

## Síntese e caracterização de derivados do Fluoreno para aplicação em dispositivos optoeletrônicos

## Synthesis and characterization of Fluorene 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@utfpr.edu.br](mailto:paulac@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Os polímeros semicondutores tem despertado grande interesse de grupos de pesquisas, por conta de exibirem propriedades promissoras para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Uma estratégia para melhorar as propriedades ópticas e eletroquímicas é a intercalação de unidades aceitadoras e doadoras em elétrons (D-A) na cadeia polimérica. Uma unidade doadora de elétrons amplamente estudada para aplicação nestes dispositivos é o fluoreno. Neste trabalho foram sintetizados dois derivados do fluoreno, para tanto foi realizada a substituição dos átomos de hidrogênio da posição 9 da molécula através da di-alkilação direta do fluoreno com o terc-butil-acrilato, obtendo o Fluoreno éster bromado. Para viabilizar a reação de polimerização foi necessário realizar a substituição dos átomos de bromo pelo grupamento pinacolato de boro através de reação de Miyaura, obtendo ao final o Fluoreno éster borônico. Os espectros de absorção na região do UV-Vis mostraram que ambas moléculas apresentam transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre a região de 250–350 nm, além disso a espécie borônica apresenta um pequeno deslocamento batocrômico de 3 nm em relação ao seu precursor. Os resultados obtidos são satisfatórios e viabilizam projetos futuros, como a síntese de copolímeros do tipo D-A.

**PALAVRAS-CHAVE:** Polímeros. Polímeros condutores. Fluorescência.

### ABSTRACT

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

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



Semiconductor polymers have aroused great interest from research groups, due to their promising properties for application in optoelectronic devices. A strategy to improve the optical and electrochemical properties is the intercalation of acceptor and donor units in electrons (D-A) through the polymer chain. One electron donor unit widely studied for application in these devices is fluorene. In this paper two fluorene derivatives were synthesized, for this purpose, the hydrogen atoms in position 9 of the molecule were replaced by direct di-alkylation of fluorene with tert-butyl acrylate, obtaining Bromo Ester Fluorene. In order to make the polymerization reaction viable, it was necessary to replace the bromine atoms with the boron pinacolate group through the Miyaura reaction, obtaining, at the end, the Fluorene Boronic Ester. The absorption in the UV-Vis indicated that both molecules shown  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions between the 250-350 nm region, in addition the boronic species shown a small 3 nm bathochromic shift in relation to its precursor. The results obtained are satisfactory and enable future projects, such as the synthesis of D-A type copolymers.

**KEYWORDS:** Polymers. Conductor polymers. Fluorescence.



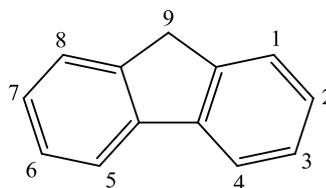
## INTRODUÇÃO

Desde a descoberta pioneira dos polímeros condutores (PC) em 1977 houve a expansão de uma nova classe de materiais orgânicos (SHIRAKAWA et al., 1977), tema que ainda é amplamente pesquisado, pois os semicondutores orgânicos apresentam propriedades eletrônicas muito promissoras, como baixo custo, possibilidade de serem depositados em substratos flexíveis e leveza (LIU et al., 2016). Com o objetivo de melhorar as propriedades destes materiais uma nova geração dos PC que tem mostrado ótimos resultados são o do tipo doador aceitador (D-A) (GHOSH et al., 2017). Nesse método são intercaladas unidades aceitadoras de elétrons (A) com unidades ricas em elétrons (D) na cadeia polimérica. Diferentes aplicações podem ser dadas a estes materiais dependendo das unidades A e D intercaladas na cadeia, como por exemplo, transistores orgânicos de efeito de campo (TOEC), diodos orgânicos emissores de luz (OLED) (GHOSH et al., 2017), biossensores (LI et al., 2015) e células solares orgânicas (CSO) (ABDULLAH et al., 2019).

Dentre as unidades doadoras de elétrons o fluoreno tem despertado interesse, pois possui alta estabilidade química e térmica. Este nome foi dado a esta molécula, pelo fato dela apresentar intensa fluorescência de coloração violeta (WALLACE; CHEN, 2008). Derivados do fluoreno exibem um largo *band gap* e associado com o baixo nível do orbital HOMO (orbital molecular mais alto ocupado), faz com que dispositivos deste material apresentem uma alta estabilidade a fotodegradação e a oxidação térmica. Características como estas são muito desejadas quando o objetivo é a aplicação em camada ativa em CSO (CHENG; YANG; HSU, 2009).

A molécula de fluoreno (Figura 1) é composta por três ciclos fusionados proporcionando assim uma estrutura planar e rígida. O sistema  $\pi$  conjugado faz com que ele possua um excelente transporte de carga, característica muito desejada em moléculas para aplicação em camadas ativas de dispositivos optoeletrônicos (CHENG; YANG; HSU, 2009; JUSTIN THOMAS; BAHETI, 2013). Nas posições 2 e 7 do fluoreno podem ser adicionados bons grupos de saída que facilitam reações de acoplamento de Suzuki para posterior polimerização (CHENG; YANG; HSU, 2009). A posição 9 da molécula quando não substituída apresenta uma alta reatividade, sendo que a ligação com o átomo de hidrogênio é muito lábil, o que facilita reações de adição de cadeias alquílicas ou de grupos funcionais nesta posição (WU; SU; CHEN, 2014). Quando substituída a posição 9 há a melhora da solubilidade do composto e do empacotamento em estado sólido (KULARATNE et al., 2013).

Figura 1 – Estrutura química do fluoreno.



Fonte: Autoria própria (2020).

O objetivo deste trabalho é a síntese de copolímeros derivados do fluoreno, primeiramente funcionalizando-se a posição 9 do anel com grupamento terc-

butil-acrilato para a melhora da solubilidade do composto em solventes orgânicos. Para viabilizar a reação de acoplamento de Suzuki será necessário realizar a reação de substituição dos átomos de bromo das posições 2 e 7 pelos grupamentos de pinacolato de diboro através da reação de Miyaura. O estudo fotofísico das moléculas sintetizadas foi realizado através das técnicas de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-Vis) e Espectroscopia de emissão de fluorescência.

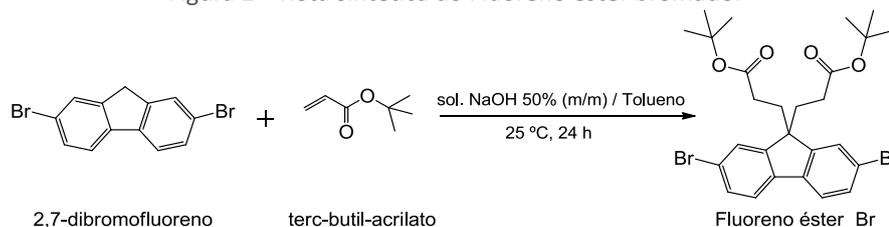
## MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados nas sínteses dos monômeros foram obtidos da Sigma Aldrich e não passaram por purificação prévia.

Os compostos sintetizados ao longo deste trabalho foram caracterizados através das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN -  $^1\text{H}$ ), Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Vis e Espectroscopia de Fluorescência. Nas análises de RMN foram preparadas soluções de aproximadamente  $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  dos compostos em  $\text{CDCl}_3$  (contendo TMS como padrão interno). As análises de RMN -  $^1\text{H}$  foram realizadas em um Espectrofotômetro modelo DPX 200 MHz, 4,7 Tesla NMR da Bruker do Centro de Ressonância Magnética Nuclear (CRMN) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Para a caracterização fotofísica dos compostos sintetizados foram preparadas soluções na concentração de  $0,02 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  em clorofórmio P.A. Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos em um Espectrofotômetro de UV-Vis, modelo Carry 50Conc da Varian. Os espectros de fluorescência foram obtidos em um Espectrofotômetro de Fluorescência, modelo Eclipse da Varian. Ambos equipamentos pertencentes ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da UTFPR Sede Ecoville.

Para a obtenção do 2,7-Dibromo-9,9-bis(3-(terc-butil propanoato))fluoreno (Fluoreno\_éster\_Br), apresentado na Figura 2, foi seguido o procedimento experimental descrito por Rodrigues e colaboradores (RODRIGUES et al., 2012). Em um balão de fundo redondo de 100 mL foram adicionados 3,0066 g (9,179 mmol) de 2,7-dibromofluoreno, 0,1397 g (0,4204 mmol) de brometo de tetra-n-butilamônio, 15 mL de tolueno anidro, seguindo de agitação por 15 minutos sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Após o período adicionou-se 5 mL de uma solução de NaOH 50% (m/m), gota-a-gota no meio reacional. Após 20 minutos adicionou-se 7,5 mL (51,201 mmol) de terc-butil-acrilato no meio reacional e a mistura foi agitada por 24 horas em temperatura ambiente e sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

Figura 2 – Rota sintética do Fluoreno éster bromado.



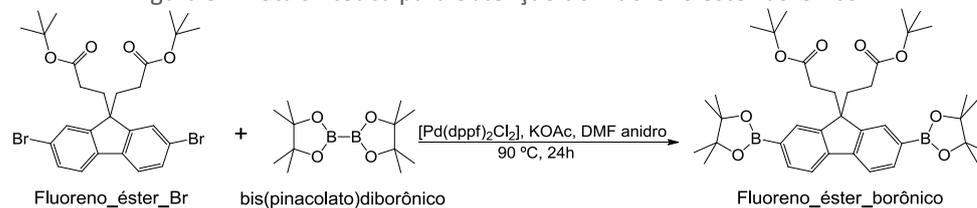
Fonte: Autoria própria (2020).

O produto foi extraído com diclorometano e a fase orgânica foi seca com  $\text{MgSO}_4$  anidro, logo após o solvente residual foi extraído sob sistema de baixa

pressão, obtendo-se ao final um sólido. O sólido foi purificado com coluna cromatográfica de sílica gel, obtendo ao final o Fluoreno éster bromado como um pó branco (Rendimento = 51%). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 7,56-7,46 (m, 6H, Ar-H), 2,31 (t, J=8 MHz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,46 (t, J=8 MHz, 4H, CH<sub>2</sub>) e 1,33 (s, 18H, CH<sub>3</sub>).

A síntese do 2,7-[bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(terc-butil propanoato))] fluoreno (Fluoreno\_éster\_borônico) seguiu o procedimento experimental descrito por Rodrigues e colaboradores (RODRIGUES et al., 2012), cuja rota sintética está apresentada na Figura 3. Em um balão de fundo redondo de 100 mL adicionou-se 1,0265 g (2,41 mmol) de Fluoreno\_éster\_Br, 1,51421 g (5,96 mmol) de bis(pinacolato)diborônico, 0,9861 g (10,05 mmol) de acetato de potássio (KOAc) e 15 mL de DMF anidro. A mistura foi agitada por 15 minutos sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Após este período adicionou-se 0,0483 g (669,1 μmol) de [1,1' - bis (difenílfosfina)ferroceno] dicloropaládio(II) ([Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]) no meio reacional, e em seguida iniciou-se o aquecimento até a temperatura de 90 °C. A mistura foi agitada sob atmosfera de N<sub>2</sub> na temperatura de 90 °C por 24 horas.

Figura 3 – Rota sintética para obtenção do Fluoreno éster borônico.



Fonte: Autoria própria (2020).

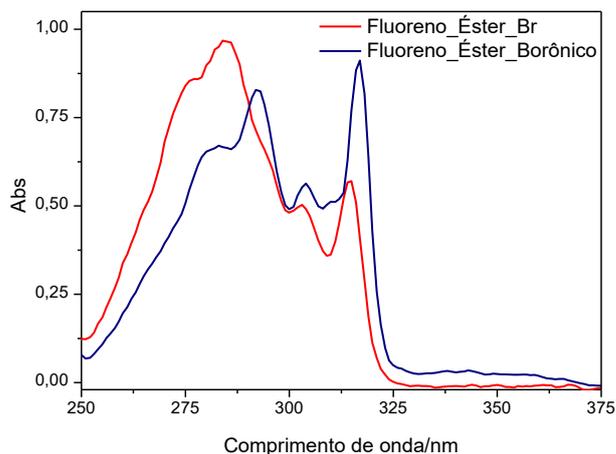
O produto foi separado do meio reacional através extração utilizando como fase orgânica o diclometano, a fase orgânica foi seca utilizando o CaSO<sub>4</sub> anidro, o solvente residual foi removido sob sistema de baixa pressão e ao final foi obtido um sólido. O produto foi purificado através de coluna cromatográfica e ao final o Fluoreno éster borônico foi obtido como um pó branco (Rendimento = 42%). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ/ppm): 7,83 (d, J=8 MHz, 2H, Ar-H), 7,78 (s, 2H, Ar-H), 7,72 (d, J=4 MHz, 2H, Ar-H), 2,38 (t, J=8 MHz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,39 (s, 28H, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>) e 1,30 (s, 18H, CH<sub>3</sub>).

## 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 4.

No espectro de absorção dos compostos sintetizados nota-se semelhanças no perfil dos espectros. As duas moléculas apresentam bandas relacionadas a transições do tipo π→π\*, que ocorrem na faixa de 250 nm a 350 nm (YU; ZHANG; LIU, 2008). Na molécula do fluoreno éster bromado (Figura 4 - Vermelho) observa-se uma banda de maior absorção em 284 nm, um ombro em aproximadamente 303 nm e uma banda de menor absorção em 315 nm.

Figura 4 – Espectros de UV-Vis do (vermelho) Fluoreno éster bromado e (azul) Fluoreno éster borônico.

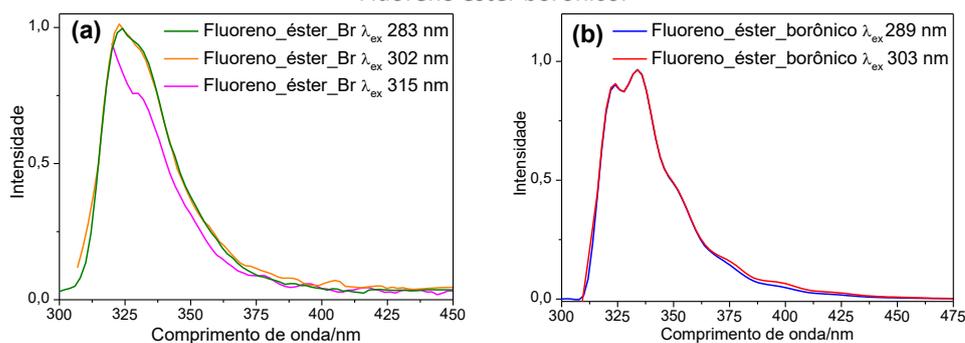


Fonte: Autoria própria (2020).

O espectro de absorção do fluoreno éster borônico (Figura 4 - Azul) apresentam uma banda mais intensa em 317 nm, e comparando o espectro desta molécula com os seus precursores observa-se um pequeno deslocamento batocrômico de 3 nm.

Os espectros de emissão de fluorescência dos compostos em solução de clorofórmio estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Espectros de emissão de fluorescência do (a) Fluoreno éster bromado e (b) Fluoreno éster borônico.



Fonte: Autoria própria (2020).

No espectro de emissão do Fluoreno éster bromado (Figura 5 - a) observa-se uma banda mais intensa de emissão em 324 nm, a qual é atribuída a transições eletrônicas 0-0. Quando houve a variação do comprimento de excitação, a banda mais intensa praticamente não mostrou alteração. Para o composto borônico (Figura 5 - b), observa-se uma independência do comprimento de onda de excitação, ou seja, há o mesmo perfil espectral em ambas as excitações. A banda de emissão mais intensa em aproximadamente 334 nm, com um ombro em 324 nm, que são atribuídas a transições 0-0. Os dois compostos sintetizados apresentaram emissão no ultravioleta próximo.

## CONCLUSÃO

Foram sintetizados e caracterizados dois derivados do fluoreno, o fluoreno éster bromado e o fluoreno éster borônico. O estudo fotofísico realizado com as técnicas de UV-Vis e fluorescência apresentaram os resultados esperado. Estudos futuros serão realizados para o uso da espécie borônica em reações de polimerização, onde os polímeros sintetizados serão aplicados em camada ativa de dispositivos optoeletrônicos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Tecnológica do Paraná pela bolsa de iniciação científica, ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), ao Centro de Ressonância Magnética Nuclear (CRMN) da UFPR, ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) e ao Departamento de Química e Biologia (DAQBI) do Campus Curitiba.

## REFERÊNCIAS

- ABDULLAH et al. Solution processed bulk heterojunction organic solar cells using small organic semiconducting materials based on fluorene core unit. **Optical Materials**, v. 91, n. March, p. 425–432, 2019.
- CHENG, Y. J.; YANG, S. H.; HSU, C. S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 11, p. 5868–5923, 2009.
- GHOSH, S. et al. Effect of heteroatom (S/Se) juggling in donor-acceptor-donor (D-A-D) fused systems: Synthesis and electrochemical polymerization. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 20, p. 11568–11575, 2017.
- JUSTIN THOMAS, K. R.; BAHETI, A. Fluorene based organic dyes for dye sensitised solar cells: structure–property relationships. **Materials Technology**, v. 28, n. 1–2, p. 71–87, 12 mar. 2013.
- KULARATNE, R. S. et al. Donor–acceptor semiconducting polymers for organic solar cells. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 743–768, 15 fev. 2013.
- LI, J. et al. A water-soluble conjugated polymer with pendant disulfide linkages to PEG chains: A highly efficient ratiometric probe with solubility-induced fluorescence conversion for thiol detection. **Macromolecules**, v. 48, n. 4, p. 1017–1025, 2015.
- LIU, C. et al. Low bandgap semiconducting polymers for polymeric photovoltaics. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 17, p. 4825–4846, 2016.

RODRIGUES, P. C. et al. Electronic structure and optical properties of an alternated fluorene-benzothiadiazole copolymer: Interplay between experimental and theoretical data. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 14, p. 3681–3690, 2012.

SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene{,} (CH). **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, n. 16, p. 578–580, 1977.

WALLACE, J. U.; CHEN, S. H. Fluorene-Based Conjugated Oligomers for Organic Photonics and Electronics. In: **Polyfluorenes**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. 212p. 145–186.

WU, C.-S.; SU, H.-C.; CHEN, Y. Synthesis and chemosensory application of water-soluble polyfluorenes containing carboxylated groups. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 12, n. 30, p. 5682, 26 jun. 2014.

YU, D.; ZHANG, Y.; LIU, B. Interpolyelectrolyte complexes of anionic water-soluble conjugated polymers and proteins as platforms for multicolor protein sensing and quantification. **Macromolecules**, v. 41, n. 11, p. 4003–4011, 2008.