

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS ARILOXI-BTD LUMINESCENTES

Aluno: Felipe Miranda Valente

Orientador: Jones Limberger

Introdução

O núcleo heterocíclico 2,1,3-benzotiadizola (BTD) é amplamente utilizado em química orgânica graças as suas propriedades que permitem sua utilização desde áreas biológicas (fungicidas, crescimento de plantas, etc) até a produção de compostos luminescentes.

O uso da BTD voltado para a finalidade da luminescência se dá pelo fato de que os seus compostos derivados normalmente possuem uma separação definida entre sua porção doadora e sua porção aceptora gerando uma eficiência na transferência de carga intramolecular no estado excitado. A estabilização desse estado faz com que muitos derivados conjugados do núcleo BTD apresentem luminescência¹. Uma forma fácil de funcionalizar o núcleo BTD e produzir compostos conjugados e luminescentes é através de reações de acoplamento carbono-carbono e carbono-heteroátomo no intermediário 4,7-dibromo-BTD² (**1**).

Os OLEDs (*organic light-emitting diodes*) são dispositivos capazes de transformar energia elétrica em luz. A grande maioria desses materiais produzidos faz uso, na camada emissora, de complexos de metais pesados como a platina ou irídio, que apresentam maior eficiência por poderem apresentar luminescência tanto a partir do seu estado triplete quanto do singlete. Logo, o desafio seria não utilizar esse tipo de material, por serem caros e poluentes, e substituí-los por materiais puramente orgânicos sem que haja uma perda na eficiência presente nos compostos que emitem apenas no estado de singlete³.

Objetivos

Sintetizar e caracterizar derivados de BTD aril-ariloxi substituídos luminescentes através de reações de acoplamento e caracterizá-los para futura aplicação na fabricação de OLEDs com camada emissora puramente orgânica.

Metodologia

Foram utilizadas reações de substituição nucleofílica aromática e acoplamento de Suzuki na obtenção dos compostos. As moléculas sintetizadas foram purificadas por cromatografia em coluna e, após isolamento, caracterizadas por GCMS, RMN de ¹H e ¹³C. Após a caracterização estrutural, foram realizados espectros de absorção e de emissão, para caracterizar a luminescência.

Resultados e Discussão

Uma rota de duas etapas foi utilizada para obtenção dos derivados de BTD luminescentes. Inicialmente, partindo do composto dibromo-BTD (**1**) foram testadas diversas condições para a síntese mais eficiente do intermediário arilóxi-BTD monobromado (**2**) (Figura 1). Utilizando-se K₂CO₃ como base e DMF como solvente, esse intermediário foi obtido com 35% de rendimento. Em seguida, utilizando a reação de acoplamento de Suzuki em (**2**) com os ácidos 4-metoxifenilborônico e 4-fluorfenilborônico, os derivados de BTD luminescentes **LaSOC84** e **LaSOC131** foram sintetizados com 70 e 77% de rendimento, respectivamente.

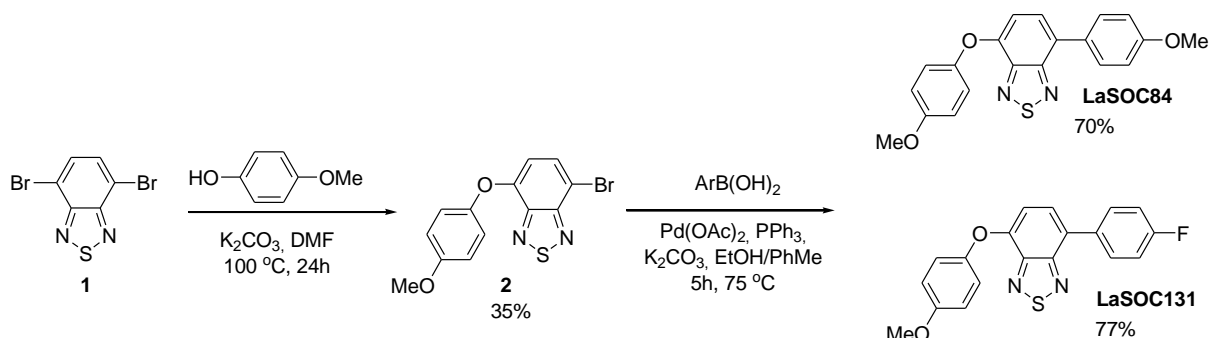


Figura 1: Estratégia sintética aplicada na obtenção e estrutura dos novos derivados de BTB aril-ariloxi substituídos.

Os espectros de absorção e emissão dos cromóforos **LaSOC84** e **LaSOC131** foram obtidos em diversos solventes. Em relação à absorção, foram determinados os máximos em 403 nm para **LaSOC84** e 390 nm para **LaSOC131** em ciclohexano, sendo que a polaridade do solvente não influenciou significativamente a intensidade nem o máximo de absorção. As absorvidades molares calculadas foram $\epsilon_{403} = 5760 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ e $\epsilon_{390} = 5190 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, respectivamente. No que diz respeito à emissão, ambos cromóforos apresentaram intensa emissão, com os valores de deslocamento de Stokes variando entre 103 e 106 nm para **LaSOC84** e entre 95 e 125 nm para **LaSOC131**, dependendo do solvente. Esses valores de $\Delta\lambda$ indicam a alta estabilidade do estado excitado dos dois cromóforos.

Conclusões

Em resumo, dois novos derivados de BTB altamente luminescentes foram sintetizados e caracterizados em uma rota de duas etapas. A completa caracterização fotofísica e eletroquímica dos compostos está sendo realizada atualmente. Uma vez terminados esses testes, a produção dos dispositivos OLEDs tendo **LaSOC84** e/ou **LaSOC131** como camadas emissoras será feita através de colaboração.

Referências

1. B.A.D. Neto, A.A.M. Lapis, E.N. da Silva Júnior, J. Dupont. *Eur. J. Org. Chem.* 2013, 228–255.
2. F. S. Mancilha, B. A. D. Neto, A. S. Lopes, P. F. Moreira Jr, F. H. Quina, R. S. Gonçalves, J. Dupont. *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 4924-4933.
3. Volz, D.; Wallesch, M.; Fléchon, C.; Danz, M.; Verma, A.; Navarro, J. M.; Zink, D. M.; Bräse, S.; Baumann, T. *Green Chem.* **2015**, 17, 1988–2011.