações específicas que intensifiquem vias de desativação não radiativa.

Nesse mesmo contexto, observa-se que, embora o DMSO apresente maior polaridade, a intensidade de emissão não é maximizada nesse solvente, evidenciando que a resposta fluorescente não depende exclusivamente da polaridade do meio, mas do equilíbrio entre estabilização eletrônica e processos de relaxação não radiativa induzidos pelas interações soluto-solvente (Reichardt; Welton, 2011). Esses resultados sugerem que, embora o BTQX apresente arquitetura molecular do tipo D-A, o estado excitado não apresenta forte dependência de estabilização em meios altamente polares, uma vez que os maiores perfis emissivos foram observados em solventes apróticos de polaridade intermediária, como THF e AcOEt.

Adicionalmente, elementos mais pesados tendem a induzir deslocamento das bandas ópticas para maiores comprimentos de onda, em decorrência da redução do gap energético do sistema  $\pi$ -conjugado (Ito et al., 2024). Esse comportamento é evidenciado ao se comparar a posição das bandas de emissão dos três compostos, sendo o BTQX, que contém enxofre, o derivado que apresenta emissão mais deslocada para a região do verde, enquanto os demais compostos exibem tonalidades mais azuladas.

Assim como observado para o derivado sulfurado, o BOQX apresentou maior intensidade de emissão em THF e AcOEt. De maneira análoga, o perfil emissivo do BOQX sugere menor dependência de estabilização em meios altamente polares. Além disso, em MeOH ocorreu redução significativa da fluorescência, associada à natureza prótica do solvente.

Em adição, nas mesmas condições experimentais, o BOQX apresentou emissão mais intensa em comparação ao BTQX. Esse comportamento pode ser associado à substituição do átomo de enxofre por oxigênio no heterociclo. Embora o enxofre apresente maior polarizabilidade, sua maior dimensão e flexibilidade estrutural podem favorecer modos vibracionais adicionais e, conseqüentemente, intensificar perdas não radiativas. Por outro lado, o oxigênio, por ser menor e conferir maior rigidez estrutural ao sistema, reduz dissipações vibracionais e favorece processos radiativos, justificando a maior intensidade de fluorescência observada para o BOQX.

O BDQX, por sua vez, apresentou elevada intensidade de emissão em DMSO, AcOEt e THF, com destaque para o comportamento observado em DMSO. Esses resultados sugerem que a resposta fluorescente do derivado depende não apenas da polaridade do meio, mas também da natureza das interações soluto-solvente, sendo favorecida em solventes apróticos capazes de estabilizar eficientemente o estado excitado. Em concordância, o MeOH, embora polar, apresentou menor intensidade de emissão em comparação ao THF e ao AcOEt,

comportamento atribuído às interações específicas promovidas pelo caráter prótico do solvente.

Esse perfil fotofísico pode estar relacionado ao maior caráter de ICT do BDQX, decorrente da presença do grupo N-metilado, que aumenta a densidade eletrônica do sistema e fortalece o caráter doador do anel diazínico. Como consequência, a espécie excitada apresenta maior polarização, tornando-se mais sensível à interação com solventes de elevada constante dielétrica (Reichardt; Welton, 2011). Nesse contexto, o DMSO, por ser um solvente polar aprótico, estabiliza eficientemente o estado emissivo sem favorecer mecanismos significativos de dissipação não radiativa, resultando em maior intensidade de fluorescência. Por outro lado, o DCM, sendo o solvente menos polar entre os estudados, apresenta menor capacidade de estabilização eletrônica e, conseqüentemente, menor emissão fluorescente.

As imagens sob radiação UV (365 nm) corroboram os resultados espectroscópicos, evidenciando diferenças visuais na emissão em função do solvente. De modo geral, os resultados indicam que a natureza do heteroátomo presente na estrutura, o grau de polarização do estado excitado e o balanço entre estabilização e desativação não radiativa, decorrente das interações soluto-solvente, influenciam diretamente as propriedades de emissão dos compostos.

Por fim, a **Tabela 1** reúne os principais parâmetros fotofísicos obtidos para os derivados estudados nos diferentes solventes avaliados, incluindo os comprimentos de onda máximos de absorção, excitação e emissão, os deslocamentos de Stokes e os rendimentos quânticos de fluorescência.

Os rendimentos quânticos de fluorescência mostram que o BOQX apresentou os maiores valores de  $\Phi F$  em todos os solventes avaliados. Os resultados evidenciam, ainda, que a intensidade observada nos espectros de emissão não acompanha necessariamente os valores de rendimento quântico. Como exemplo, embora o DCM tenha apresentado menor intensidade de emissão que THF e AcOEt, os valores de  $\Phi F$  obtidos nesse solvente foram superiores aos observados em meios aparentemente mais emissivos. Esse comportamento decorre do fato de que a intensidade observada nos espectros de fluorescência não depende exclusivamente da eficiência emissiva da molécula, mas também da quantidade de radiação absorvida. Dessa forma, maiores intensidades de emissão não implicam necessariamente maiores rendimentos quânticos de fluorescência (Geethanjali; Melavanki; Nagaraja, 2018).

**Tabela 1** - Parâmetros fotofísicos dos derivados estudados.

| Composto    | Solvente | $\lambda_{\text{abs,max}}$<br>(nm) | $\lambda_{\text{exc,max}}$<br>(nm) | $\lambda_{\text{em,max}}$<br>(nm) | $\Delta\text{Stokes}$<br>(nm) | $\Delta\text{Stokes}$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | $\Phi\text{F}$ |
|-------------|----------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|----------------|
| <b>BTQX</b> | DCM      | 418                                | 417                                | 505                               | 87                            | 4131                                         | 0,34           |
|             | THF      | 420                                | 420                                | 502                               | 82                            | 3889                                         | 0,33           |
|             | AcOEt    | 417                                | 419                                | 499                               | 82                            | 3944                                         | 0,33           |
|             | MeOH     | 420                                | 416                                | 525                               | 105                           | 4762                                         | 0,17           |
|             | DMSO     | 424                                | 420                                | 518                               | 94                            | 4282                                         | 0,35           |
| <b>BOQX</b> | DCM      | 383                                | 385                                | 458                               | 75                            | 4277                                         | 0,86           |
|             | THF      | 386                                | 387                                | 457                               | 71                            | 4024                                         | 0,82           |
|             | AcOEt    | 384                                | 384                                | 455                               | 71                            | 4063                                         | 0,79           |
|             | MeOH     | 382                                | 394                                | 478                               | 96                            | 5264                                         | 0,24           |
|             | DMSO     | 382                                | 394                                | 474                               | 92                            | 5080                                         | 0,57           |
| <b>BDQX</b> | DCM      | 410                                | 405                                | 477                               | 67                            | 3428                                         | 0,53           |
|             | THF      | 410                                | 406                                | 474                               | 64                            | 3297                                         | 0,56           |
|             | AcOEt    | 408                                | 403                                | 472                               | 64                            | 3324                                         | 0,51           |
|             | MeOH     | 411                                | 409                                | 480                               | 69                            | 3497                                         | 0,41           |
|             | DMSO     | 413                                | 114                                | 482                               | 69                            | 3356                                         | 0,59           |

**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

### 5.5.3 Efeito da adição de água

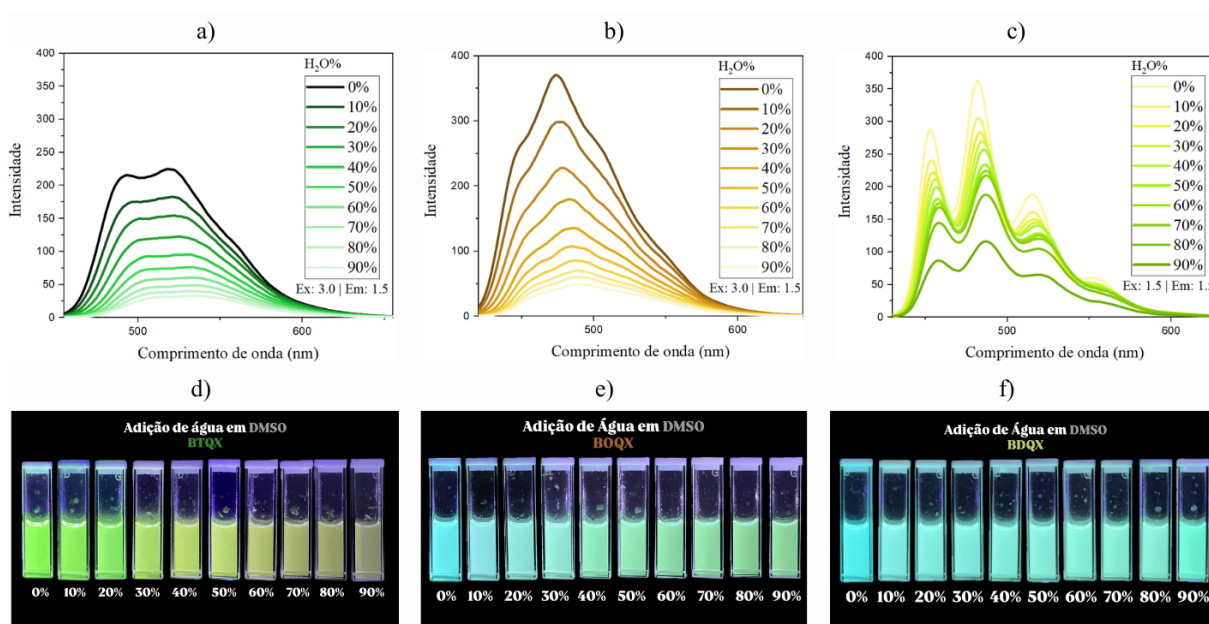
Com base nos resultados obtidos no estudo solvatocrômico, foram selecionadas condições experimentais que proporcionaram elevada intensidade de emissão e miscibilidade em água. Assim, os ensaios de adição gradual de água foram conduzidos utilizando THF e DMSO como meios principais. O THF foi escolhido devido à elevada emissão observada para BTQX e BOQX, enquanto o DMSO foi incluído em razão do comportamento emissivo pronunciado do BDQX nesse solvente. Adicionalmente, o MeOH foi incluído nas análises para avaliar a influência da natureza prótica do solvente sobre o comportamento fotofísico dos compostos.

Cabe destacar que, nas análises conduzidas em DMSO e MeOH, os espectros de BTQX e BOQX foram obtidos utilizando aberturas de fenda de 3,0 nm para excitação e 1,5 nm para emissão, enquanto, para o BDQX, empregou-se abertura de 1,5 nm tanto para excitação quanto para emissão, em razão da elevada intensidade emissiva desse derivado, conforme discutido anteriormente. Já nas análises realizadas em THF, todos os compostos foram avaliados utilizando abertura de fenda de 1,5 nm tanto para excitação quanto para emissão, uma vez que esses experimentos foram conduzidos posteriormente à observação da

saturação do sinal para o BDQX. As condições instrumentais utilizadas em cada análise foram indicadas diretamente nos respectivos espectros.

Os estudos de adição de água em DMSO, MeOH e THF encontram-se apresentados nas **Figuras 22**, **23** e **24**, respectivamente, seguidos das discussões referentes ao comportamento dos compostos em cada meio.

**Figura 22** - Adição de água em DMSO para BTQX, BOQX e BDQX ( $10^{-5}$  mol L $^{-1}$ )



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

**Legenda:** Durante a adição gradual de água em DMSO, espectros de emissão de (a) BTQX, (b) BOQX e (c) BDQX; imagens sob radiação UV (365 nm) de (d) BTQX, (e) BOQX e (f) BDQX.

A adição gradual de água às soluções dos compostos em DMSO promoveu discreto deslocamento batocrômico das bandas de emissão, acompanhado de redução progressiva da intensidade de emissão para BTQX, BOQX e BDQX, como observado nos espectros da **Figura 22**. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que moléculas orgânicas fluorescentes contendo sistemas aromáticos planos, especialmente policíclicos heterocíclicos como os compostos estudados, frequentemente apresentam elevada emissão em solução diluída, mas tendem a sofrer redução ou supressão da luminescência à medida que ocorre agregação molecular (Saddik et al., 2024; Campbell et al., 2023)

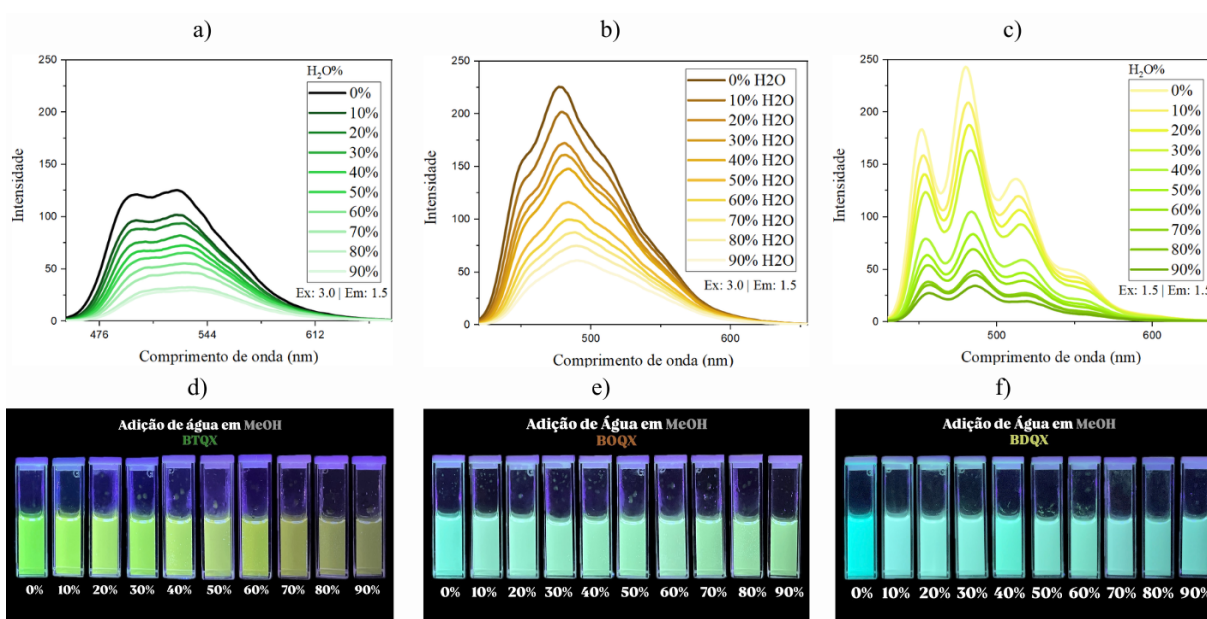
Em sistemas contendo regiões aromáticas hidrofóbicas, o aumento gradual da fração aquosa reduz a solvatação favorável dessas porções moleculares, uma vez que a água tende a preservar sua rede de ligações de hidrogênio e interage de maneira menos eficiente com

superfícies apolares extensas. Como consequência, a aproximação intermolecular entre os segmentos aromáticos torna-se energeticamente favorecida, reduzindo a área exposta ao meio aquoso e promovendo a formação de agregados moleculares (Chandler, 2005).

Esse fenômeno resulta na chamada supressão de emissão causada por agregação (*Aggregation-Caused Quenching* – ACQ). Uma vez agregadas, as moléculas passam a se localizar muito próximas umas das outras, favorecendo intensas interações intermoleculares do tipo empilhamento  $\pi$ – $\pi$  entre os sistemas aromáticos conjugados. Como consequência, os estados excitados desses agregados tendem a relaxar para o estado fundamental por vias não radiativas, resultando na supressão progressiva da emissão fluorescente observada para os compostos estudados (Mei et al., 2015).

As imagens obtidas sob radiação UV (**Fig. 22d 22e e 22f**) corroboram os resultados espectroscópicos, evidenciando redução gradual da intensidade de emissão dos compostos com o aumento da fração aquosa em DMSO, em concordância com os processos de agregação molecular e supressão de fluorescência discutidos anteriormente.

**Figura 23** - Adição de água em MeOH para BTQX, BOQX e BDQX ( $10^{-5}$  mol L $^{-1}$ )



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

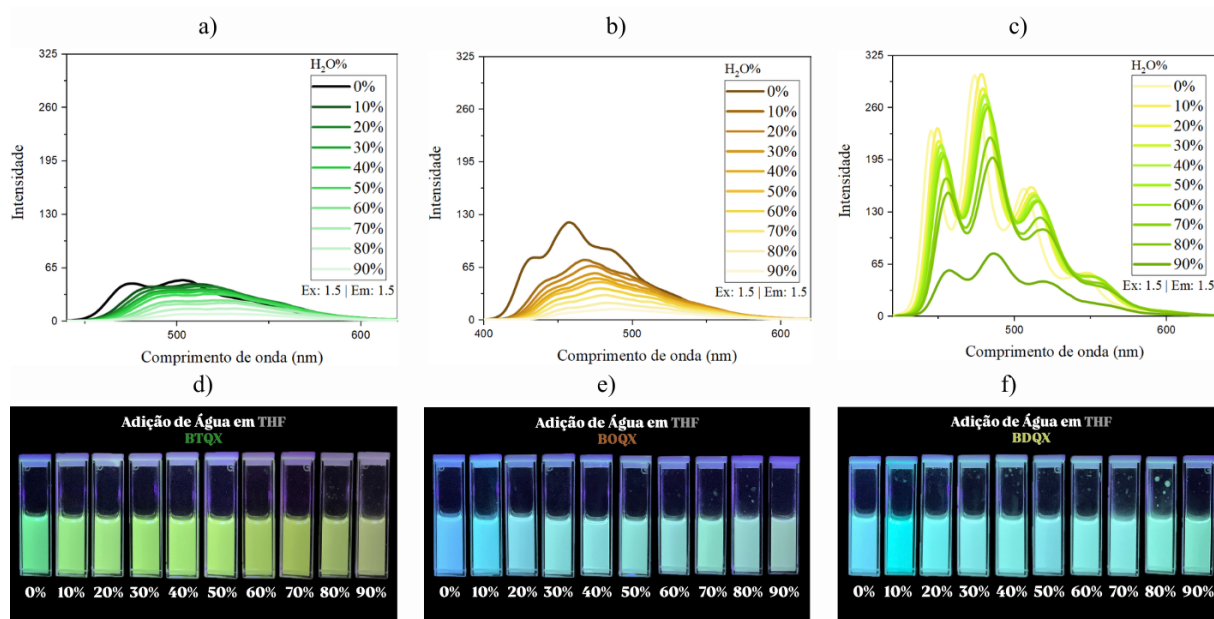
**Legenda:** Durante a adição gradual de água em MeOH, espectros de emissão de (a) BTQX, (b) BOQX e (c) BDQX; imagens sob radiação UV (365 nm) de (d) BTQX, (e) BOQX e (f) BDQX.

De forma semelhante ao observado em DMSO, a adição gradual de água às soluções dos compostos em MeOH promoveu discreto deslocamento batocrômico das bandas de

emissão, acompanhado de redução progressiva da intensidade fluorescente, como observado na **Figura 23**. Esse comportamento indica que o aumento da fração aquosa também favorece processos de agregação molecular associados à supressão de fluorescência por ACQ. No caso do MeOH, entretanto, é importante considerar que o solvente inicial já apresenta natureza prótica, interagindo diretamente com sítios heteroatômicos das moléculas. Isso justifica a menor intensidade de emissão em comparação ao DMSO, mesmo na ausência de água, favorecendo processos de desativação não radiativa, conforme discutido anteriormente.

As imagens sob radiação UV (365 nm) corroboram os espectros de emissão, evidenciando redução visual da luminescência com o aumento do teor de água em MeOH. Esse comportamento reforça que, assim como no sistema DMSO/H<sub>2</sub>O, a adição de água promove supressão progressiva da fluorescência. Adicionalmente, a natureza prótica do MeOH não promoveu alterações significativas no perfil fotofísico dos compostos, influenciando predominantemente a intensidade de emissão.

**Figura 24** - Adição de água em THF para BTQX, BOQX e BDQX ( $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

**Legenda:** Durante a adição gradual de água em THF, espectros de emissão de (a) BTQX, (b) BOQX e (c) BDQX; imagens sob radiação UV (365 nm) de (d) BTQX, (e) BOQX e (f) BDQX.

Diferentemente do observado nos sistemas DMSO/H<sub>2</sub>O e MeOH/H<sub>2</sub>O, os estudos conduzidos em THF apresentaram deslocamentos batocrômicos mais pronunciados já na primeira adição de água. Isso ocorre porque, devido à menor polaridade inicial do THF,

pequenas adições de água promovem alterações mais expressivas no microambiente dos fluoróforos, favorecendo a estabilização do estado excitado.

Após a primeira adição de água, entretanto, observa-se comportamento semelhante ao discutido para os demais meios, caracterizado pela redução progressiva da intensidade de emissão com o aumento da fração aquosa. Esse resultado indica que, após a reorganização eletrônica inicial do sistema, passam a predominar processos associados à agregação molecular e à supressão de fluorescência por ACQ. Nesse estágio, interações do tipo empilhamento  $\pi$ - $\pi$  podem alterar a distribuição eletrônica e modificar os níveis energéticos envolvidos nas transições eletrônicas, favorecendo deslocamentos das bandas de emissão para maiores comprimentos de onda (Arshad; Sk, 2019). Dessa forma, o deslocamento batocrômico observado provavelmente resulta da contribuição simultânea da estabilização do estado excitado em meio mais polar e dos processos de agregação molecular induzidos pela elevação da fração aquosa.

Apesar do comportamento geral discutido para os sistemas em THF/H<sub>2</sub>O, o BDQX apresentou resposta particularmente distinta na condição contendo 10% de água. Embora tenha sido observado deslocamento batocrômico pronunciado, semelhante ao observado para BTQX e BOQX, não ocorreu redução significativa da intensidade de fluorescência nessa etapa inicial, sugerindo maior estabilidade do estado excitado frente ao aumento inicial da polaridade do meio. Esse resultado encontra-se em consonância com o comportamento fotofísico previamente discutido para o BDQX, evidenciando maior sensibilidade da emissão à estabilização do estado excitado em solventes altamente polares.

Outro fator a ser considerado é que, mesmo em elevadas frações aquosas, o BDQX ainda apresenta fluorescência significativa dentro das condições avaliadas. Esse comportamento pode estar relacionado tanto ao maior caráter de ICT em comparação aos demais derivados quanto à presença do substituinte metila, que pode dificultar a aproximação intermolecular e reduzir a eficiência do empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre as moléculas (Saddik et al., 2024; Campbell et al., 2023). Além disso, estudos recentes destacam que sistemas capazes de manter emissão tanto em solução quanto no estado agregado geralmente combinam certa rigidez estrutural com conformações parcialmente torcidas, reduzindo interações intermoleculares associadas a processos não radiativos (Saddik et al., 2024).

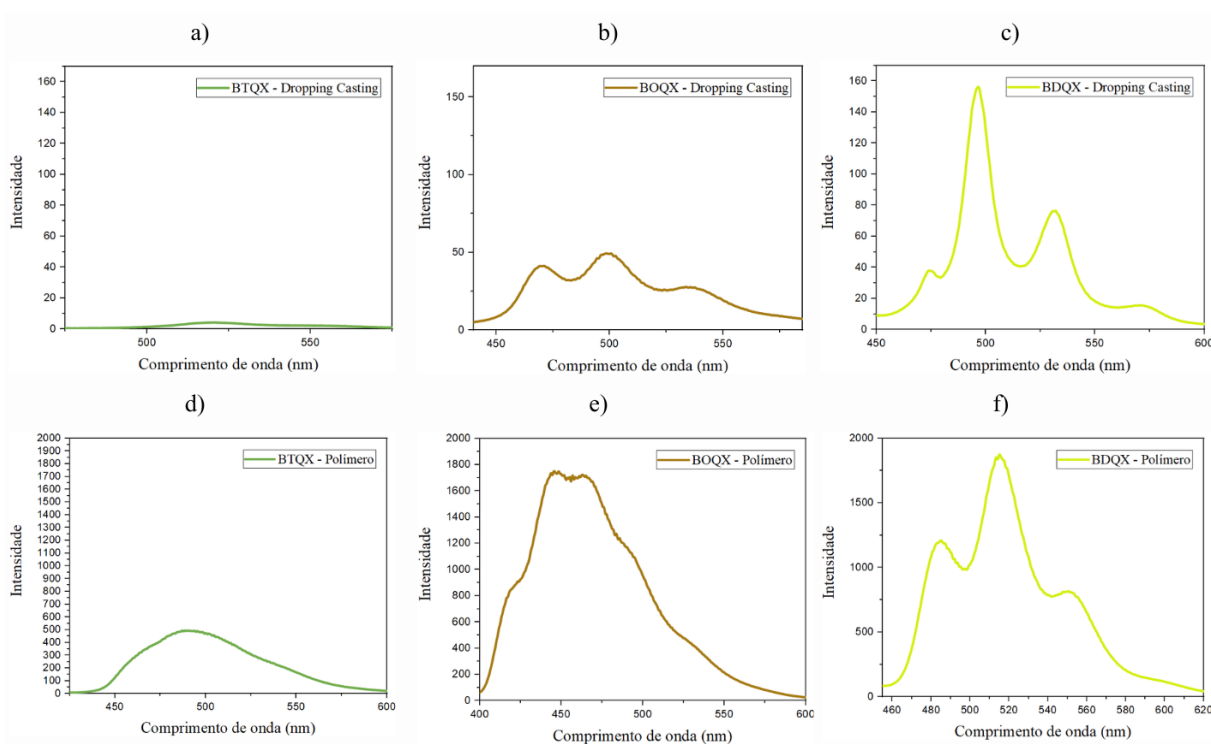
Por fim, as imagens obtidas sob radiação UV (365 nm) corroboram os resultados espectroscópicos, evidenciando mudanças graduais na coloração e redução da intensidade de emissão com o aumento da fração aquosa. De maneira geral, os resultados obtidos em THF/H<sub>2</sub>O demonstram que o aumento inicial da polaridade do meio exerce influência

significativa sobre os estados eletrônicos excitados dos compostos, enquanto, em maiores frações aquosas, passam a predominar processos de agregação molecular associados à supressão da fluorescência.

## 5.6 Fluorescência no estado sólido

Uma vez que a adição de água evidenciou processos de agregação molecular, tornou-se relevante investigar o comportamento fotofísico dos derivados no estado sólido. A **Figura 25** apresenta os espectros de emissão obtidos por deposição direta sobre quartzo (dropping casting) e em filmes poliméricos de Zeonex®.

**Figura 25** - Espectros de emissão dos derivados BTQX, BOQX e BDQX no estado sólido obtidos por deposição direta sobre quartzo (dropping casting) e em filmes de Zeonex®



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

**Legenda:** (a) BTQX, (b) BOQX e (c) BDQX por deposição direta sobre quartzo (dropping casting); (d) BTQX, (e) BOQX e (f) BDQX dispersos em filmes de Zeonex®.

De modo geral, todos os derivados apresentaram aumento expressivo da intensidade de emissão quando dispersos em filmes de Zeonex® em comparação às amostras obtidas por deposição direta sobre quartzo. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que a dispersão dos fluoróforos na matriz polimérica reduz as interações intermoleculares

associadas à agregação molecular e, simultaneamente, promove a restrição dos movimentos intramoleculares, diminuindo processos de desativação não radiativa e favorecendo a fluorescência (Ye; Bao, 2024; Picchi et al., 2023). Em contrapartida, nas amostras obtidas por deposição direta sobre quartzo, a maior proximidade entre as moléculas favorece a formação de agregados e interações do tipo  $\pi$ - $\pi$ , contribuindo para a supressão da emissão. Esse resultado está em concordância com os experimentos de adição de água discutidos anteriormente, nos quais a formação de agregados foi acompanhada por redução da fluorescência, comportamento característico de processos de ACQ.

Além das variações de intensidade, foram observadas alterações no perfil espectral dos derivados em função da forma de preparo das amostras. As diferenças observadas na posição e na distribuição relativa das bandas emissivas sugerem que o ambiente local ao redor dos fluoróforos influencia não apenas a eficiência da emissão, mas também as características espectrais dos estados excitados envolvidos no processo emissivo.

Para complementar a análise dos espectros de emissão, foram determinados os rendimentos quânticos absolutos de fluorescência e os valores de absorção dos derivados no estado sólido por meio de medidas utilizando esfera integradora. Os parâmetros fotofísicos obtidos para as amostras preparadas por deposição direta sobre quartzo e dispersas em filmes de Zeonex® são apresentados na **Tabela 2**.

**Tabela 2** - Parâmetros fotofísicos dos derivados no estado sólido obtidos por esfera integradora.

| <b>Composto</b> | <b>Quartzo</b>             |            | <b>Zeonex</b>              |            |
|-----------------|----------------------------|------------|----------------------------|------------|
|                 | <b><math>\Phi F</math></b> | <b>Abs</b> | <b><math>\Phi F</math></b> | <b>Abs</b> |
| BTQX            | 0,010                      | 0,993      | 0,495                      | 0,352      |
| BOQX            | 0,008                      | 0,993      | 0,459                      | 0,633      |
| BDQX            | 0,011                      | 0,993      | 0,405                      | 0,739      |

**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

Os dados apresentados na **Tabela 2** mostram que todos os derivados apresentaram rendimentos quânticos de fluorescência muito baixos quando analisados sobre quartzo, com valores próximos de 0,01. Em contrapartida, a incorporação dos fluoróforos na matriz polimérica promoveu aumento substancial da eficiência emissiva, resultando em valores de  $\Phi F$  entre 0,405 e 0,495.

Cabe destacar que o aumento dos rendimentos quânticos em Zeonex® não foi acompanhado por aumento da absorção, visto que as amostras depositadas sobre quartzo apresentaram valores de absorção superiores. Esse resultado indica que a baixa emissão observada no quartzo não está relacionada à incapacidade de absorver radiação, mas à predominância de processos de desativação não radiativa após a absorção da energia (Wolf, 2013). Assim, embora as amostras depositadas sobre quartzo absorvam eficientemente a luz incidente, apenas uma pequena fração dessa energia é convertida em fluorescência, comportamento compatível com a formação de agregados e com os processos de supressão de emissão discutidos anteriormente.

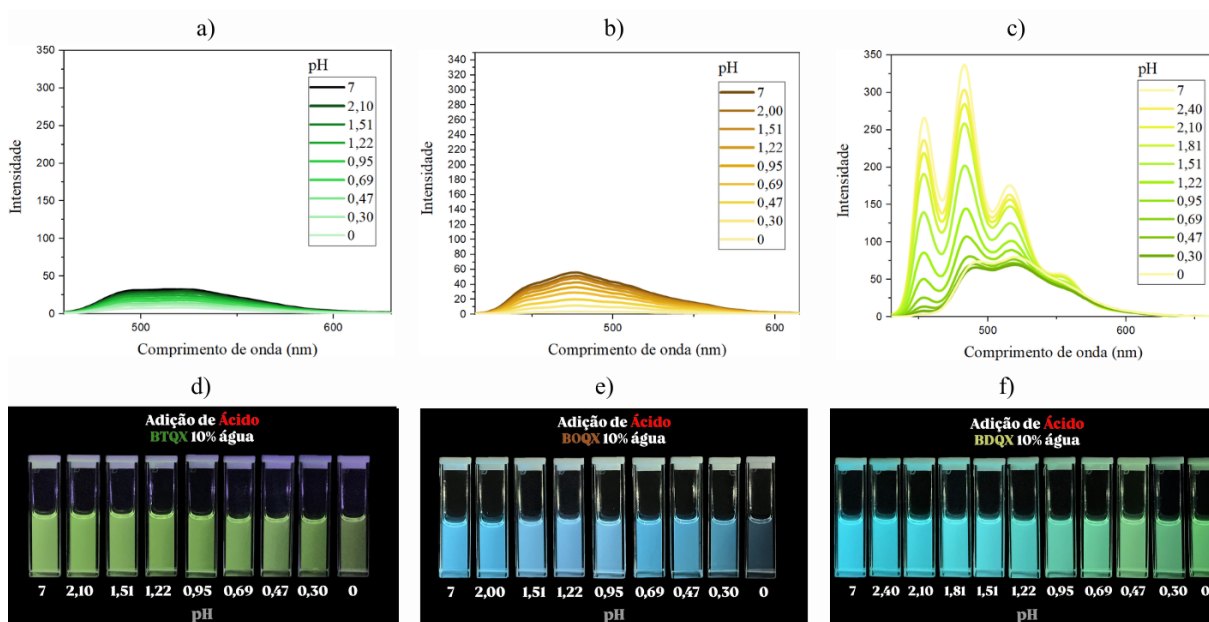
Entre os derivados avaliados, o BTQX apresentou o maior rendimento quântico em Zeonex® ( $\Phi_F = 0,495$ ), seguido por BOQX ( $\Phi_F = 0,459$ ) e BDQX ( $\Phi_F = 0,405$ ). Curiosamente, essa tendência é oposta à observada para os valores de absorção, uma vez que o BDQX apresentou a maior absorção dentre os compostos avaliados. Esse resultado reforça que a eficiência emissiva não depende exclusivamente da quantidade de radiação absorvida, mas também da competição entre processos radiativos e não radiativos após a excitação.

Independentemente dessas diferenças, todos os derivados apresentaram rendimentos quânticos expressivos no estado sólido, com  $\Phi_F$  superiores a 0,40. Essa faixa de eficiência é superior à reportada para alguns derivados quinoxalínicos fluorescentes descritos na literatura e compatível com sistemas orgânicos luminescentes de interesse para aplicações ópticas, como sensores, dispositivos optoeletrônicos e materiais emissores (Miura; Yoshioka, 2018; Fery-Forgues; Vanucci-Bacqué, 2021).

## 5.7 Adição de ácido e base

Os espectros de emissão de BTQX, BOQX e BDQX em diferentes valores aparentes de pH ácido, bem como as respectivas imagens das soluções sob radiação UV (365 nm), encontram-se apresentados na **Figura 26**. De forma análoga, os espectros e as correspondentes imagens obtidos em meio básico são apresentados na **Figura 28**. Em todas as análises, foram utilizadas as mesmas aberturas de excitação e emissão, mantendo-se as condições instrumentais normalizadas entre os compostos.

**Figura 26** - Perfis de emissão e imagens sob UV dos derivados em meio ácido.



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

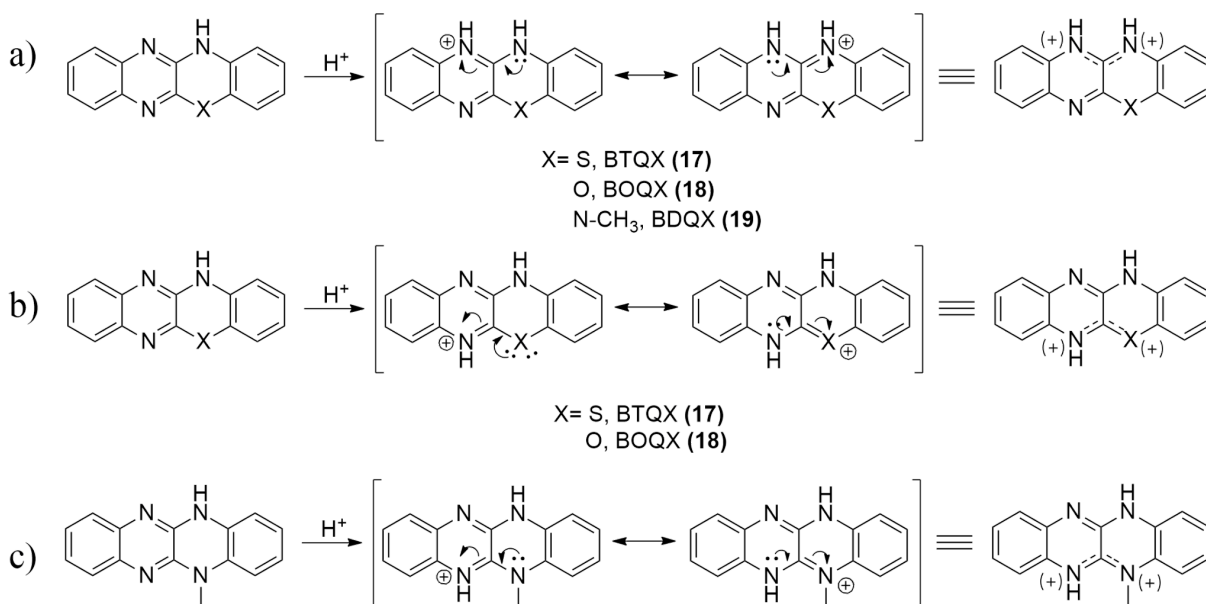
**Legenda:** Em diferentes valores aparentes de pH ácido, espectros de emissão de (a) BTQX, (b) BOQX e (c) BDQX; imagens sob radiação UV (365 nm) de (d) BTQX, (e) BOQX e (f) BDQX.

Considerando a menor basicidade de nitrogênios doadores arilsubstituídos em comparação aos nitrogênios heteroaromáticos deficientes em elétrons, é provável que a protonação ocorra preferencialmente no núcleo quinoxalínico, promovendo redistribuição eletrônica e modulação das propriedades emissivas (Moshkina, et al., 2018).

De forma geral, BTQX e BOQX apresentaram supressão gradual da fluorescência com o aumento da acidez, sem deslocamentos expressivos das bandas emissivas. Esse comportamento indica que a protonação afeta predominantemente a eficiência da emissão, favorecendo processos de decaimento não radiativo sem alterar significativamente a natureza do estado emissivo.

Comportamento semelhante foi reportado para outros derivados quinoxalínicos submetidos à adição de ácido trifluoroacético (TFA), nos quais a protonação do nitrogênio quinoxalínico promoveu supressão parcial ou total da fluorescência sem alterações espectrais expressivas (Achelle et al., 2012; Moshkina et al., 2018).

Dessa forma, para BTQX e BOQX, a protonação do núcleo quinoxalínico pode ser representada conforme ilustrado na **Figura 27a e 27b**, evidenciando a redistribuição eletrônica e as possíveis estruturas de ressonância associadas ao sistema protonado.

**Figura 27** - Estruturas de ressonância propostas após protonação de BTQX, BOQX e BDQX

**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

Como evidenciado, para os três compostos, a protonação promove deslocalização da carga positiva tanto entre os nitrogênios quinoxalínico e pirrólico quanto em direção ao heteroátomo do anel adjacente, por meio das estruturas de ressonância do sistema conjugado. Entretanto, para o BTQX e BOQX, a deslocalização envolvendo os nitrogênios heteroaromáticos (**Fig. 27a**) provavelmente constitui a contribuição predominante, uma vez que essas estruturas tendem a apresentar maior estabilização eletrônica em comparação às formas envolvendo o heteroátomo X (**Fig. 27b**). Em ambos os casos, essa redistribuição de carga pode induzir alterações na aromaticidade do sistema, propriedade diretamente relacionada à estabilidade do sistema  $\pi$ -conjugado, favorecendo processos de decaimento não radiativo, como observado nos espectros (Mathew; Puchta; Thomas, 2026).

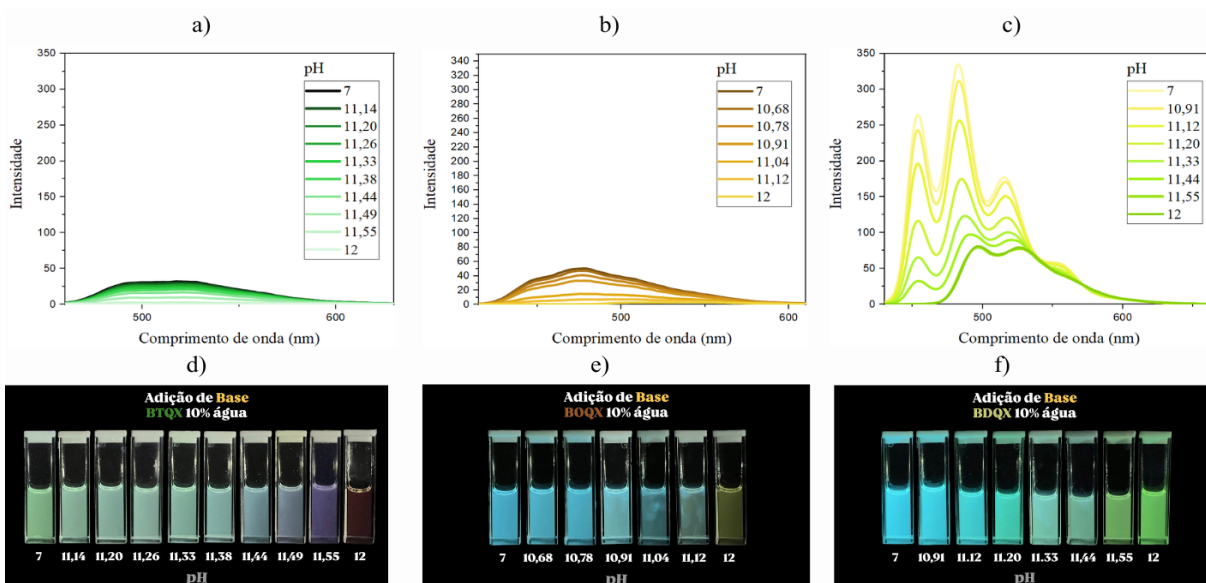
O BDQX, por outro lado, apresentou resposta espectral mais complexa frente à adição de ácido. Inicialmente, o espectro exibe quatro bandas emissivas; entretanto, com a redução do pH, observa-se supressão preferencial da banda localizada em aproximadamente 450 nm, enquanto as bandas em maiores comprimentos de onda permanecem relativamente mais resistentes à protonação, embora também apresentem redução gradual da intensidade emissiva em meios mais ácidos, comportamento semelhante ao observado para os demais derivados. No entanto, ao atingir pH  $\sim$  0, observa-se recuperação parcial da fluorescência, sugerindo que, em condições de acidez mais elevada, o sistema possa voltar a favorecer processos emissivos em vez da supressão inicialmente observada.

A supressão preferencial da banda localizada em aproximadamente 450 nm sugere que as diferentes bandas emissivas do BDQX apresentam sensibilidades distintas frente à protonação do sistema. Esse comportamento indica que as bandas observadas podem estar associadas a diferentes estados ou processos emissivos, os quais respondem de maneira distinta às perturbações eletrônicas promovidas pelo meio. Na literatura, comportamentos semelhantes têm sido associados à presença de diferentes estados excitados emissivos, incluindo estados localmente excitados (LE) e estados de transferência de carga (CT), cujas emissões podem ser seletivamente moduladas pela protonação (Wang et al., 2021). Em alguns fluoróforos à base de azóis, por exemplo, a protonação promove atenuação preferencial de emissões associadas a estados de transferência de carga, enquanto bandas relacionadas a estados mais localizados permanecem relativamente preservadas (Mancini et al., 2024).

Para o BDQX, com destaque na **Figura 27c**, a presença do grupo N-metilado pode favorecer maior estabilização da carga positiva por deslocalização eletrônica. Essa maior estabilização da espécie protonada, em comparação ao BOQX e BTQX, pode contribuir para o comportamento emissivo diferenciado observado para esse derivado em meio ácido.

Em consonância com os resultados espectroscópicos, as imagens sob radiação UV evidenciam, para BTQX e BOQX (**Fig. 26d e 26e**), redução gradual da fluorescência com o aumento da acidez. Para o BDQX (**Fig. 26f**), observa-se supressão parcial da emissão acompanhada por mudança de coloração para tons mais verdes, comportamento associado à atenuação preferencial da banda localizada em aproximadamente 450 nm.

**Figura 28** - Perfis de emissão e imagens sob UV dos derivados em meio básico.



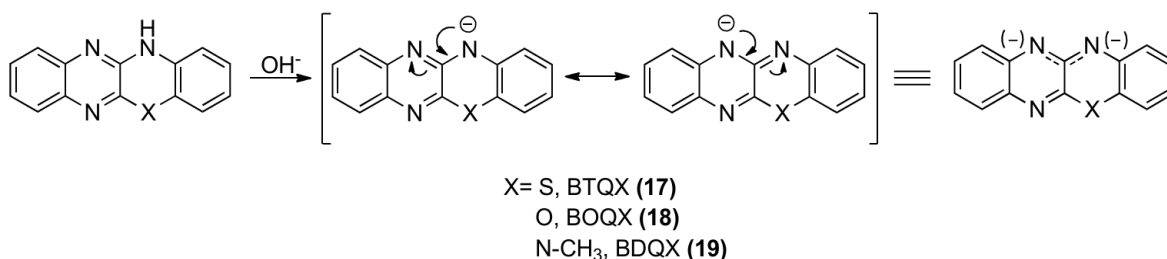
Fonte: Elaborado pelo autor, 2026.

**Legenda:** Em diferentes valores aparentes de pH básico, espectros de emissão de (a) BTQX, (b) BOQX e (c) BDQX; imagens sob radiação UV (365 nm) de (d) BTQX, (e) BOQX e (f) BDQX..

Assim como observado em meio ácido, BTQX e BOQX apresentaram supressão gradual da fluorescência em meio básico, sem deslocamentos expressivos das bandas emissivas. Para o BDQX, observa-se novamente comportamento espectral mais complexo, caracterizado pela supressão preferencial da banda localizada em aproximadamente 450 nm, enquanto as bandas em maiores comprimentos de onda permanecem relativamente mais resistentes, embora também apresentem redução gradual da intensidade emissiva em meios mais básicos.

Nesse caso, entretanto, o comportamento pode estar associado à desprotonação do grupo N–H do sistema heterocíclico, promovendo redistribuição da carga negativa entre os nitrogênios quinoxalínico e pirrólico, conforme ilustrado na **Figura 29**.

**Figura 29** - Estruturas de ressonância após desprotonação de BTQX, BOQX e BDQX



**Fonte:** Elaborado pelo autor, 2026.

Estudos envolvendo sistemas heteroaromáticos desprotonados demonstram que a formação de espécies aniônicas pode promover reorganizações eletrônicas localizadas sem alterações significativas do sistema  $\pi$ -conjugado (Vasilev et al., 2022). Além disso, a redistribuição localizada da carga negativa promovida pela desprotonação pode gerar pequenas perturbações eletrônicas no estado excitado, as quais já foram associadas à supressão da fluorescência sem mudanças espectrais expressivas, em razão do favorecimento de vias de decaimento não radiativo (Suzuki et al., 2023). Dessa forma, conforme ilustrado na **Figura 29**, a redistribuição localizada da carga negativa entre os nitrogênios do núcleo heteroaromático após a desprotonação contribui para a redução da eficiência emissiva observada para os derivados em meio básico.

Ademais, o BDQX também apresentou supressão preferencial da banda localizada em aproximadamente 450 nm, indicando que as diferentes bandas emissivas do sistema

também apresentam sensibilidades distintas frente à desprotonação. Assim como discutido em meio ácido, esse comportamento sugere que as emissões observadas podem estar associadas a diferentes estados ou processos emissivos, os quais respondem de maneira distinta às perturbações eletrônicas promovidas pela redistribuição da carga negativa no sistema.

Experimentalmente, um aspecto observado para os três compostos durante os estudos em meio básico foi a ocorrência de mudanças instantâneas de coloração e supressão temporária da fluorescência após determinadas adições de base. Após agitação e repouso do sistema por determinados períodos, observava-se recuperação parcial gradual da coloração e da emissão. Esse comportamento sugere a existência de um equilíbrio dinâmico entre espécies protonadas e desprotonadas em solução, particularmente em faixas intermediárias de basicidade. Tal ocorrência pode ser observada nas imagens do BOQX sob radiação UV (**Fig. 28e**), nas quais são visualizadas duas fases distintas mesmo após repouso e sucessivas agitações do sistema. Em valores de pH mais elevados, esse equilíbrio aparentemente se desloca em direção às espécies desprotonadas, dificultando o restabelecimento das características emissivas iniciais.

Por fim, em concordância com os resultados espectroscópicos, as imagens obtidas sob radiação UV evidenciam, para BTQX e BOQX (**Fig. 28d e 28e**), diminuição gradual da fluorescência com o aumento da basicidade. Para o BTQX, embora seja observada aparente alteração de coloração nas imagens, esse efeito está associado à lanterna UV utilizada durante a aquisição das fotografias, não correspondendo a mudanças espectrais significativas do sistema. Já para o BDQX (**Fig. 28f**), observa-se não apenas supressão parcial da emissão, mas também alteração gradual da coloração para tons mais verdes, comportamento coerente com a atenuação preferencial da banda localizada em aproximadamente 450 nm.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foi apresentada a síntese, caracterização estrutural e estudo das propriedades fotofísicas dos derivados quinoxalínicos BTQX, BOQX e BDQX. A metodologia sintética empregada, baseada em rotas adaptadas da literatura, permitiu a obtenção dos compostos de forma satisfatória, destacando-se o BTQX, obtido com 77% de rendimento. A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia no infravermelho (IV), RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para os compostos BTQX e BOQX, além de espectrometria de massas para o derivado BDQX, permitindo confirmar as estruturas propostas para os derivados sintetizados. Em especial, a análise por espectrometria de massas confirmou a obtenção do derivado BDQX com confiabilidade superior a 99%.

A investigação das propriedades fotofísicas em solução revelou que a natureza do heteroátomo (S, O ou N) exerce influência determinante nos perfis de absorção e emissão. O BTQX apresentou bandas de absorção mais deslocadas para o vermelho devido à maior polarizabilidade do átomo de enxofre, enquanto o BOQX exibiu transições mais energéticas em função da eletronegatividade do oxigênio. O BDQX demonstrou ser o derivado de maior intensidade emissiva em diversos solventes, destacando-se entre os sistemas estudados. O comportamento solvatocrômico observado para os três derivados corroborou a presença de processos de transferência intramolecular de carga (ICT), evidenciados pela sensibilidade dos espectros às características do meio solvente.

Adicionalmente, os rendimentos quânticos de fluorescência evidenciaram diferenças significativas entre os derivados, destacando-se o BOQX, que apresentou os maiores valores de  $\Phi_F$  em solução, atingindo 0,86 em diclorometano. Além disso, para todos os derivados, observou-se redução da eficiência emissiva em metanol, solvente prótico, evidenciando a influência das interações soluto-solvente sobre os processos de desativação do estado excitado.

Os estudos em meio aquoso evidenciaram que os compostos sofrem o fenômeno de supressão da emissão causada por agregação (ACQ), resultante de interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  que favorecem decaimentos não radiativos. No estado sólido, essa tendência foi confirmada pelos baixos rendimentos quânticos observados nas amostras depositadas sobre quartzo ( $\sim 0,01$ ). Entretanto, a dispersão em matrizes de Zeonex® promoveu um aumento expressivo da eficiência emissiva, resultando em rendimentos quânticos entre 0,405 e 0,495, atribuídos à restrição dos movimentos intramoleculares e à redução dos processos de agregação.

Por fim, os derivados demonstraram sensibilidade a variações de pH, caracterizando comportamentos acidocrômicos. Enquanto BTQX e BOQX sofreram supressão de fluorescência em meios extremos, o BDQX apresentou uma resposta espectral mais complexa, evidenciada pela supressão preferencial da banda emissiva localizada em aproximadamente 450 nm. Esse comportamento sugere que as diferentes bandas observadas possuem sensibilidades distintas frente tanto à protonação quanto à desprotonação do sistema. Além disso, as alterações espectrais foram acompanhadas por mudanças visíveis de coloração, reforçando o potencial desse derivado para futuras aplicações em sensoriamento luminescente.

Em suma, os resultados obtidos preenchem uma lacuna importante na literatura em termos de desenvolvimento de plataformas fluorescentes. Os derivados BTQX, BOQX e BDQX se mostram promissores, cuja resposta óptica pode ser modulada por alterações estruturais no núcleo heterocíclico. A presença de bandas de absorção e emissão em regiões relevantes do espectro, associada à sensibilidade das propriedades fotofísicas ao ambiente molecular, reforça o potencial desses compostos para o desenvolvimento de materiais funcionais. Dessa forma, esses sistemas  $\pi$ -conjugados representam candidatos relevantes para o desenvolvimento futuro de materiais luminescentes com aplicações em optoeletrônica e sensoriamento químico.

## 7 REFERÊNCIAS

ABID, Zeeshan et al. Quinoxaline derivatives as attractive electron-transporting materials. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, v. 19, n. 1, p. 1694-1712, 2023. <https://doi.org/10.3762/bjoc.19.124>

ACHELLE, Sylvain et al. Donor–linker–acceptor (D– $\pi$ –A) diazine chromophores with extended  $\pi$ -conjugated cores: synthesis, photophysical and second order nonlinear optical properties. *RSC Advances*, v. 5, n. 49, p. 39218-39227, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA05736A>

ACHELLE, Sylvain et al. Synthesis and photophysical investigation of a series of push–pull arylvinyl-diazine chromophores. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 77, n. 8, p. 4087-4096, 2012. <https://doi.org/10.1021/jo3004919>

AGARWAL, Nand L. et al. A Convenient and Single-Step Synthesis of Substituted 12H-Quinoxalino-[2, 3-b][1, 4] benzothiazines and-benzoxazines. *Liebigs Annalen der Chemie*, v. 1987, n. 11, p. 921-925, 1987. <https://doi.org/10.1002/jlac.198719870849>

ALSWAH, Mohamed; GHIATY, Adel; EL-MORSY, Ahmed; EL-GAMAL, Kamal. Synthesis and Biological Evaluation of Some [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline Derivatives as Novel Anticonvulsant Agents. *ISRN Organic Chemistry*, v. 2013, art. 587054, p. 1-7, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/587054>

ARANDA, Ana I. et al. Vinyl-diazine triphenylamines and their N-methylated derivatives: synthesis, photophysical properties and application for staining DNA. *Dyes and Pigments*, v. 95, n. 2, p. 400-407, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.04.009>

ARAÚJO, J. et al. Functionalization of gold nanoparticles with two aminoalcohol-based quinoxaline derivatives for targeting phosphoinositide 3-kinases (PI3K $\alpha$ ). *New Journal of Chemistry*, v. 43, n. 4, p. 1803–1811, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8NJ04314K>

ARSHAD, Farwa; SK, Md Palashuddin. Aggregation-induced red shift in N, S-doped chiral carbon dot emissions for moisture sensing. *New Journal of Chemistry*, v. 43, n. 33, p. 13240-13248, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9NJ03009C>

ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Physical Chemistry*. 10. ed. Oxford: Oxford University Press, 2014.

BAMFIELD, P. *Chromic Phenomena: The Technological Applications of Colour Chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001.

BAMFIELD, Peter; HUTCHINGS, Michael. *Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2018.

CAMPBELL, Albert D. et al. Solvatochromic and aggregation-induced emission active nitrophenyl-substituted pyrrolidinone-fused-1, 2-azaborine with a pre-twisted molecular geometry. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 11, n. 40, p. 13740-13751, 2023. <https://doi.org/10.1039/D3TC03278G>

CHANDLER, David. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature*, v. 437, n. 7059, p. 640-647, 2005. <https://doi.org/10.1038/nature04162>

COSTA, E. P. Síntese multicomponente de 3-estiril-1H-quinoxalina-2-onas em meio aquoso. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

DOS SANTOS, A. P.; SILVA, J. K. da; NERI, J. M.; NEVES, A. C.; LIMA, D. F. de; MENEZES, F. G. Nucleophilicity of cysteine and related biothiols and the development of fluorogenic probes and other applications. *Organic & Biomolecular Chemistry*, v. 18, n. 46, p. 9398–9427, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0OB01754J>

ESSID, Manel; MUGHAL, Ehsan Ullah. Push–pull heterocycles and beyond: recent developments in absorption, emission, and ICT properties. *RSC Advances*, v. 15, n. 45, p. 37609-37644, 2025. <https://doi.org/10.1039/d5ra06623a>

FERY-FORGUES, S.; LAVABRE, D. Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products. *Journal of Chemical Education*, v. 76, n. 9, p. 1260 - 1264, 1999. <https://doi.org/10.1021/ed076p1260>

FERY-FORGUES, S.; VANUCCI-BACQUÉ, C. Recent Trends in the Design, Synthesis, Spectroscopic Behavior, and Applications of Benzazole-Based Molecules with Solid-State Luminescence Enhancement Properties. *Topics in Current Chemistry*, v. 379, n. 32, 2021. <https://doi.org/10.1007/s41061-021-00344-8>

GALAS, L. et al. “Probe, Sample, and Instrument (PSI)”: The Hat-Trick for Fluorescence Live Cell Imaging. *Chemosensors*, v. 6, n. 3, art. 40, 2018. <https://doi.org/10.3390/chemosensors6030040>

GEETHANJALI, H. S.; MELAVANKI, R. M.; NAGARAJA, D. Estimation of fluorescence Quantum yield of a biologically active boronic acid-Analysis of Specific interactions with alcohols and non-alcohols. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 10, p. 21183-21188, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.517>

HASSAN, A. et al. Effect of heteroatoms on structural, electronic and spectroscopic properties of polyfuran, polythiophene and polypyrrole: A hybrid DFT approach. *Journal of Molecular Structure*, v. 1274, p. 134484, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134484>

HORNUM, M. et al. Substituted 9-diethylaminobenzo [a] phenoxazin-5-ones (Nile Red Analogues): Synthesis and photophysical properties. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 86, n. 2, p. 1471-1488, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c02346>.

HU, Weiye; ZHANG, Songlin. Method for the synthesis of phenothiazines via a domino iron-catalyzed C–S/C–N cross-coupling reaction. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 80, n. 12, p. 6128-6132, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00568>

ITO, Shunichiro; GON, Masayuki; TANAKA, Kazuo. Effects of Heavy p-Block Elements on Photophysical Properties of  $\pi$ -Conjugated Complexes and Organoelement Compounds.

European Journal of Inorganic Chemistry, v. 27, n. 21, p. e202400180, 2024.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.202400180>.

JANG, C. K.; JAUNG, J. Y. The synthesis and optical properties of fluorescent quinoxalines and of electrospun fibers containing fluorescent quinoxaline. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 11, n. 1, p. 494 - 498, 2011. <https://doi.org/10.1166/JNN.2011.3245>

JIANG, Wenlin et al. Design of Intrinsically Stable Hole-Selective Self-Assembled Monolayers by Introducing Fused-Ring Intramolecular Donor–Acceptor Interactions. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 64, n. 28, p. e202507273, 2025. <https://doi.org/10.1002/anie.202507273>

KAYOGOLO, Chrisant William et al. The potential of quinoxaline derivatives as Chemosensors: A review. *Inorganica Chimica Acta*, v. 575, p. 122421, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2024.122421>

KRAWCZYK, P.; JĘDRZEJEWSKA, B. Both Benzannulation and Heteroatom-Controlled Photophysical Properties in Donor– $\pi$ –Acceptor Ionic Dyes: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Materials*, v. 18, n. 20, art. 4676, 2025. <https://doi.org/10.3390/ma18204676>

KRYSTKOWIAK, E.; DOBEK, K.; MACIEJEWSKI, A. An intermolecular hydrogen-bonding effect on spectral and photophysical properties of 6-aminocoumarin in protic solvents. *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 12, p. 446 – 455, 2013. <https://doi.org/10.1039/C2PP25288K>

LAKOWICZ, Joseph R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3. ed. New York: Springer, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>

LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 7. ed. Boston: Pearson, 2014.

LI, B.; ALI, A. I. M.; GE, H. Recent Advances in Using Transition-Metal-Catalyzed C–H Functionalization to Build Fluorescent Materials. *Chem*, v. 6, n. 10, p. 2591 – 2657, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.08.017>

LIAO, Q.; LI, Q.; LI, Z. The Expansion of AIE Thought. Handbook of Aggregation-Induced Emission. Wiley. p. 99 - 151, 2022. <https://doi.org/10.1002/9781119643098.ch4>

MA, T.; DONG, J.; YANG, D.-T. Heteroatom-boron-heteroatom-doped  $\pi$ -conjugated systems: structures, synthesis and photofunctional properties. Chemical Communications, v. 59, n. 92, p. 13679 – 13689, 2023. <https://doi.org/10.1039/d3cc04302a>

MAIYA, Sowmya. et al. Organic fluorescent compounds: A review of synthetic strategies and emerging applications. Discover Applied Sciences, v. 7, n. 1322, 2025. <https://doi.org/10.1007/s42452-025-07846-w>

MANCINI, L. et al. A New Biphenol-bis(polyazacyclophane) Receptor with Unusual Photophysical Properties Towards  $\text{Zn}^{2+}$ . ChemPlusChem, v. 90, n. 1, 2024. <https://doi.org/10.1002/cplu.202400342>

MARCH, Jerry. Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure. New York: Wiley, 1985.

MARTINS, Jessica B. et al. Electron delocalisation in conjugated sulfur heterocycles probed by resonant Auger spectroscopy. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 24, n. 14, p. 8477–8487, 2022. <https://doi.org/10.1039/d1cp05910f>

MATHEW, M.; PUCHTA, R.; THOMAS, R. Protonation-Induced Planarization and Aromaticity Enhancement in Diazahelicenes: A Route to Stronger Bases. The Journal of Physical Chemistry A, v. 130, n. 2, p. 423 – 432, 2026. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5c06393>

MEHTA, H. K.; PATHAN, S. K.; TRIVEDI, S. M. A mini-review on emerging trends in the design and synthesis of heterocyclic compounds for organic electronics applications. Russian Journal of Organic Chemistry, v. 59, n. Suppl 1, p. S123-S129, 2023. <https://doi.org/10.1134/S10704280231301434>

MEI, J.; LEUNG, N. L. C.; KWOK, R. T. K.; LAM, J. W. Y.; TANG, B. Z. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chemical Reviews*, v. 115, n. 21, p. 11718 – 11940, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00263>

MIURA, Y.; YOSHIOKA, N. 5,12-Diacetyl-5,12-dihydroquinoxalino[2,3-b]quinoxalines: Solid-State Fluorescence, AIE Properties, and Orbital Switching by Substituent Effect. *Chemistry – An Asian Journal*, v. 13, n. 13, p. 1683 – 1687, 2018. <https://doi.org/10.1002/asia.201800502>

MOSHKINA, Tatyana N. et al. New 2, 3-Bis (5-arylthiophen-2-yl) quinoxaline derivatives: Synthesis and photophysical properties. *Asian Journal of Organic Chemistry*, v. 7, n. 6, p. 1080-1084, 2018. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201800217>

MYŚLIWA-KURDZIEL, B.; SOLYMOSI, K.; KRUK, J.; BÖDDI, B.; STRZAŁKA, K. Solvent effects on fluorescence properties of protochlorophyll and its derivatives with various porphyrin side chains. *European Biophysics Journal*, v. 37, p. 1185–1193, 2008. <https://doi.org/10.1007/s00249-008-0288-x>

NARAYAN, L. et al. Quinoxaline-linked N-acyl hydrazine: a “turn-off” fluorescent probe for the selective recognition of Fe<sup>3+</sup> in real water samples. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 457, p. 115857, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115857>

NARAYAN, L. et al. Quinoxaline-derived “turn-off” fluorescent sensor for the selective detection of Fe<sup>3+</sup>: synthesis, spectroscopic analysis, BSA binding and computational studies. *Journal of Molecular Structure*, v. 1293, p. 136223, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136223>

NARAYAN, L. et al. Quinoxaline appended 1, 2, 3-triazole: A “turn off” fluorescent probe for selective Fe<sup>3+</sup> ion recognition. *Microchemical Journal*, v. 218, p. 115247, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.115247>

NERI, J. M. Derivados quinoxalínicos substituídos por aminoalcoóis com potencial atividade anticâncer e capacidade de estabilização de nanopartículas de prata. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

NERI, J. M. et al. Anticancer, anti-inflammatory and analgesic activities of aminoalcohol-based quinoxaline small molecules. *Acta Cirúrgica Brasileira*, v. 39, e395124, 2024. <https://doi.org/10.1590/acb395124>

PAVIA, Donald L. et al. Introdução à espectroscopia: Tradução da 4ª edição norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PICCHI, A. et al. Effect of Polymer Composition on the Optical Properties of a New Aggregation-Induced Emission Fluorophore: A Combined Experimental and Computational Approach. *Polymers*, v. 15, n. 17, art. 3530, 2023. <https://doi.org/10.3390/polym15173530>

POSPISIL, P. et al. Solvent-dependent excited-state evolution of prodan dyes. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 125, n. 51, p. 13858-13867, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09030>

REICHARDT, C.; WELTON, T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 4. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

SADDIK, Abdelreheem A. et al. Solvatochromism of new tetraphenylethene luminogens: integration of aggregation-induced emission and conjugation-induced rigidity for emitting strongly in both solid and solution state. *RSC Advances*, v. 14, n. 9, p. 6072-6084, 2024. <https://doi.org/10.1039/D4RA00719K>

SÁNCHEZ-RUIZ, A. et al. Aggregation-Induced Emission Properties in Fully  $\pi$ -Conjugated Polymers, Dendrimers, and Oligomers. *Polymers*, v. 13, n. 2, p. 213, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13020213>

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Principles of Instrumental Analysis. 7. ed. Boston, MA: Cengage Learning, 2017.

SILVA, L. C. Development of chemosensors for ions based on quinoxaline and quercetin derivatives. 2020. Tese (Doutorado em Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

SUZUKI, S. et al. Theoretical study on counter anion- and solvent-dependent fluorescence quenching mechanism of 2-phenylbenzo[b]phospholium salts. Journal of Molecular Liquids, v. 382, art. 121934, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121934>

VALEUR, Bernard; BERBERAN-SANTOS, Mário Nuno. Molecular fluorescence: principles and applications. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.

VALEUR, Bernard. Molecular Fluorescence. Digital Encyclopedia of Applied Physics, Wiley. p. 477–531, 2009. <https://doi.org/10.1002/3527600434.eap684>

VASILEV, K. et al. Internal Stark effect of single-molecule fluorescence. Nature Communications, v. 13, art. 677, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28241-8>

VEDIN, N. P. et al. Toward a Systematics for the Lowest Excited States of Heteroaromatics Enabled via Cyclic  $\pi$ -Conjugated Carbenes and Heteroelement Analogues. The Journal of Organic Chemistry, v. 90, n. 28, 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5c00578>

VERBITSKIY, E. V. et al. Push–Pull Derivatives Based on 2,4-Biphenylene Linker with Quinoxaline, [1,2,5]Oxadiazolo[3,4-B]Pyrazine and [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-B]Pyrazine Electron Withdrawing Parts. Molecules, v. 27, n. 13, art. 4250, 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27134250>

WANG, C. et al. Twisted intramolecular charge transfer (TICT) and twists beyond TICT: from mechanisms to rational designs of bright and sensitive fluorophores. Chemical Society Reviews, v. 50, n. 22, p. 12656 – 12678, 2021. <https://doi.org/10.1039/d1cs00239b>

WETZLER, Diana E. et al. Dynamic solvatochromism in solvent mixtures. *Pure and Applied Chemistry*, v. 73, n. 3, p. 405-409, 2001. <https://doi.org/10.1351/pac200173030405>

WOLF, D. E. Fundamentals of Fluorescence and Fluorescence Microscopy. In: *Methods in Cell Biology*. Amsterdam: Elsevier, v. 144, p. 69–97, 2013. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407761-4.00004-x>

YADAV, Indresh Singh; MISRA, Rajneesh.  $\beta$ -Pyrrole functionalized push-pull BODIPYs: Synthesis, photophysical, electrochemical, thermal and computational studies. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, v. 27, n. 06, p. 887-895, 2023. <https://doi.org/10.1142/S1088424623501018>

YADAV, Indresh Singh; MISRA, Rajneesh. Phenothiazine and phenothiazine-5, 5-dioxide-based push-pull derivatives: synthesis, photophysical, electrochemical and computational studies. *New Journal of Chemistry*, v. 46, n. 33, p. 15999-16006, 2022. <https://doi.org/10.1039/D2NJ03089F>

YE, S.; BAO, Y. Recent Advances in Fluorescent Polymers with Color-Tunable Aggregate Emission. *Chemistry of Materials*, v. 36, n. 12, p. 5878–5896, 2024. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c02714>

ZAJONC, S.; DUCCI, M. Stokes-Shift mit dem Zauber-Stift ... und der Lösungsmiteleinfluss auf die Fluoreszenz. *CHEMKON*, v. 20, n. 1, p. 9 – 13, 2013. <https://doi.org/10.1002/ckon.201210188>

ZAKERHAMIDI, M. S.; SORKHABI, Sh Golghasemi. Solvent effects on the molecular resonance structures and photo-physical properties of a group of oxazine dyes. *Journal of Luminescence*, v. 157, p. 220-228, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.062>

ZHANG, Xueheng; ZHANG, Haijian; FU, Wengang; CHI, Pengli; SHEN, Qing; SUN, Baolin. Preparation of novel OLED electron transport material containing quinoxaline derivative. CN108250213 A, China, 6 jul. 2018. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/CN108250213A>