

## Síntese de derivados do Diketopirropirrol (DPP) para aplicação em dispositivos optoeletrônicos

## Synthesis of diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives for application in optoelectronic devices

### RESUMO

**Myllena Souza Pereira**  
[myllenapereira@alunos.utfpr.edu.br](mailto:myllenapereira@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

**Paula Cristina Rodrigues**  
[paulac\\_r@yahoo.com.br](mailto:paulac_r@yahoo.com.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Polímeros orgânicos conjugados têm despertado grande interesse de pesquisas, devido as suas características eletrônicas e ópticas, as quais são associadas a leveza e possibilidade de deposição em superfícies flexíveis. Tendo em vista a aplicação destes materiais como camada ativa de dispositivos optoeletrônicos, uma classe de polímeros  $\pi$ -conjugados bastante estudada é dos copolímeros doadores-aceitadores (D-A). Estes copolímeros são constituídos através da alternância de segmentos ricos (doador) e deficientes de elétrons (aceitador). O diketopirropirrol (DPP) é uma unidade aceitadora amplamente utilizada, pois apresenta alta estabilidade química, térmica e emissão de fluorescência que pode ser controlada através do segmento doador ligado ao DPP. Neste trabalho foram sintetizados derivados do DPP ligados a anéis de tiofeno (Th), sendo eles a espécie mono-alquilada (DPPTHM), di-alquilada (DPPTHd) e o di-alquilado bromado (DPPTHd-Br<sub>2</sub>). A caracterização espectroscópica, utilizando-se as técnicas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência mostraram que os derivados apresentam uma banda relacionada a transferência interna de carga (ICT) entre 450 - 600 nm, a qual é característica de compostos do tipo D-A. Em relação a espécie mono-alquilada, estudos preliminares, envolvendo a protonação do nitrogênio da lactama, indicam que esse composto pode ser aplicado como uma sonda fluorescente ácido-base.

**PALAVRAS-CHAVE:** Copolímero doador-aceitador. Células solares orgânicas. Diketopirropirrol.

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autorial:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



### ABSTRACT

Conjugated organic polymers have aroused great interest in research, due to their electronic and optical characteristics, which are associated with lightness and the possibility of deposition on flexible surfaces. Aiming to use these materials as an active layer of optoelectronic devices, a widely studied class of  $\pi$ -conjugated polymers is from the donor-acceptor (D-A) copolymers. These copolymers are constituted by alternating rich (donor) and electron deficient (acceptor) segments. Diketopyrrolopyrrole (DPP) is a widely used acceptor unit as it has high chemical, thermal stability and fluorescence emission that can be controlled through the DPP-linked donor segment. In this work were synthesized DPP derivatives linked to thiophene (Th) rings, which are monoalkylated (DPPTHM), dialkylated (DPPTHd) and brominated dialkylated (DPPTHd-Br<sub>2</sub>) species. Spectroscopic characterization using UV-Vis absorption spectroscopy and fluorescence emission techniques showed that the derivatives have a band related to internal charge transfer (ICT) between 450 - 600 nm, which is characteristic of DA type compounds. Regarding the monoalkylated species, preliminary studies involving the protonation of

lactam nitrogen indicate that this compound can be applied as an acid-base fluorescent probe.

**KEYWORDS:** Donor-acceptor copolymers. Organic solar cells. Diketopyrrolopyrrole.

## INTRODUÇÃO

A crescente demanda de energia e a escassez de combustíveis fósseis têm alertado da necessidade de buscar novas tecnologias que utilizem energias renováveis. Devido a este fato, diversos grupos de pesquisa têm desenvolvido trabalhos buscando novos materiais que possam ser utilizados como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos. Os polímeros conjugados são uma classe de materiais que têm despertado grande interesse, pois apresentam bom transporte de carga, podem ser depositados em um substrato flexível e podem ter suas propriedades moduladas através da estrutura química da cadeia polimérica (NIELSEN; TURBIEZ; MCCULLOCH, 2013). Tendo em vista o controle das propriedades eletrônicas e ópticas, copolímeros conjugados do tipo doador-aceitador (D-A) são sintetizados através da união de unidades doadoras (D) e unidades aceitadoras de elétrons (A), permitindo um controle do nível de energia dos orbitais de fronteira (DHAR et al., 2014).

O diceto-pirrolopirrol (DPP) é uma unidade aceitadora de elétrons que vem sendo amplamente utilizada, pois apresenta alta estabilidade química e física, além das características desejadas para estes materiais (HWANG et al., 2019). Como a solubilidade do DPP é muito baixa, se faz necessária a adição de cadeias alquílicas na molécula, alterando assim a solubilidade do composto (TANG et al., 2017).

O objetivo do trabalho é a síntese de derivados do dicetopirrolopirrol ligados a anéis de tiofeno (DPPT<sub>h</sub>) e caracterização através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência.

## MATERIAIS E MÉTODOS

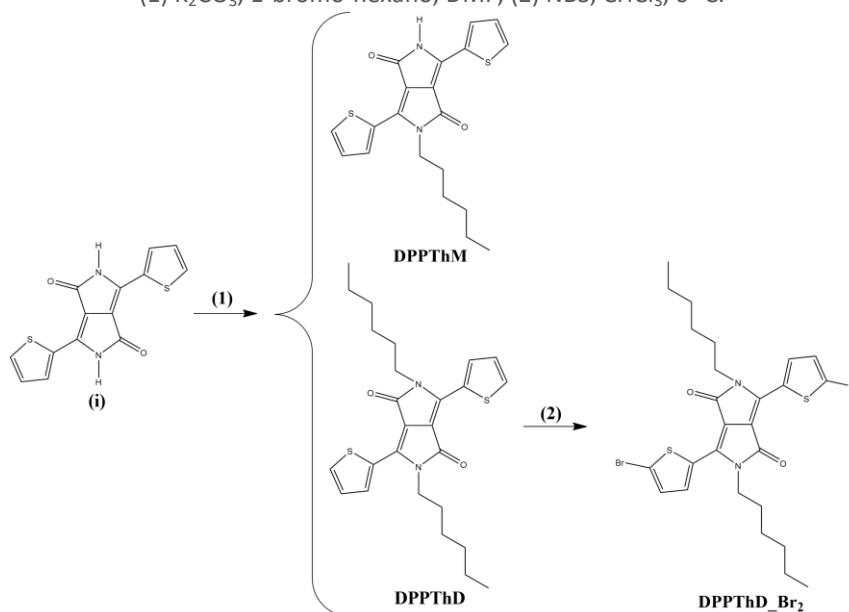
A rota sintética do 3,6-ditiofeno-2-il-2,5-di(hexil)-pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona (DPPT<sub>h</sub>D) (Figura 1) foi adaptada do procedimento descrito por SONAR et al., 2011. Em um balão de duas bocas foram adicionados 0,8471 g (6,129 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,5251 g (1,696 mmol) do precursor do DPP (Figura 1 – (i)) e 17,0 mL de *N,N*-dimetilformamida anidro (DMF), em atmosfera de N<sub>2</sub> e agitação constante. A mistura foi aquecida por 1 hora até a temperatura de 120 °C; em seguida, adicionou-se 6 mL (46 mmol) de 1-bromo-hexano, mantendo a reação em agitação constante, à 130 °C por 24 horas.

O produto obtido foi purificado através de coluna cromatográfica, obtendo-se um rendimento de 42% (0,3475 g). Durante o processo de purificação também foi isolado a espécie mono-alkilada (DPPT<sub>h</sub>M).

A síntese do DPPT<sub>h</sub>D-Br<sub>2</sub> foi adaptada do procedimento descrito por KANIMOZHI et al., 2010 e YING et al., 2016. Foram adicionados em um balão

protegido da luz 0,1546 g (0,330 mmol) de DPPD e 10 mL de clorofórmio anidro, sob agitação contínua e a 0 °C. Após cerca de 20 minutos de agitação e em 0 °C, adicionou-se a mistura 0,1371 g (0,770 mmol) de *N*-bromosuccinimida (NBS), sob atmosfera de N<sub>2</sub> durante 24 horas. A mistura foi purificada através de reprecipitação utilizando metanol gelado, e um sólido roxo escuro foi obtido com rendimento de 48% (0,100 g).

Figura 1 – Rota sintética dos derivados do DPP: (1) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1-bromo-hexano, DMF; (2) NBS, CHCl<sub>3</sub>, 0 °C.

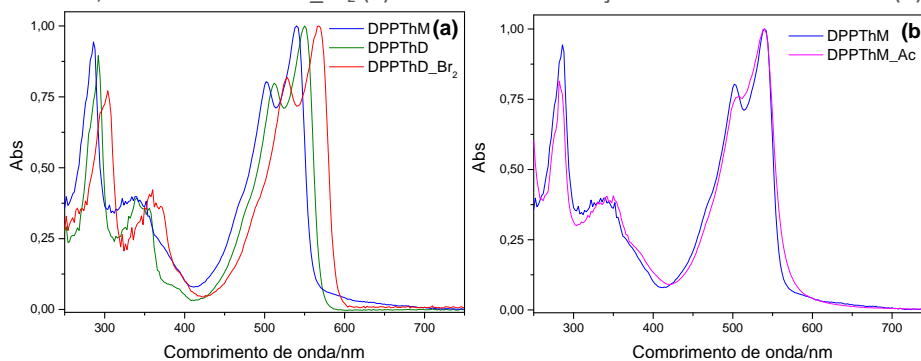


Fonte: Autoria própria (2019).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a finalidade de avaliar as propriedades fotofísicas dos compostos sintetizados foram analisados os espectros de absorção na região do ultravioleta visível e emissão de fluorescência. Os espectros de absorção na região do UV-Vis dos compostos em clorofórmio estão apresentados na Figura 2.

Figura 2 – Espectros de absorção UV-Vis dos compostos obtidos em solução de CHCl<sub>3</sub>: DPPTThM, DPPTThD e DPPTThD\_Br<sub>2</sub> (a) e DPPTThM com adição de ácido fluoroacético (b).



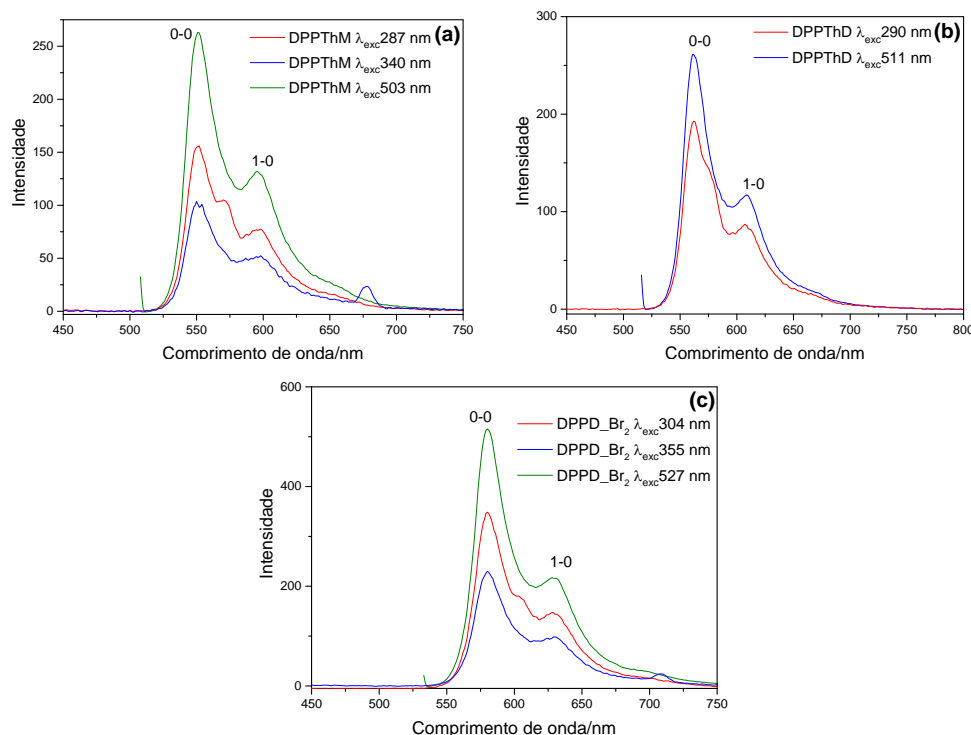
Fonte: Autoria própria (2019).

Os espectros de absorção dos compostos sintetizados (Figura 2 (a)) apresentaram bandas relacionadas as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  (250 - 400 nm) e de transferência interna de carga (ICT) entre as unidades aceitadora e doadora das moléculas (400 - 600 nm). Nota-se um deslocamento batocrômico da banda de transferência interna de carga de 10,0 nm do composto mono-alquilado (DPPTHM) para o di-alquilado (DPPTHd), e de 17,4 nm do composto DPPTHd para o DPPTHd-Br<sub>2</sub>. O deslocamento observado no DPPTHd-Br<sub>2</sub> ocorre devido a adição do bromo ao tiofeno, pois com a adição do halogênio aumenta o caráter D-A da molécula, promovendo um deslocamento das bandas para o vermelho.

Na Figura 2 (b) está apresentado o espectro de absorção do composto mono-alquilado em solução de clorofórmio sem ácido (DPPTHM) e com a adição de ácido fluoroacético (DPPTHM\_Ac). Pode-se verificar uma leve diminuição da intensidade do ombro em 505 nm para a espécie protonada, fato que pode ser atribuído a mudança da densidade eletrônica sobre o DPP. A protonação do átomo de nitrogênio da lactama pode estar causando um aumento no caráter acceptor de elétrons do DPP, ocasionando, portanto um deslocamento para maiores comprimentos de ondas (MIZUGUCHI, 1993).

Os espectros de emissão de fluorescência dos compostos em solução de clorofórmio estão apresentados na Figura 3.

Figura 3 – Espectros de emissão de fluorescência do DPPTHM (a), DPPTHd (b) e DPPTHd-Br<sub>2</sub> (c).



Fonte: Autoria própria (2019).

Os espectros de emissão (Figura 3) de todas as moléculas apresentaram similaridades de perfil, onde identifica-se as transições 0-0 e 1-0. Em relação a cor observada durante o processo de fluorescência, o composto bromado apresentou uma emissão no laranja, enquanto o composto mono-alquilado emite no amarelo.

## CONCLUSÕES

Foram sintetizados e caracterizados três derivados do dicetopirrolopirrol, a molécula mono-alquilada (DPPT<sub>H</sub>M), di-alquilada (DPPT<sub>H</sub>D) e a bromada (DPPT<sub>H</sub>D-Br<sub>2</sub>). Os resultados obtidos foram satisfatórios e os materiais apresentam características desejadas para copolímeros do tipo doador-aceitador, viabilizando assim a aplicação em trabalhos subsequentes. Trabalhos futuros verificando a possibilidade de aplicação do composto monoalquilado em sensores ácido-base estão em andamento.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação Araucária pela bolsa de iniciação científica, ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) e ao Departamento de Química e Biologia (DAQBI).

## REFERÊNCIAS

- DHAR, J. et al. Photophysical, electrochemical and solid state properties of diketopyrrolopyrrole based molecular materials: Importance of the donor group. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 17, p. 3457–3466, 2014.
- HWANG, T. G. et al. Aggregation induced emission of diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives for highly fluorescent red films. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 18, n. 5, p. 1064–1074, 2019.
- KANIMOZHI, C. et al. Synthesis of diketopyrrolopyrrole containing copolymers: A study of their optical and photovoltaic properties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 9, p. 3095–3103, 2010.
- MIZUGUCHI, J. Solution and solid state properties of 1,4-diketo-3,6-bis-(4'-pyridyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole on protonation and deprotonation. **Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 97, n. 5, p. 684–693, 1993.
- NIELSEN, C. B.; TURBIEZ, M.; MCCULLOCH, I. Recent advances in the development of semiconducting DPP-containing polymers for transistor applications. **Advanced Materials**, v. 25, n. 13, p. 1859–1880, 2013.
- SONAR, P. et al. High mobility organic thin film transistor and efficient photovoltaic devices using versatile donor-acceptor polymer semiconductor by molecular design. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 6, p. 2288–2296, 2011.
- TANG, A. et al. Design of Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Small Molecules for Organic-Solar-Cell Applications. **Advanced Materials**, v. 29, n. 2, 2017.

YING, S. et al. 9-Anthryl-capped DPP-based dyes: Aryl spacing induced differential optical properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 34, p. 8006–8013, 2016.