

Materiais funcionais derivados da 2,3-dicianopirazina: Síntese e propriedades ópticas e térmicas em estado sólido

Eduard Westphal (IC),^a Rodrigo Cristiano (PG),^a Ivan H. Bechtold (PQ),^b Adailton J. Bortoluzzi (PQ)^a e Hugo Gallardo (PQ)^{a*} hugo@qmc.ufsc.br

Departamento de ^aQuímica, ^bFísica, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC.

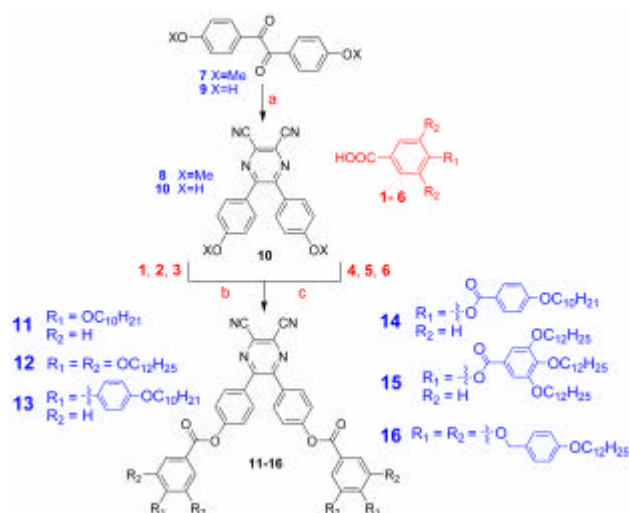
Palavras Chave: materiais luminescentes, pirazina, raio-X.

Introdução

Materiais orgânicos que exibem interessantes propriedades ópticas, elétricas e/ou magnéticas em fase sólida têm sido largamente usados em um crescente número de aplicações práticas¹: como emissores em OLEDs, tintura à laser, fotocondutores, *optical switches*, e dispositivos de armazenamento de dados ópticos. Derivados da dicianopirazina é uma importante classe de materiais funcionais que apresentam fluorescência e afinidade eletrônica, tendo uso em corantes funcionais, óptica não linear, etc². Esse trabalho apresenta a síntese e caracterização óptica e térmica de materiais moleculares luminescentes contendo a unidade 2,3-dicianopirazina **11-16**.

Resultados e Discussão

A síntese das moléculas-alvo **11-16** foi realizada conforme esquema 1.



Reagentes: a) diaminomaleonitrila, TsOH_{cat.}, MeOH; b) i. respectivo ácido (**1-3**), SOCl₂, CH₂Cl₂, ii. **10**, CH₂Cl₂/TEA. c) ácido (**4-6**), DCC, DMAP_{cat.}, CH₂Cl₂.

Esquema 1. Rota sintética para as moléculas-alvo **11-16**.

As moléculas-alvo foram obtidas pela esterificação do difenol **10** com ácidos carboxílicos aromáticos (**1-6**): via cloreto de ácido para **1-3**; e via DCC e DMAP para ácidos **4-6** susceptíveis à clivagem por SOCl₂. Todos

os compostos foram identificados por RMN de ¹H e ¹³C e análise elementar, incluindo difração de raios-X do intermediário **8** (Figura 1).

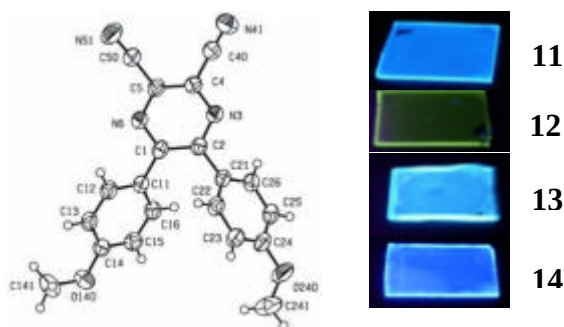


Figura 1. Estrutura de raio-X do intermediário **8** (esq.); e fluorescência dos filmes (**11-14**) (direita).

Todos os compostos exibem fluorescência azul em CHCl₃ (λ_{max} 440-460nm), rendimento quântico (Φ_F 0.003 e 0.1) e deslocamentos de Stokes por volta de 90nm. No estado sólido, *band gap* óptico (E_g) de 3,14 a 3,32eV. Filmes finos dos compostos **11**, **13** e **14** exibem fluorescência azul (λ_{max} 430-456nm), e **12**, **15** e **16** fluorescência verde (λ_{max} 488-512nm) (Figura 1, à direita). A análise das propriedades térmicas foi realizada por MOLP (microscopia óptica de luz polarizada), DSC e TGA. **11-16** mostram boa estabilidade térmica, e permanecem em um estado vítreo amorfo após fundirem. Consequentemente, filmes transparentes foram facilmente obtidos por *spin-coating* e caracterizados por AFM (microscopia de força atômica).

Conclusões

Compostos **11-16** foram sintetizados e caracterizados. Propriedades ópticas e térmicas foram avaliadas. Exibiram fluorescência no estado sólido em larga faixa do espectro (430 a 512nm). Apresentaram boa estabilidade térmica, formando facilmente filme (após fusão e também por *spin-coating*). Filmes foram estudados por AFM.

Agradecimentos

UFSC, CNPq, MERCK, FAPESC

¹ Yao, Y.-S.; Xiao, J.; Wang, X.-S.; Deng, Z.-B.; Zhang, B.-W. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 709 – 718.

² Jaung, J.Y.; Lee, B.H. *Dyes and Pigments*, **2003**, 59, 135 – 142.