

Marcelo Cosme Vasconcelos Silva¹(PG), Simon J. Garden^{1*}(PQ).

*e-mail: garden@iq.ufrj.br

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRJ, Ilha do Fundão, RJ, CEP 21941-909

Palavras Chave: Pireno, Quinoxalina, luminescência

Introdução

Pireno é um composto poliaromático (PAH) com notáveis propriedades fotofísicas como estado excitado de longo tempo de vida, alto rendimento quântico, e formação de excímeros.¹ Quinoxalinas são exploradas por sua capacidade de transferência de carga, sendo utilizada em sistemas doador-aceptor.² O objetivo deste trabalho foi comparar o efeito do grupo pirenila nas propriedades fotofísicas de derivados de quinoxalinas.

Resultados e Discussão

A síntese dos compostos de interesse é descrita na figura 1.

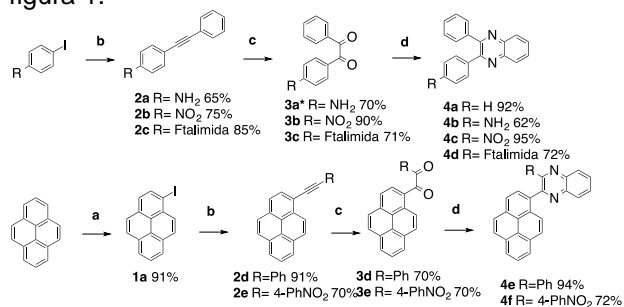


Figura 1. a) KI/KIO₃, AcOH t.a.; b) Pd(PPh₃)Cl₂, CuI, NEt₃, THF; c) KMnO₄, NaHCO₃, TBAB, DCM, H₂O; d) o-fenilendiamina, ácido acético, etanol.

Propriedades fotofísicas dos compostos são detalhados nas tabelas 1 e 2.

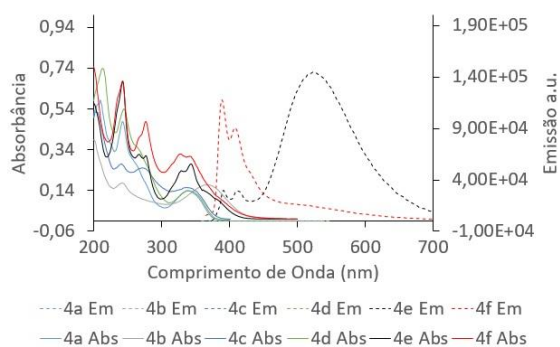


Figura 2. Espectro de absorção e emissão em acetoneitrila (ACN) dos compostos 4a-f.

Apenas quinoxalinas **4e** e **4f** mostraram ser luminescentes (Fig. 2) devido à presença do grupo pirenil. Notavelmente, **4e** mostra fluorescência dual (emissão via estados LE e ICT, Figs. 2 e 3).³

Tabela 1. Valores de λ_{\max} e $\text{Log}_{10}\epsilon$ para 4a-f (ACN).

	4a	4b	4c	4d	4e	4f
nm	334	368	338	339	344	340
(Log ₁₀ ϵ)	(4,10)	(4,25)	(4,16)	(4,11)	(4,42)	(4,41)

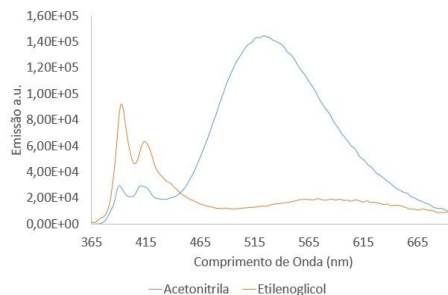


Figura 3. Espectros de fluorescência **4e** em ACN e etilenoglicol.

Tabela 2. Propriedades emissivas dos compostos **4e-f** em ACN.

	Em λ_{\max}	Φ_f^a	τ_s (ns)
4e	530	0,15	1,37
4f	409, 389	0,09	0,36

a: Determinado com o padrão de sulfato de quinina.

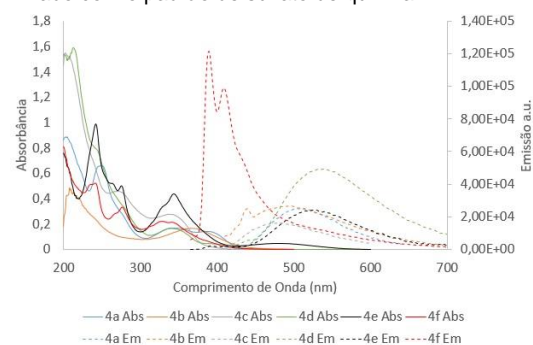


Figura 4. Espectros de absorção e de emissão de **4a-4f** na presença de F₃CCO₂H em ACN.

A presença de F₃CCO₂H resultou no surgimento de fluorescência nos compostos **4a-d**, enquanto o composto **4e** sofreu supressão da fluorescência. Por outro lado, **4f** sofreu mínima alteração com a adição de ácido.

Conclusões

Apenas os derivados **4e** e **4f** são fluorescentes na ausência de ácido e **4e** mostra emissão de dois estados diferentes. A adição de ácido resultou no deslocamento batocrômico dos espectros de absorção (com a exceção de **4f**) e o surgimento da fluorescência das quinoxalinas **4a-d** e a supressão da emissão LE do derivado **4e**.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPERJ pelo financiamento.

1. Figueira-Duarte, T.M.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260.
2. Cvejn, D. *et al. Dyes & Pigments* **2016**, *124*, 101.
3. Costa, R. L.; *et al. Quim. Nova* **2016**, *39*, 310.