

Síntese, Caracterização e Estudo Fotoquímico de Derivados de pireno: Influência do Grupamento *terc-butila*.

Paola Ervatti Gama¹ (PG) *, Simon J. Garden¹ (PQ) e Rodrigo J. Corrêa¹ (PQ)

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

* paolagama@hotmail.com

Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

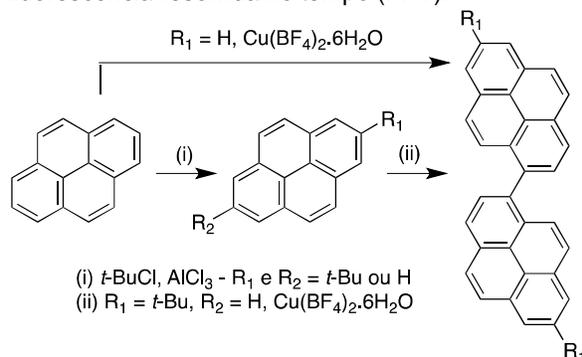
Palavras Chave: *dipireno, pireno alquilado, fotoquímica, fotofísica, fluorescência resolvida em tempo.*

Introdução

O pireno é um poliaromático que tem sido extensivamente utilizado como um probe molecular devido as suas propriedades fluorescentes. Recentemente, derivados de pireno têm sido utilizados na fabricação de materiais optoeletrônicos como OLEDs, *Organic Light Emitting Device*, e OPV, *organic photovoltaic cells*, entre outros devices.ⁱ O uso direto de pireno é limitado devido a formação de agregados tipo pi-pi/excimeros em soluções concentradas (na faixa de 10^{-3} / 10^{-4} M) e a baixa solubilidade nos solventes orgânicos tradicionais. Porém, a síntese planejada de novos derivados de pireno pode resultar no controle das propriedades emissoras e o efeito de estrutura sobre estas propriedades.ⁱⁱ Neste trabalho avaliamos as propriedades fotoquímicas e fotofísicas de derivados de pireno possuindo o grupamento *ter-butila*.

Resultados e Discussão

Os derivados alquilados e os respectivos dímeros foram preparados via uma reação de Friedel Craftsⁱⁱⁱ e dimerizados na presença de oxidante,^{iv} esquema 1. Os compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e cromatográficas (IV, RMN de ¹H, ¹³C e CG:MS). As propriedades fotoquímicas dos compostos foram avaliadas quanto à absorção no UV-Visível, fluorescência do estado estacionário, e fluorescência resolvida no tempo (FRT).



Esquema 1: Preparação dos derivados de pireno.

Os espectros de absorção e emissão dos compostos se encontram na tabela 1. Devido o caráter doador do grupamento alquila observa-se o deslocamento batocrômico, e supressão dos

excimeros em concentrações maiores para os derivados alquilados, 10^{-3} M, do que no caso de pireno, 10^{-4} M. Já para os compostos dimerizados não foi observada a formação de excimeros.

Tabela 1. Absorção e emissão (nm).

Composto	Absorção	Emissão monômero	Emissão Excímero
Pireno	320, 336	374, 379, 384, 392	467
2- <i>t</i> -Butilpireno	320, 337	375, 386, 393	468
2,7-Di- <i>t</i> -butilpireno	323, 339	377, 388, 395	469
Di-pireno	328, 347	432, 458	-
Di-(2- <i>t</i> -butilpireno)	330, 348	433, 459	-

Os tempos de decaimento, τ , tabela 2, demonstram que os compostos alquilados apresentam tempos menores em comparação com pireno, devido à desativação do estado excitado por rotação do substituinte. Os dipirenos apresentaram k_{fluor} da ordem de 10^9 s^{-1} .

Tabela 2: Tempos de Decaimento τ (ns) em soluções degasadas.

Composto, 10^{-6} M	τ (ns)	τ (ns) ^c excímero
Pireno	300, ^a 148 ^b	49 ^{b, c}
2- <i>t</i> -Butilpireno	118 ^b	80
2,7-Di- <i>t</i> -butilpireno	111 ^b	83
Di-pireno	2,36 ^b	Não observada
Di-(2- <i>t</i> -butilpireno)	2,31 ^b	Não observada

a - Em Tolueno, b- Em diclorometano, c- Conc. = 10^{-2} M

Conclusões

O grupamento *t*-butila favorece o deslocamento batocrômico na absorvância e da emissão, e dificulta a formação de excimeros em soluções concentradas. Para os dipirenos não há formação de excimeros. Os valores de τ dos compostos alquilados são menores do que o pireno, e os dipirenos apresentam τ curtos.

Agradecimentos

A Capes, CNPq e FAPERJ.

ⁱ Figueira-Duarte, T. M.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260.

ⁱⁱ Yang, C.; Guo, T.; Sun, L.; *J. Lumin.*, **2007**, *124*, 93.

ⁱⁱⁱ Miura, Y.; Eiji, Y.; Tanaka, A.; Yamauchi, J.; *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 3294.

^{iv} Nefedov, V.A.; *Russ. J. Org. Chem.*, **2007**, *43*, 1163.