

# COMPETENCIA DE MECANISMOS EN LA REACCIÓN DE SUSTITUCIÓN DE HALO PERILEN-DIIMIDAS (PDIs)



INFIQC-Dpto. de Qca. Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina  
E-mail: carlos.rivas@unc.edu.ar



CARLOS J. RIVAS, MARÍA T. BAUMGARTNER, LILIANA B. JIMENEZ



## INTRODUCCIÓN

Las perilen-diimidias (PDIs) son una clase de compuestos aromáticos que consisten en un núcleo perilénico sustituido por grupos imidas en las posiciones *peri* (eje longitudinal). Debido a la naturaleza rígida de su estructura, estas PDI poseen propiedades foto- y electroquímicas excepcionales, siendo atractivas para ser empleadas en OLEDs, celdas fotovoltaicas, etc.<sup>1</sup> Además, se observa su versatilidad cuando el núcleo perileno posee sustituciones en la zona de la bahía (eje transversal). Variando el tipo de sustituyente en el núcleo se controla el color de la emisión (propiedades fotofísicas).

La mayoría de las reacciones de C-arilación en los PDIs corresponden a las sustituciones catalizadas por metales de transición a partir de halo derivados.<sup>2</sup> Debido a la importancia del núcleo en cuestión, nuestro objetivo es obtener nuevos compuestos derivados de las PDIs estudiando que factores afectan al mecanismo de sustitución mediante transferencia de electrones (Te). Este mecanismo en particular facilitaría la sustitución con otros nucleófilos que aportarían excepcionalidad en las propiedades fotofísicas. Sin embargo, dependiendo del nucleófilo y de las condiciones de reacción, se puede favorecer el mecanismo clásico polar o el mecanismo radicalario, generando distinta selectividad en el nuevo enlace formado, y por lo tanto diferentes productos de sustitución.

## OBJETIVOS

- ✓ Estudiar la competencia mecanística de la reacción de sustitución nucleofílica, vía clásica polar o radicalaria, de la reacción de Br-PDI con 2 naftol (Esquema 1). Para ello se modifican las condiciones de reacción, principalmente aquellas que afectan al paso de iniciación (térmica o fotoinducida).
- ✓ Caracterizar los productos obtenidos (isómeros **1** y **2**) mediante RMN-<sup>1</sup>H.
- ✓ Estudiar las propiedades fotofísicas del producto **1** (mecanismo radicalario) realizando mediciones de espectroscopía UV-Visible y de fluorescencia en distintos solventes (solvatocromismo).

## RESULTADOS (condiciones de reacción)

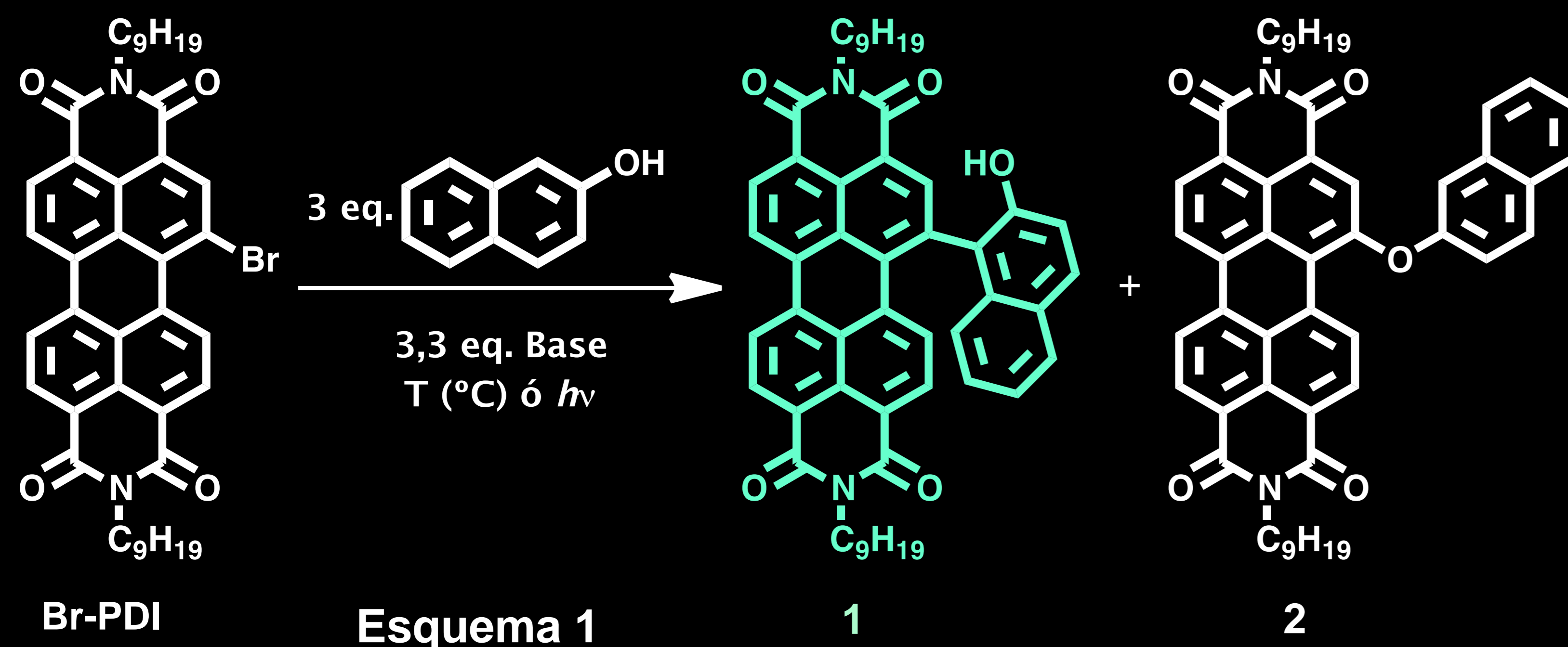


Tabla 1: Condiciones de reacción del Br-PDI con 2-Naftol.<sup>a</sup>

Reacción	Condiciones				Productos (%)			
	Base	Luz	T (°C)	T (h)	1	Mezcla 1 y 2	1 <sup>b</sup>	2 <sup>b</sup>
1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	×	100	3	-----	99	41	59
2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	✓	40	1	-----	77	88	12
3	t-BuOK	✓	40	1	84	-----	100	0
4	t-BuOK	×	40	1	-----	64	32	68

<sup>a</sup> Reacciones llevadas a cabo en dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente y bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. Se observan sólo los productos de sustitución, sustrato remanente y trazas de subproductos no identificados. Lámpara de Hg contaminada con halógenos. <sup>b</sup> Porcentaje relativo calculado a partir de <sup>1</sup>H RMN.

## CONCLUSIONES

- ✓ Se logró sintetizar el compuesto **1** de interés, a través del mecanismo radicalario, el cual se pudo comprobar que este producto se ve favorecido cuando la etapa de iniciación se realiza de forma fotoestimulada, independientemente de la base empleada. Además, con una base fuerte como el t-BuOK, se llega a obtener dicho producto de forma única y no la mezcla de isómeros. Esto se corrobora en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H, en donde la región de la zona aromática se encuentra solo la señales correspondientes a uno de ellos.
- ✓ Con respecto al estudio de las propiedades fotofísicas del compuesto **1**, se pudo determinar el coeficiente de absorción molar en DCM a 329nm, el cual presenta un valor de  $(480 \pm 7) \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .
- ✓ Para el estudio de los espectros de absorción UV-Visible y el de emisión, del compuesto **1**, se puede observar como varían con el cambio de solventes, el cual para solventes apolares presenta un corrimiento hacia la izquierda (corrimiento hipsocrómico) y luego a medida que se va aumentando la polaridad del solvente, este espectro presenta un corrimiento batocrómico, incluso más marcado para solventes polares próticos, como lo es el isopropanol. El corrimiento en longitud de onda que presenta en isopropanol, con respecto al hexano, es de 14 nm.

## REFERENCIAS

1) Matussek, M.; Filapek, M.; Gancarz, P.; Krompiec, S.; Malecki, J. G. *et al.*, *Dyes and Pigments*, **2018**, 159, 590-599. 2) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2386-2407.

## RESULTADOS (caracterización y prop. fotofísicas)

### Resonancia Magnética Nuclear (RMN-<sup>1</sup>H)

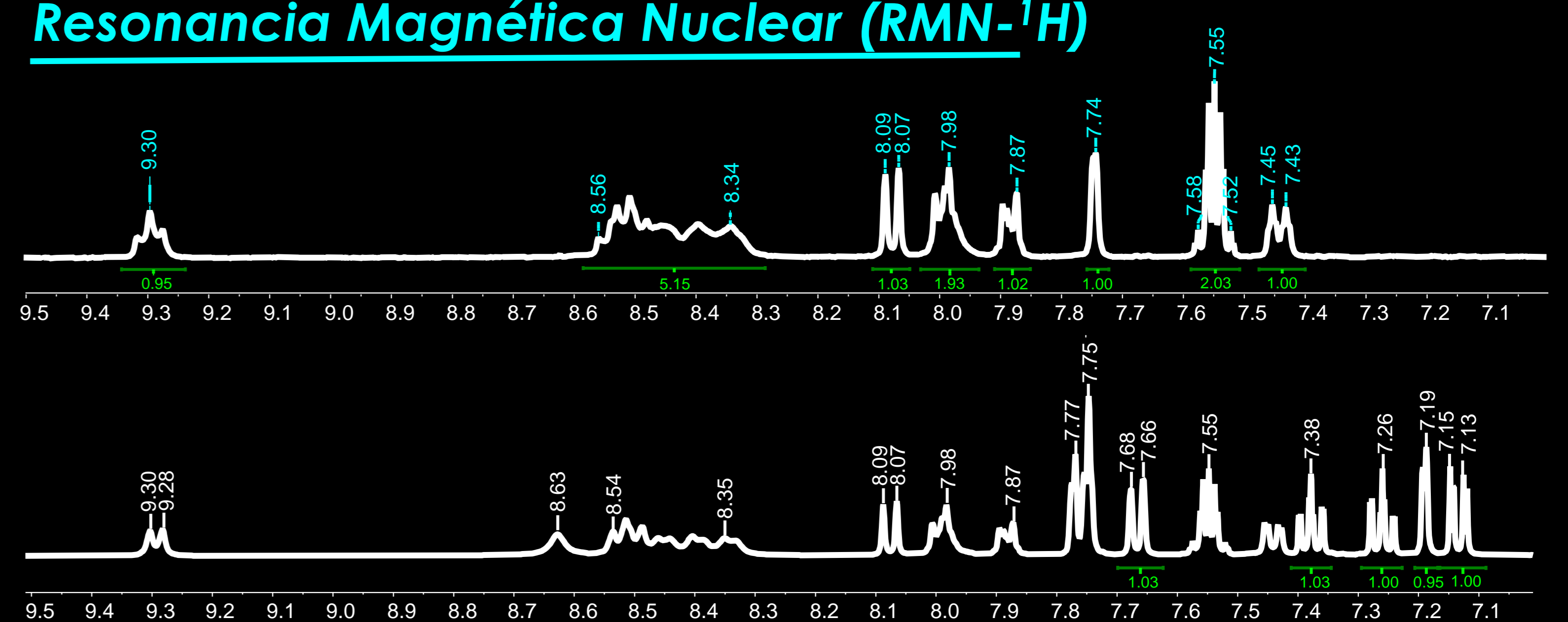


Figura 1: Espectros de RMN-<sup>1</sup>H de la mezcla de isómeros **1** y **2** de la reacción **1** (a) y de **1** (b), zona de señales de H aromáticos.

### Espectros de Absorción y Fluorescencia

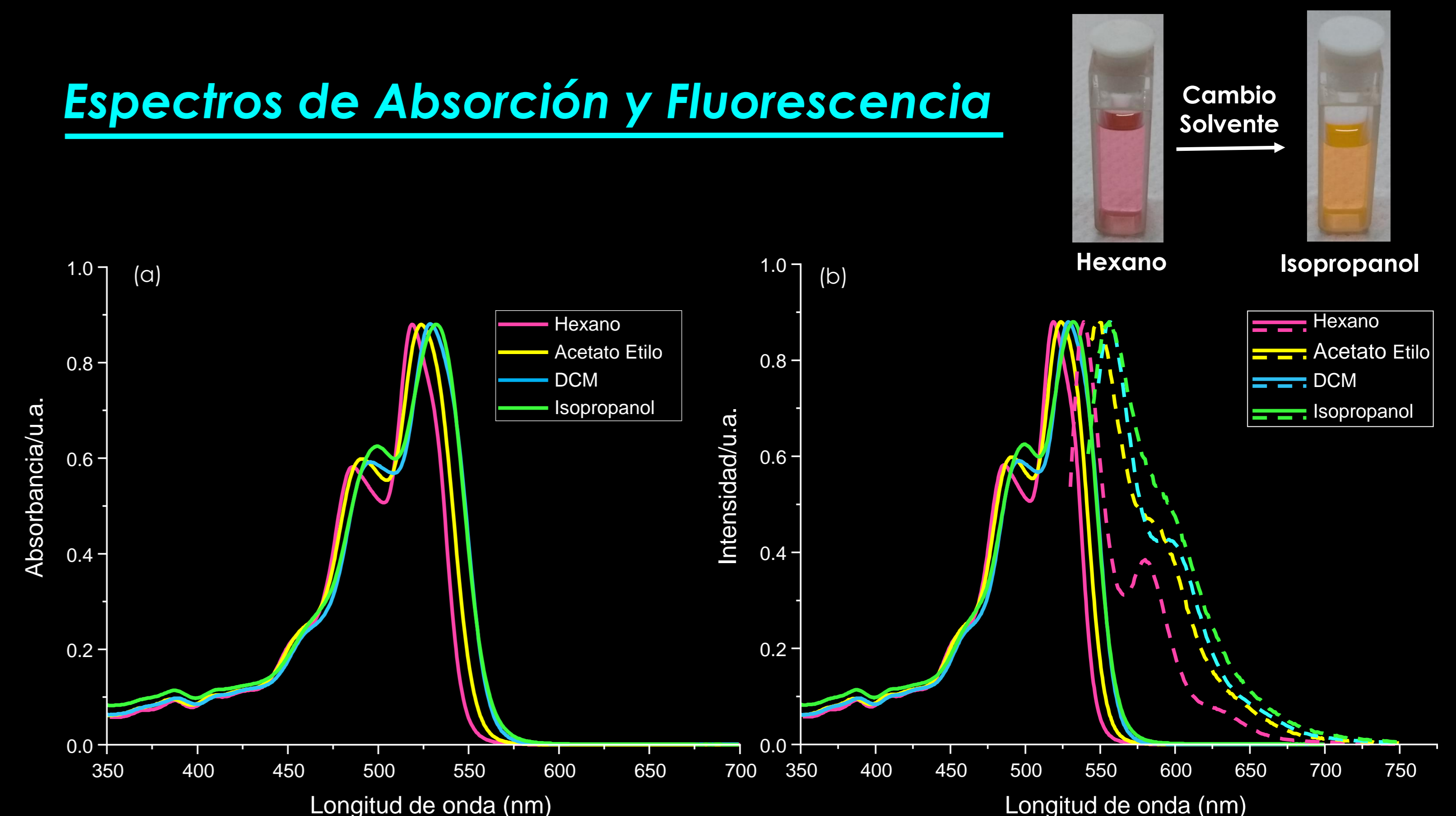


Figura 1: (a) Espectro de absorción UV-Visible de **1** en distintos solventes: hexano, acetato de etilo, diclorometano (DCM) e isopropanol. (b) Espectros de absorción UV-Visible (línea continua) y de emisión (línea discontinua) de **1**, en diferentes solventes a temperatura ambiente. El  $\lambda_{exc.}$  para la emisión es igual al  $\lambda_{abs-m\acute{a}x}$  de cada solvente.

Tabla 2: Máximos de absorción y de emisión (nm) de **1** en diferentes solventes

Solventes	$\lambda_{M\acute{a}x.}$ (absorción)	$\lambda_{M\acute{a}x.}$ (emisión)	$\Delta$ Stokes (nm)
Hexano	518,0	539,0	21,0
Acetato de Etilo	524,0	547,9	23,9
DCM	529,0	556,0	27,0
Isopropanol	532,0	556,0	24,0