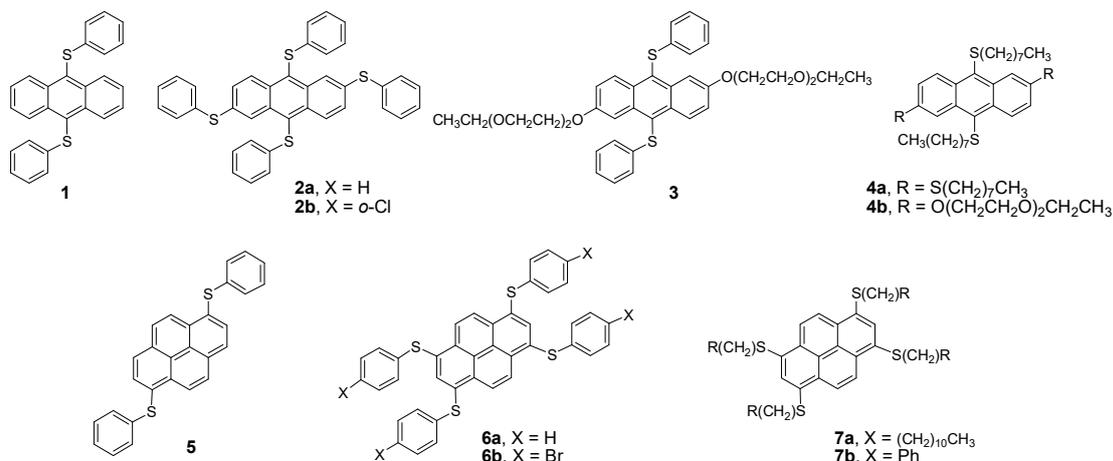


SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS EN SOLUCIÓN DE DERIVADOS DI Y TETRASULFURADOS DEL ANTRACENO Y DEL PIRENORosana S. Montani, Claudia M. Heggulustoy y Raúl O. GarayINQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Alem 1253, Bahía Blanca, 8000 Argentina, rgaray@criba.edu.ar**Introducción**

Dado que los sulfuros de arilo son elementos estructurales útiles en la composición de materiales orgánicos, estos compuestos han formado parte de una gran variedad de estructuras tales como polímeros conductores,[1] oligómeros,[2,3,4] dendrímeros[5] y cristales líquidos discóticos.[6] Las propiedades de interés de los arenos polisulfurados surgen de la interrelación entre el sistema pi y los átomos de azufre que originan cromóforos de carácter dual, esto es, pueden estabilizar tanto cargas negativas como positivas. En general, sus propiedades fotofísicas han recibido menor atención que las eléctricas. En este trabajo se han sintetizado una serie de compuestos di y tetrasulfurados del antraceno y del pireno. Estos compuestos se han caracterizado estructuralmente, térmicamente y fotofísicamente. Se realizó además el modelamiento molecular con el objeto de racionalizar los datos espectroscópicos experimentales y predecir tendencias de sus propiedades ópticas.

**Figura 1.** Derivados sulfurados estudiados**Metodología**

Los compuestos di y tetrasulfurados se obtuvieron por sustitución nucleofílica aromática con grupos tiolatos de los respectivos compuestos polibromados. [7] Los grupos tiolatos se generaron según dos métodos principales: a) se genera el tiolato en 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI) por reacción con la base fuerte etóxido de sodio formada previamente por reacción entre Na y EtOH, b) se agrega el tiol sobre una suspensión de NaH/DMI o DMF. La caracterización estructural se realizó mediante espectroscopía de ^1H rmn y ^{13}C rmn. Las propiedades térmicas se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía de luz polarizada (MLP). Los espectros de absorción y de emisión fueron medidos tanto en soluciones equilibradas en aire como en soluciones deaeradas con nitrógeno. Todos los cálculos se

realizaron empleando el programa ORCA[8] utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Las optimizaciones de las geometrías del estado fundamental se realizaron con el funcional B3LYP junto con el grupo de base triple zeta def2-TZVP(-f), la corrección COSMO de efectos del solvente y el término empírico de la energía de dispersión de Grimme (D3).[9] Las transiciones de absorción fueron calculados mediante la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT).

Resultados

Las propiedades se resumen en la Tabla 1. Los derivados alquílicos presentan menores valores en sus transiciones térmicas que los arílicos, pero ninguno mostró mesomorfismo. Todos son compuestos químicamente estables en fase condensada. Los derivados del pireno son estables en solución, sin embargo, los del antraceno se oxidan en las posiciones 9,10 en presencia de oxígeno y luz.

Tabla 1. Propiedades térmicas y fotofísicas

Cpd. ^a	Tm ^b			Abs.	Emision			
	CC	CE	SE	λ_{\max}^c	λ_{\max}^d	SS ^e	Φ_F^f	Φ_F^g
A	-	-	-	377	380	209	0.44	0.65
1	217	149	68	416	458	2204	0.02	0.02
2a	208	133	75	448	483	1568	0.24	0.26
2b	234	160	74	448	482	1538	0.30	0.63
3	72	42	30	440	480	1893	0.52	0.89
4a	86	67	19	447	482	1538	0.45	0.58
4b	-	-	-	433	473	-	0.70	0.98
P	-	-	-	336	373	2952	0.02	0.17
5	216	164	52	384	412	1769	0.16	0.31
6a	227	197	30	435	453	864	0.28	0.32
6b	-	-	-	434	453	-	0.21	0.23
7a	108	98	10	427	446	998	0.48	0.68
7b	-	-	-	429	449	-	0.68	0.92

^a) **A** = antraceno, **P** = pireno.

^b) Temperatura de fusión (°C) determinada por DSC a 5 °C/min. CC = ciclo de calentamiento, CE = ciclo de enfriamiento, SE = sobreenfriamiento.

^c) Máximo de absorción medido en soluciones de THF.

^d) Máximo de emisión medido en soluciones de THF.

^e) Desplazamiento de Stokes en THF ($\lambda_{\max,em} - \lambda_{\max,abs}$, en cm^{-1}).

^f) Rendimiento cuántico de la fluorescencia medido en soluciones de THF equilibradas en aire.

^g) Rendimiento cuántico de la fluorescencia medido en soluciones de THF deaeradas con nitrógeno.

Todos los derivados sulfurados son fluorescentes en el visible. En particular, los derivados con sustituyentes alquílicos muestran los mayores rendimientos cuánticos. No se observó la formación de excímeros, que son especies comunes en el caso del pireno, aún en soluciones muy concentradas (10^{-4} - 10^{-3} M). El modelado molecular muestra que tanto los sustituyentes alquílicos como los arílicos sobresalen del plano molecular por encima y por debajo impidiendo la aproximación planar de los anillos aromáticos. Asimismo, no se observó el solvatocromismo.

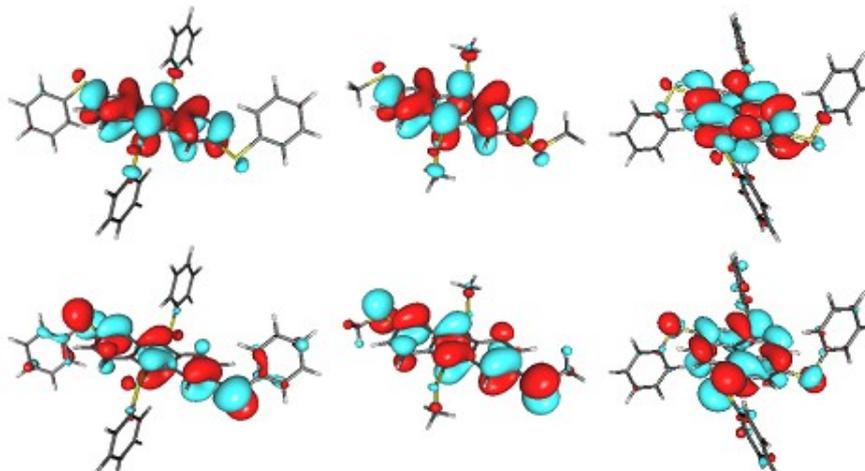


Figura 2. Orbitales frontera del estado fundamental de **2a**, **4a** (derivado metilado) y **6a**. De abajo hacia arriba: HOMO y LUMO. Estas figuras usan un valor de isocontorno de 0.025 a.u.

Conclusiones

Se sintetizaron nuevos derivados sulfurados del antraceno y del pireno. Su caracterización térmica indicó la ausencia de mesomorfismo. En general, presentan buena estabilidad, salvo los derivados del antraceno que se oxidan en presencia conjunta de oxígeno y luz. Los derivados son todos fluorescentes en la zona del visible y ninguno de ellos forma excímeros.

Los estados multielectrónicos de menor energía poseen una contribución predominante $H \rightarrow L$ (~90%). La topología de los orbitales frontera muestra que el L está centrado en el núcleo aromático central mientras que el H incluye además los átomos de azufre, Fig. 2. Ninguno de ellos incluye los sustituyentes aromáticos o alifáticos, explicando la insensibilidad de las λ_{\max} a las variaciones estructurales de los sustituyentes. Los estados calculados no presentan además características de transferencia de carga, que se evidencia en la falta de solvatocromismo

Referencias

- [1] Kricheldorf HR, Nuyken O, Swift G. Handbook of Polymer Synthesis. 2nd ed. New York: Marcel Dekker; **2005**.
- [2] Vicente J, Abad JA, Lopez-Nicolas RM. Tetrahedron **2008**;64:6281.
- [3] Goyot O, Gingras M. Tetrahedron Lett. **2009**;50:1977.
- [4] Cammidge AN, Gopee H. J Mater Chem **2001**;11:773.
- [5] Gingras M, Raimundo JM, Chabre YM. Ang Chem Int Ed **2006**;45:1686.
- [6] Kumar S. Chem Soc Rev **2006**;35:83.
- [7] Del Rosso PG, Almassio MF, Bruno M, Garay RO. Tetrahedron Lett **2010**;51:6730.
- [8] Neese F. Wiley Interdiscip Rev: Comput Mol Sci **2012**;2:73.
- [9] Grimme S. J Comput Chem **2006**;27:1787.