



Síntese de copolímeros condutores derivados do Diketopirrolpirrol e do Fluoreno

Synthesis of conductive copolymers derived from Diketopyrrolopyrrole and Fluorene

Leonardo Vieira do Prado Cunha¹, Paula Cristina Rodrigues²

RESUMO

Os materiais orgânicos, e particularmente os polímeros conjugados, têm desempenhado um papel essencial na optoeletrônica e, nos últimos anos, considerável atenção tem sido dada aos corantes orgânicos, como o diketopirrolpirrol (DPP). Nessa molécula, mudanças na estrutura química podem facilmente modular suas propriedades eletrônicas e ópticas. Porém, em contraste com os grandes esforços para desenvolver novos esqueletos de polímeros conjugados, existem poucos estudos envolvendo a correlação estrutura-propriedade de polímeros conjugados contendo cadeias laterais polares. Estudos recentes indicam que cadeias laterais glicoladas atuam como um solubilizante, viabilizando o processamento de tais materiais com o uso de solventes verdes, de menor toxicidade quando comparado com os solventes utilizados atualmente. Aqui, apresentamos a síntese e caracterização dos monômeros fluoreno-éster (Fe) e derivados do DPP com diferentes cadeias laterais, bem como de um copolímero doador-aceitador (D-A) contendo tais unidades conectados por anéis de tiofeno (Th). O estudo comparativo inicial do efeito das cadeias laterais trietilenoglicol (TEG) hidrofílicas e hexil (Hex) hidrofóbicas acopladas ao DPP demonstram que os monômeros possuem propriedades fotofísicas semelhantes e espera-se que o copolímero contendo estruturas glicoladas apresente características optoeletrônicas análogas ao copolímero contendo hexil, porém com diferentes solubilidades e propriedades eletroquímicas.

PALAVRAS-CHAVE: cadeias laterais hidrofílicas; eletrônica orgânica; propriedades eletroquímicas; rota de Suzuki.

ABSTRACT

Organic materials, and particularly conjugated polymers, have played an essential role in optoelectronics, and in recent years, considerable attention has been devoted to organic dyes such as diketopyrrolopyrrole (DPP). In this molecule, changes in the chemical structure can easily modulate their electronic and optical properties. However, in contrast to the great efforts to develop new conjugated polymer backbones, there are few studies involving the structure-property of conjugated polymers containing polar side chains. Recent studies indicate that glycolated side chains act as a solubilizer, enabling the processing of such materials with the use of green solvents, which are less toxic when compared to the solvents currently used. Here, we present the synthesis and characterization of fluorene-ester (Fe) monomers and DPP derivatives with different side chains, as well as of a donor-acceptor (D-A) copolymer containing such units connected by thiophene rings (Th). The initial comparative study of the effect of hydrophilic triethylene glycol (TEG) and hydrophobic hexyl (Hex) side chains coupled to DPP demonstrates that the monomers have similar photophysical properties and it is expected that the copolymer containing glycolated structures presents optoelectronic characteristics analogous to the hexyl-containing copolymer, but with different solubilities and electrochemical properties.

KEYWORDS: hydrophilic side-chains; organic electronics; electrochemical properties; Suzuki route.

¹ Bolsista do CNPq. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.
E-mail: leovpcunha@gmail.com. ID Lattes: 9433934379990877.

² Docente no Curso de Bacharelado em Química / PPPGQ / Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: paulac@utfpr.edu.br.
ID Lattes: 2140595408768900.



INTRODUÇÃO

Polímeros são macromoléculas constituídas pela repetição de unidades químicas, denominadas meros, e são muito conhecidos devido às suas propriedades isolantes e dielétricas (CHANDRASEKHAR, 2018). Porém, na segunda metade do século XX, descobriu-se a capacidade de certos polímeros conduzirem corrente elétrica (SHIRAKAWA et al., 1977) e com isso surgiu um novo foco de pesquisa, baseado tanto no entendimento dessa nova classe de polímeros sintéticos quanto na busca de novos materiais poliméricos condutores (CHENG et al., 2009).

Os polímeros condutores são caracterizados pela presença de ligações conjugadas na cadeia principal, sendo que a alternância de ligações simples e duplas resultam na deslocalização dos elétrons π , ao longo da cadeia polimérica, por meio da sobreposição dos orbitais p_z , formando uma nuvem de elétrons com alta mobilidade (DOU et al., 2015) que permite a aplicação de tais materiais em uma vasta gama de dispositivos, como em células solares poliméricas, diodos orgânicos emissores de luz, transistores orgânicos de efeito de campo, supercapacitores, entre outros.

Historicamente, o processamento dos polímeros condutores em dispositivos eletrônicos se deu primeiramente por meio do uso de solventes halogenados e/ou aromáticos de origem petroquímica, como clorofórmio, diclorometano e clorobenzeno (HUANG et al., 2020). Esta escolha está intimamente relacionada com a solubilidade destes materiais poliméricos, pois a utilização de tais solventes normalmente atende aos critérios de solubilidade dos polímeros condutores e de formação de filmes, fatores cruciais para a construção de dispositivos eficientes (ZHANG et al., 2016), evidenciando uma dependência da utilização de solventes tóxicos que oferecem riscos ao meio ambiente e à saúde humana que torna a fabricação de dispositivos eletrônicos orgânicos ecologicamente insustentável (CORZO et al., 2022).

Visando a solução desse problema, o desenvolvimento de métodos de processamento ambientalmente favoráveis seria um grande avanço no campo da eletrônica orgânica (CHEN et al., 2019) e o primeiro passo é o processamento dos materiais em solventes verdes, referindo-se a solventes não halogenados e de toxicidade reduzida.

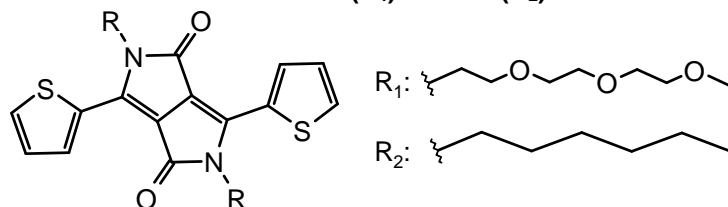
A solubilidade dos polímeros conjugados está diretamente relacionada com as características de agregação, relevante para a morfologia dos filmes (NEU et al., 2023), mas principalmente com as cadeias laterais presentes na estrutura polimérica. (LEE et al. 2020). Cadeias laterais alquílicas permitem o processamento tanto com solventes halogenados quanto com não halogenados aromáticos, como tolueno, mas o processamento com solventes verdes, como álcool e solventes naturais, ainda se apresenta como um desafio significativo (CHEN et al., 2019).

Atualmente, a principal estratégia para melhorar a solubilidade dos polímeros conjugados envolve a adição de cadeias laterais com grupos iônicos ou derivados do etilenoglicol, porém, a inserção de grupos iônicos reduz drasticamente a eficiência dos dispositivos por formarem armadilhas para os portadores de carga, tornando a adição de cadeias laterais não iônicas preferível para a melhora da solubilidade em solventes verdes (NEU et al., 2023).

Levando em conta a problemática ambiental e a necessidade do desenvolvimento de novos processamentos não agressivos ao meio ambiente, este trabalho apresenta a proposta da substituição das cadeias laterais alquílicas hidrofóbicas em copolímeros

conjugados derivados do DPP por cadeias laterais de trietenoglicol hidrofílicas (Figura 1), visando o estudo comparativo das características fotofísicas e eletroquímicas destes polímeros, da processabilidade em solventes verdes e da morfologia dos filmes processados com a utilização desses solventes, a fim de indicar a viabilidade do processamento destes materiais na construção de dispositivos ecologicamente viáveis.

Figura 1 – Estrutura química do ThDPP com cadeia lateral TEG (R₁) ou Hex (R₂)



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

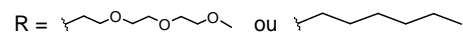
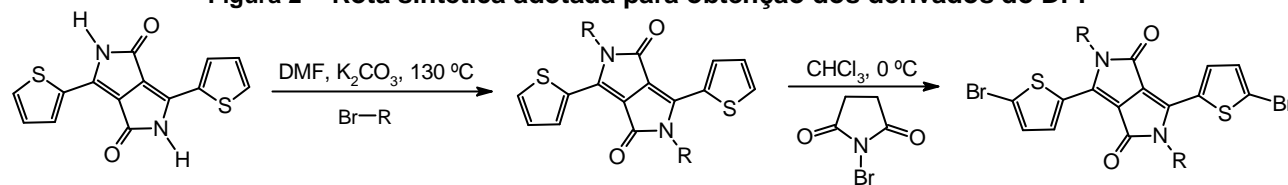
MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos para a síntese e purificação dos monômeros e do copolímero estão descritos a seguir. Todos os reagentes serão obtidos da Sigma Aldrich e, quando necessário, passaram por processos de purificação.

SÍNTESE DOS MONÔMEROS ThDPPHexBr e ThDPPTEGBr

As rotas sintéticas dos monômeros ThDPPHexBr e ThDPPTEGBr (Figura 2) foram adaptadas do procedimento descrito por Scalon e colaboradores (SCALON et al., 2021).

Figura 2 – Rota sintética adotada para obtenção dos derivados do DPP



Fonte: Adaptado de Scalon et al. (2021).

Em um balão de fundo redondo, adiciona-se 500 mg de ThDPP, 800 mg de carbonato de potássio, 50 mg de 18-crown-6 e 17 mL de DMF anidro. Em seguida, os reagentes são misturados por meio de agitação mecânica a 90 °C por 15 minutos, sob atmosfera de Ar. Após esse período, adiciona-se, gota a gota, 6,0 mL de 1-bromohexano 98% (v/v), para a obtenção do ThDPPHex, ou 6,0 mL de 1-(2-Bromoetoxi)-2-(2-metoxietoxi)etano 97% (v/v), para a obtenção do ThDPPTEG. A mistura é mantida a 130 °C sob agitação constante por 24 horas e, então, é resfriada até atingir a temperatura ambiente. O produto (ThDPPHex ou ThDPPTEG) é extraído com clorofórmio, a fase orgânica é seca com Na₂SO₄ anidro e o solvente residual é retirado com o auxílio de um rotaevaporador. Por fim, o produto é purificado em uma coluna cromatográfica. Na sequência, em um balão de fundo redondo, adiciona-se 500 mg de ThDPPHex ou ThDPPTEG, 500 mg de N-bromossuccinimida e 30 mL de clorofórmio anidro. A mistura é mantida a 0 °C e sob agitação constante por 24 horas e, então, o produto (ThDPPHexBr ou

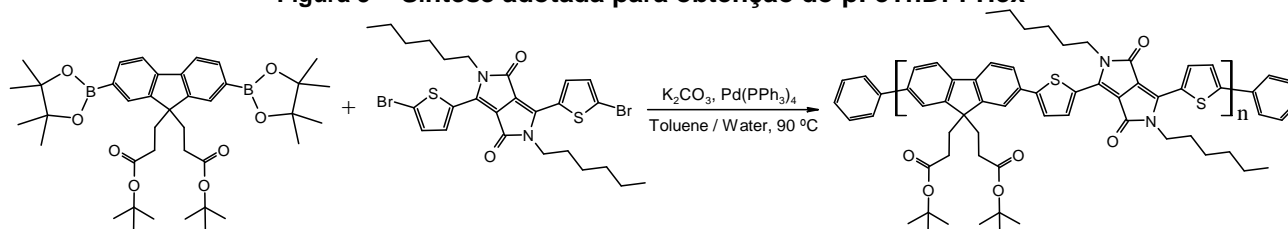


ThDPPTeGBr) é concentrado por meio da evaporação do solvente com o auxílio de um rotaevaporador e recristalizado com metanol.

SÍNTESE DO COPOLÍMERO pFeThDPPHex

A síntese polimérica do pFeThDPPHex (Figura 3) segue a rota de Suzuki e foi adaptado do procedimento descrito por Scalon e colaboradores (SCALON et al., 2021).

Figura 3 – Síntese adotada para obtenção do pFeThDPPHex



Fonte: Adaptado de Scalon et al. (2021).

Em um balão de fundo redondo, adiciona-se 108 mg de Fluoreno-éster borônico (FeB), 100 mg de ThDPPHexBr, 1,0 g de carbonato de potássio, quatro gotas de Aliquat®, 5 mg do catalisador $[Pd(PPh_3)_4]$, 5 mL de tolueno e 3 mL de água. Em seguida, os reagentes são misturados por meio de agitação mecânica por 15 minutos, sob atmosfera de Ar. Após esse período, a mistura é mantida a 90 °C sob agitação constante por 48 horas. Após a polimerização, adiciona-se 26 mg de éster pinacol de ácido fenilborônico ao meio reacional e, após 24 horas, adiciona-se 0,5 mL de bromobenzeno 96% (v/v), a fim de realizar o encapamento das cadeias poliméricas. Decorridas 12h, o meio reacional é resfriado até atingir a temperatura ambiente, precipitado em 100 mL de metanol gelado e filtrado a vácuo em papel filtro convencional. Por fim, o sólido obtido é submetido à sucessivas extrações no Soxhlet, utilizando metanol, hexano e acetona.

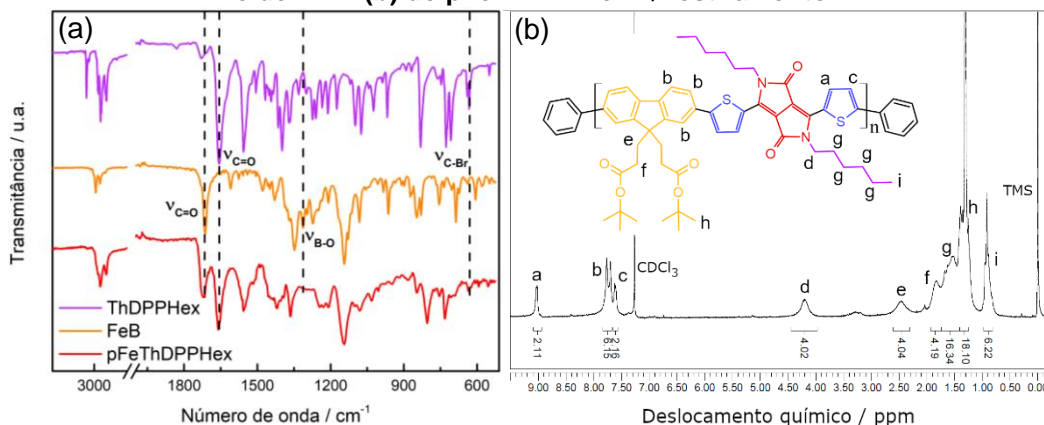
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 4a estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos monômeros FeB e ThDPPHex e do copolímero pFeThDPPHex, bem como as respectivas atribuições relativas as principais bandas, enquanto na Figura 4b está apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) do copolímero pFeThDPPHex, junto das atribuições.

Analisando-se os espectros de FTIR, observa-se que as bandas relativas aos estiramentos C-Br presente no monômero derivado do DPP e B-O presente no monômero derivado do fluoreno estão ausentes nos espectros do polímero, confirmando o sucesso do acoplamento de Suzuki da reação de polimerização. As bandas relativas aos estiramentos C=O de éster e de amida encontrados no FeB e no ThDPPHexBr, respectivamente, permanecem após a polimerização, indicando que não houve degradação dos materiais utilizados.

O espectro de RMN apresenta todos os sinais esperados no copolímero sintetizado, com deslocamentos químicos semelhantes aos encontrados na literatura (SCALON et al., 2021) e com valores de áreas consistentes com a quantidade de hidrogênios encontrados no mero.

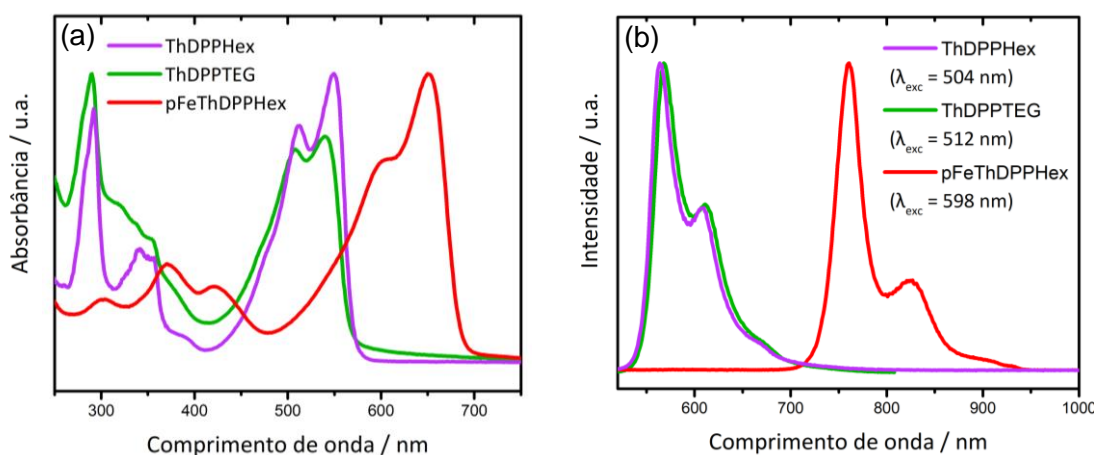
Figura 4 – Espectro de FTIR (a) do Fe, ThDPPHex e pFeThDPPHex e de RMN (b) do pFeThDPPHex. ν : estiramento.



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

A Figura 5a apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis dos monômeros ThDPPHex e ThDPPTEG, bem como do polímero pFeThDPPHex. Observa-se que as bandas de absorção dos monômeros são muito semelhantes, indicando que a alquilação do composto não influencia as transições eletrônicas (π - π^*) do ThDPP. O mesmo comportamento foi observado nos espectros de emissão dos monômeros, apresentados na Figura 5b. Em ambos os espectros do copolímero, verifica-se um deslocamento das bandas para o vermelho. Tal deslocamento ocorre devido ao aumento da conjugação efetiva proporcionada pela reação de polimerização.

Figura 5 – Espectros de absorção (a) e de emissão (b) na região do UV-VIS do ThDPPHex, ThDPPTEG e pFeThDPPHex



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

CONCLUSÃO

As sínteses realizadas ocorreram conforme o esperado e os monômeros apresentam propriedades fotofísicas semelhantes. Espera-se que as demais sínteses sejam concluídas com sucesso, podendo-se obter copolímeros com diferentes cadeias laterais. Acredita-se que a cadeia lateral TEG permita o processamento do polímero com solventes verdes, sem alterar significativamente as propriedades ópticas do material.



AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica, à Fundação Araucária e ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) pela parceria, à Polícia Federal, ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) e ao Laboratório Multiusuário de Ressonância Magnética Nuclear (LabRMN) pelos equipamentos disponibilizados.

CONFLITO DE INTERESSE

Declaramos que não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

CHANDRASEKHAR, Prasanna. Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: Including Carbon Nanotubes and Graphene, 2018.

CHEN, Zheng. et al. Green-Solvent-Processed Conjugated Polymers for Organic Solar Cells: The Impact of Oligoethylene Glycol Side Chains. **ACS Appl. Polym. Mater.**, v. 1, 804–814, 2019

CHENG, Yen-Ju. et. al. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 11, 5868–5923, 2009.

CORZO, Daniel. et al. High-performing organic electronics using terpene green solvents from renewable feedstocks. **Nature Energy**, v.8, 62–73, 2022

DOU, Letian. et al. Low-Bandgap Near-IR Conjugated Polymers/Molecules for Organic Electronics. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 23, 12633-12665

HUANG, He. et al. Green solvent-processed organic solar cells based on a low cost polymer donor and a small molecule acceptor. **J. Mater. Chem. C**, v. 8, 7718, 2020

LEE, Seungjin. et al. Eco-Friendly Polymer Solar Cells: Advances in Green-Solvent Processing and Material Design. **ACS Nano**, 14, 14493–14527, 2020.

NEU, Justin. et al. Oligo(ethylene glycol) Side Chain Architecture Enables Alcohol-Processable Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. **Macromolecules**, 56, 2092–2103, 2023.

SCALON, Lucas. et al. Assessing the Donor–Acceptor Nature and the Electrochemical Stability of a Fluorene–Diketopyrrolopyrrole–Thiophene-Based Copolymer. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 3, n. 8, 4223-4233, 2021.

SHIRAKAWA, Hideki. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society**, Chemical Communications, v. 36, n. 16, 578, 1977.

ZHANG, Shaoqing. et al. Green-solvent-processable organic solar cells. **Materials Today**, v. 19, n. 9, 533-543, 2016.