

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.

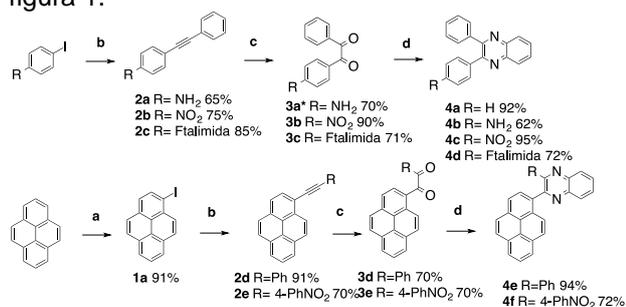


Figura 1. a) KI/KIO₃, AcOH t.a.; b) Pd(PPh₃)Cl₂, CuI, NEt₃, THF; c) KMnO₄, NaHCO₃, TBAB, DCM, H₂O; d) o-fenilendiamina, ácido acético, etanol.

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

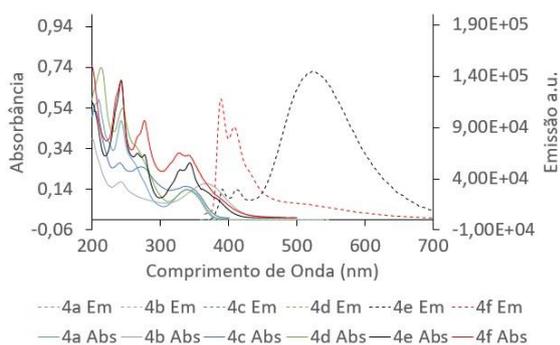


Figura 2. Espectro de absorção e emissão em acetoneitrila (ACN) dos compostos 4a-f.

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 Log₁₀ ϵ 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.

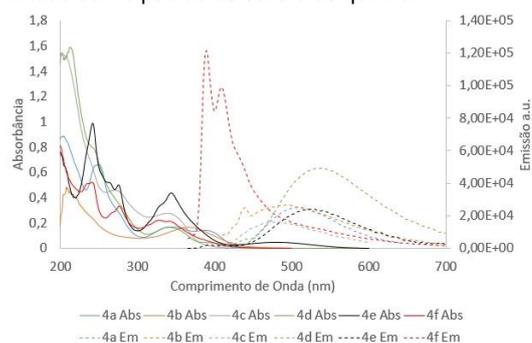


Figura 4. Espectros de absorção e de emissão de 4a-4f na presença de F₃CCO₂H em ACN.

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.