



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102018016840-1 A2



(22) Data do Depósito: 17/08/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 27/02/2020

(54) **Título:** SÍNTESE DE UM COMPOSTO DA CLASSE DE FLUORÓFOROS, COMPOSTO OBTIDO E SEU USO, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ BRANCA E DIODOS OBTIDOS

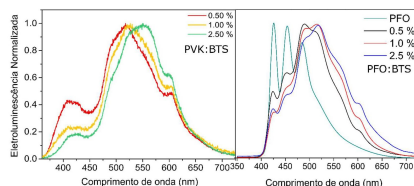
(51) **Int. Cl.:** C07D 513/00.

(52) **CPC:** C07D 513/00.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP; UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS.

(72) **Inventor(es):** LUIS GUSTAVO TEIXEIRA ALVES DUARTE; JÔNATAS FALEIRO BERBIGIER; JOSÉ CARLOS GERMINO; MARCELO MEIRA FALEIROS; FABIANO SEVERO RODEMBUSCH; TERESA DIB ZAMBON ATVARIS.

(57) **Resumo:** SÍNTESE DE UM COMPOSTO DA CLASSE DE FLUORÓFOROS, COMPOSTO OBTIDO E SEU USO, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ BRANCA E DIODOS OBTIDOS. A presente invenção refere-se a uma síntese de uma classe de fluoróforos desenvolvido pela combinação das classes dos salicilidenos e benzazóis, bem como o composto obtido e sua aplicação tecnológica na forma de diodo emissor de luz (WOLED). A referida síntese obtém um composto que possui propriedades ópticas e eletrônicas diferenciadas e com grande potencial de aplicação em diodos emissores de luz. Assim, adicionalmente, a presente invenção refere-se um processo de obtenção de diodos orgânicos emissores de luz branca (WOLEDs) bem como os diodos obtidos.



**SÍNTESE DE UM COMPOSTO DA CLASSE DE FLUORÓFOROS, COMPOSTO  
OBTIDO E SEU USO, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DIODOS ORGÂNICOS  
EMISSORES DE LUZ BRANCA E DIODOS OBTIDOS**

**Campo da invenção:**

[001] A presente invenção se insere no campo de aplicação da química e eletricidade, mais especificamente na área de dispositivos de estado sólido usando materiais orgânicos como parte ativa especialmente adaptados para emissão de luz, uma vez que se refere a uma síntese inédita de uma classe de fluoróforos desenvolvido pela combinação das classes dos salicilidenos e benzazóis, bem como o composto obtido e sua aplicação tecnológica na forma de diodo emissor de luz branca (*White Organic Light Emitting Diode - WOLED*).

**Fundamentos da invenção:**

[002] Dinâmicas físico-químicas consequentes da absorção de radiação na região do ultravioleta e do visível (UV/Vis) por sistemas moleculares são objetos de estudo em muitas áreas da ciência. O desenvolvimento de tais sistemas tem inúmeras aplicações, incluindo o design de dispositivos optoeletrônicos, sensores químicos ou de materiais e produção de imagens.

[003] A reação de transferência protônica intramolecular no estado excitado (*ESIPT*) tem grande relevância no campo da ciência dos materiais com o desenvolvimento de sondas fluorescentes e dispositivos fotônicos. Trata-se de uma reação comum em sistemas aromáticos com átomos que promovem ligação de hidrogênio intramolecular. Com a transferência do próton, há geração de um equilíbrio tautomérico entre duas espécies no estado

eletrônico excitado. Neste contexto, o solvente tem sua importância na estabilização das espécies presentes no estado excitado, influenciando o tempo de vida de  $N^*$ . Em solvente polar prótico (metanol, etanol, etc.) pode haver uma interação forte de  $N$  com o meio, gerando uma competição com a transferência protônica intermolecular.

[004] Experimentalmente, pode-se identificar a ocorrência da ESIPT pela emissão de luz no estado estacionário. Em meios de elevada polaridade, a ligação de hidrogênio intramolecular impede que se forme  $T^*$  e se espera somente a banda da forma  $N^*$ . Em solução, esta propriedade é bem descrita na literatura, contendo vários exemplos no emprego destas moléculas como sondas para medir polaridade do meio.

[005] Nesse sentido, a geração da ESIPT no estado sólido, especificamente através de processos elétricos (*Electrically Generated Intramolecular Proton Transfer - EGIPT*) se torna relevante e possibilita o design de dispositivos emissores de luz branca. A primeira descrição para tal finalidade é de 1996 e desde então o aproveitamento deste equilíbrio fototautomérico para fabricação de protótipos tem sido foco de pesquisa, seja através da mistura física de componentes, pela síntese de compostos com mais de um sítio reativo à ESIPT ou até mesmo pelo uso de uma única molécula com um único sítio reativo.

[006] Dentre os sistemas reativos à ESIPT há os derivados benzazólicos, moléculas constituídas por um heterociclo de cinco membros fundido à um anel aromático de seis carbonos. Este possui dois heteroátomos: o primeiro é um átomo de nitrogênio e o outro pode ser um átomo de enxofre,

oxigênio ou nitrogênio. Derivados benzazólicos constituem uma classe extremamente versátil de compostos que realizam ESIPT. Concomitantemente, tem-se a classe dos salicilidenos, bases de Schiff produzidas pela condensação de hidróxi-aldeídos ou ácidos  $\alpha$ -hidróxi-carboxílicos e diaminas aromáticas.

[007] Como uma alternativa à geração de luz branca em mostradores, a presente invenção propõe a síntese inédita de uma classe de fluoróforos desenvolvido pela combinação destas duas classes de compostos, especificamente como forma de prova de conceito pelo uso de um sistema derivado do benzotiazol, bem como sua aplicação tecnológica na forma de diodo emissor de luz: o N,N'-bis(salicilideno)-(2-(3',4'-diaminofenil)benzotiazol (BTS).

[008] Para tal, fabricou-se os dispositivos pela metodologia de processamento em solução (*spin-coating*), o qual tem como camada ativa o BTS disperso nos polímeros semicondutores poli(N-vinilcarbazol) (PVK) e poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] (PFO). Nos dois casos, desenvolveram-se WOLEDs com boa eficiência, que se equiparam aos sistemas reportados na literatura e com bom apelo tecnológico, pois a deposição de camadas ativas por *spin-coating* representa economia de energia quando se compara ao método por evaporação térmica, um passo importante na busca da sustentabilidade.

[009] No estado da técnica há alguns documentos que descrevem diversos compostos com propriedades ópticas para serem empregados como camada ativa em WOLEDs.

[010] O documento US2004001970A descreve uma série de compostos derivados de Bases de Schiff utilizados na

posterior síntese de compostos de coordenação, os quais foram empregados como camada ativa em WOLEDs, sugerindo assim, mais passos operacionais do ponto de vista da preparação da camada ativa. Além disso, estes compostos de coordenação fazem parte de dispositivos produzidos através de evaporação térmica das suas camadas constituintes, diferenciando-se do presente invento, que utiliza a tecnologia de deposição centrífuga (*spin-coating*) da camada ativa, distanciando-se, portanto, da área dos polímeros semicondutores para fabricação de diodos emissores de luz orgânicos/poliméricos. Diferentemente e vantajosamente, além da economia de materiais para produção de um dispositivo emissor de luz branca, a presente invenção propõe um sistema mais sustentável por não ser necessário o emprego de metais potencialmente tóxicos, somente de compostos orgânicos. Com uma única molécula como camada ativa e pela sua dopagem em PVK, foi possível obter luz branca (que em geral é obtida pela combinação de mais de um material) utilizando as propriedades de condução elétrica passíveis de polímeros semicondutores. Posteriormente, a mesma arquitetura de dispositivo teve suas propriedades elétricas melhoradas pelo uso do polímero PFO, neste caso aproveitou-se de sua eletroemissão de cor azul para complementar a coloração branca final.

[011] Os documentos WO2004005280, CN102395647A e US20120046472A1 também referem-se a compostos que apresentam uma característica de transferência protônica intramolecular no estado excitado (*ESIPT*). Todavia, os diodos propostos possuem a camada ativa evaporada e utilizam de mais camadas transportadoras e bloqueadoras, promovendo assim um alto

gasto de energia. Diferentemente, além de propor um composto inédito com propriedades ópticas e eletrônicas diferenciadas, a presente invenção propõe a obtenção de diodos com menos materiais gastos para atingir a emissão branca, mais sustentáveis por utilizar métodos de processamento em solução e, de forma inesperada, propõe a redução do consumo de energia e de infraestrutura para a montagem de diodos.

[012] Já o documento US2015031067A apesar de ser um derivado de salicilideno e benzazol, o referido composto não possui as mesmas propriedades ópticas do presente invento, especialmente por não possuir emissão branca. Trata-se de um outro composto, com rota sintética distinta, o qual foi empregado para detecção de íons em solução, distanciando-se da finalidade proposta para o composto BTS. Estes compostos se assemelham ao BTS por também serem reativos à ESIPT. Entretanto, o sítio reativo envolve outro grupo funcional, promovendo assim uma emissão por fluorescência que cobre toda a região do visível no espectro eletromagnético.

[013] Sendo assim, a principal inovação está no produto da síntese e sua aplicação como camada ativa em diodos emissores de luz com base em polímeros semicondutores. Trata-se de um composto inédito com propriedades ópticas e eletrônicas diferenciadas e com grande potencial de aplicação. Sua aplicação como camada ativa é ressaltada por possuir espectro de emissão cobrindo praticamente toda a região do visível por conta de uma reação química que ocorre quando o sistema é submetido à um potencial elétrico, fato de extrema relevância para produção de WOLEDs. Assim, o aproveitamento de sua eletroemissão pode ocorrer de modos

variados dependendo da coloração que se quer obter: pode-se depositar como camada ativa única e otimizar sua proporção ou pela mistura com outras camadas ativas, o que permite a utilização de processos de transferência de energia como alternativa de melhora de performance. Ainda, a arquitetura dos dispositivos descritos no presente invento também é um diferencial (diodos com base em polímeros semicondutores) pois abre margem também para produção de substratos/mostradores flexíveis.

[014] Portanto, nenhum documento do estado da técnica descreve a síntese de uma classe de fluoróforos desenvolvido pela combinação das classes dos salicilidenos e benzazóis, bem como a aplicação tecnológica na forma de diodo emissor de luz do composto obtido N,N'-bis(salicilideno)-(2-(3',4'-diaminofenil)benzotiazol (BTS), tal como proposto pela presente invenção.

**Breve descrição da invenção:**

[015] A presente invenção refere-se a uma rota sintética de uma classe de fluoróforos desenvolvido pela combinação das classes dos salicilidenos e benzazóis, bem como o composto obtido e sua aplicação tecnológica na forma de WOLED.

[016] A referida rota sintética compreende as etapas de a) adicionar 0,2 mmol de 2-(3',4'-diaminofenil)benzotiazol e 0,4 mmol de aldeído salicílico em meio etanólico; b) aquecer a mistura em refluxo, na temperatura de ebulição do solvente, preferencialmente a 78°C, por 24 horas, de modo a garantir conversão total dos reagentes em produto; e c) filtrar, lavar e recristalizar a mistura.

[017] Desse modo obtém-se o composto N,N'-bis(salicilideno)-(2-(3',4'-diaminofenil)benzotiazol (BTS) na forma de um sólido laranja com 90 % de rendimento, o qual possui propriedades ópticas e eletrônicas diferenciadas e com grande potencial de aplicação em diodos emissores de luz.

[018] Assim, adicionalmente, a presente invenção refere-se um processo de obtenção de diodos orgânicos emissores de luz branca (WOLEDs) pela metodologia de processamento em solução (*spin-coating*) através da deposição de pelo menos uma camada ativa de BTS disperso nos polímeros semicondutores poli(N-vinilcarbazol) (PVK) e poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] (PFO), bem como os diodos obtidos.

**Breve descrição das figuras:**

[019] Para obter uma total e completa visualização do objeto desta invenção, são apresentadas as figuras as quais se faz referências, conforme se segue.

[020] A Figura 1 é um esquema da síntese da base de Schiff BTS, em que o composto (a) foi obtido comercialmente, (b) é resultado da hidrólise básica de (a), (c) é o produto da condensação de aminotiofenol (redução de (b) com uso de PBu3) com o ácido 3,4-diaminobenzóico, e a base de Schiff denominada "BTS" é o resultado da reação de condensação entre (c) e aldeído salicílico.

[021] A Figura 2 é o resultado de um espectro Vibracional do BTS.

[022] A Figura 3 é o resultado de um espectro de Ressonância Magnética de 1H do BTS.

[023] A Figura 4 apresenta uma disposição espacial



da estrutura do BTS em sua forma cristalina a partir da técnica de Difração de Raios-X de Monocristal.

[024] A Figura 5 apresenta graficamente o espectro eletrônico normalizado de emissão (PL -  $\lambda_{exc} = 335 \text{ nm}$ ,  $420 \text{ nm}$ ,  $460 \text{ nm}$ ) e excitação (PLE - obtidos a partir dos máximos da PL) em DMSO em que o espectro de absorção foi inserido (gráfico de pontos) para auxiliar na visualização do espectro de PLE, e a concentração do BTS foi  $8.5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

[025] A Figura 6 apresenta graficamente os espectros eletrônicos normalizados de absorção (gráfico em pontos), PL e PLE para o BTS em piridina com a variação da excitação. Concentração:  $8.5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

[026] A Figura 7 apresenta graficamente os espectros de eletroluminescência dos WOLEDs feitos utilizando PVK (esquerda) e PFO (direita).

**Descrição detalhada da invenção:**

[027] A presente invenção refere-se a uma rota sintética de uma classe de fluoróforos desenvolvido pela combinação das classes dos salicilidenos e benzazóis, bem como o composto obtido.

[028] Mais detalhadamente, a referida síntese compreende as etapas de:

- a) Adicionar  $0,2 \text{ mmol}$  de  $2-(3',4'$ -diaminofenil)benzotiazol e  $0,4 \text{ mmol}$  de aldeído salicílico em meio etanólico;
- b) Aquecer a mistura em refluxo; e
- c) Filtrar, lavar e recristalizar a mistura.

[029] Na etapa "a", a mistura dos referidos compostos é realizada em um recipiente adequado para aquecimento. Na concretização, sem, no entanto, restringir

a esta modalidade, foi utilizado como recipiente adequado para aquecimento um balão de fundo redondo de uma boca acoplado à um condensador.

[030] É válido ressaltar que com o intuito de exemplificar a invenção, a síntese foi realizada em recipientes adequados, tais como béqueres, balões volumétricos, erlenmeyers, tubos falcon e provetas. Todavia, é oportuno ressaltar que a presente invenção não é limitada pelos referidos exemplos, podendo ser utilizados outros recipientes para reprodução em escala industrial.

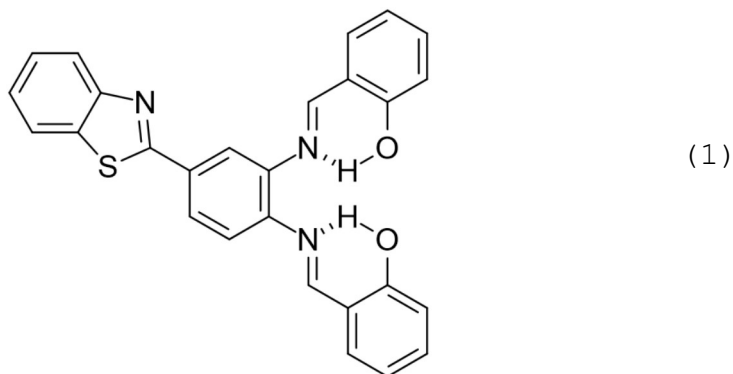
[031] Ainda na etapa "a", preferencialmente a reação é realizada em 15 ml de etanol.

[032] Na etapa "b", preferencialmente a mistura é aquecida em refluxo, na temperatura de ebulição do solvente, preferencialmente a 78°C, por 24 horas, de modo a garantir conversão total dos reagentes em produto.

[033] Ao término do período, na etapa "c" o produto desejado precipita no meio reacional, o qual é filtrado, lavado com etanol e recristalizado utilizando etanol/tetrahidrofurano (EtOH/THF). Mais especificamente, o precipitado é filtrado a vácuo e lavado com etanol a frio. Posteriormente, o composto é dissolvido em etanol/tetrahidrofurano sob aquecimento, de modo que a mistura chegue à ebulição e todo produto solubilize. Posteriormente, a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) é atingida de forma naturalmente para formação dos cristais.

[034] Ao final, o produto é obtido na forma de um sólido laranja com 90 % de rendimento e ponto de fusão 224-226 °C, certificando sua pureza. O referido composto

apresenta a estrutura química (1) e nomenclatura N,N'-bis(salicilideno)-(2-(3',4'-diaminofenil)benzotiazol), aqui abreviado por BTS.



[035] Para melhor entendimento, a Figura 1 apresenta um esquema da síntese da base de Schiff BTS, em que o composto (a) foi obtido comercialmente, (b) é resultado da hidrólise básica de (a), (c) é o produto da condensação de aminotiofenol (redução de (b) com uso de PBu<sub>3</sub>) com o ácido 3,4-diaminobenzóico, e a base de Schiff denominada "BTS" é o resultado da reação de condensação entre (c) e aldeído salicílico.

[036] Para melhor definir a caracterização do referido composto, o BTS compreende RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ=ppm) 6.52-6.59 ppm (m, 2H), 6.73-6.80 ppm (d, 2H, J= 8.5Hz), 7.25-7.32 ppm (t, 2H, J= 7Hz), 7.42-7.56 ppm (dd, 2H, J= 7Hz), 7.47-7.62 ppm (dt, 2H, J= 7.5 Hz), 8.06 ppm (s, 2H), 8.09-8.18 ppm (dd, 2H, J= 8Hz), 8.49 ppm (s, 1H), 9.06 ppm (s, 1H) and 9.15 ppm (s, 1H). Infravermelho (cm<sup>-1</sup>): 3058 (v CHarom), 1609- 1592 (v C=N), 755 (v C-S).

[037] Através das espectroscopias eletrônicas de absorção e emissão, foi possível demonstrar que o sistema encontra-se nas suas formas protonada (N) e desprotonada (A) no estado fundamental. Foi observado a alta reatividade do

sistema em termos da fotoreação de transferência de prótons no estado excitado (ESIPT) e o equilíbrio tautomérico formado no estado excitado ( $N^* \leftrightarrow T^*$ ).

[038] Adicionalmente, a presente invenção refere-se ao uso do composto BTS para aplicação em diodos emissores de luz.

[039] Para tal, o BTS pode ser aplicado como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos. Sua aplicação como camada ativa é ressaltada por possuir espectro de emissão cobrindo praticamente toda a região do visível, fato de extrema relevância para produção de dispositivos de emissão branca (WOLEDs). Assim, o aproveitamento de sua eletroemissão pode ocorrer de modos variados dependendo da coloração que se quer obter: pode-se depositar o sistema como camada ativa única e otimizar sua proporção ou pela mistura com outras camadas ativas, o que permite a utilização de processos de transferência de energia como alternativa de melhora de performance. Além disso, pode também ser utilizado para formação de complexos com metais de transição ou como analito para quantificação de íons metálicos em solução.

[040] Para comprovar que o referido composto pode ser usado em diodos emissores de luz, fabricou-se os dispositivos pela metodologia de processamento em solução (spin-coating), o qual tem como camada ativa o BTS disperso nos polímeros semicondutores poli(*N*-vinilcarbazol) (PVK) e poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] (PFO). Nos dois casos, desenvolveram-se diodos orgânicos emissores de luz branca (*White Organic Light Emitting Diodes* - WOLEDs) com boa eficiência, que se equiparam aos sistemas reportados na literatura e com bom apelo tecnológico, pois a deposição de

camadas ativas por *spin-coating* representa economia de energia quando se compara ao método por evaporação térmica, um passo importante na busca da sustentabilidade.

[041] Desse modo, o processo de obtenção dos WOLEDs compreende as etapas de:

a) Lavar em banho de ultrassom os substratos de ITO ( $25 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ) com uma mistura de solventes;

b) Depositar pelo menos uma camada de poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) por *spin-coating*;

c) Depositar pelo menos uma camada de espessura de 60 a 85 nm das misturas físicas PVK:BTS e PFO:BTS (0,5%, 1,0% e 2,5 % mol/mol) vindos de uma solução em tetrahidrofurano ( $2,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) sob atmosfera inerte;

d) Evaporar uma camada de espessura de cálcio e alumínio metálicos por evaporação térmica.

[042] Na etapa "a", a referida mistura de solventes compreende os solventes selecionados do grupo que consiste em água deionizada, álcool isopropílico, detergente neutro e acetona, em que mais especificamente a lavagem é realizada em etapas sendo primeiramente em uma mistura de água destilada e detergente neutro (50%/50% v/v), seguido de acetona e posteriormente álcool isopropílico.

[043] Na etapa "b", sobre os substratos, deposita-se uma camada, preferencialmente 30 nm de espessura, de poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) por *spin-coating*. Para tal, utiliza-se preferencialmente os seguintes parâmetros: 5000 rpm de agitação, por 60s, em que passa-se por *recozimento* por pelo menos 30 min à  $110^{\circ}\text{C}$ .

[044] Na etapa "c", alternativamente, os dispositivos em PFO devem compreender logo sobre o ITO uma camada extra de PVK ( $2.6 \times 10^{-2}$  mol/L), depositado à, preferencialmente, 3000 rpm por 60s. Ainda na etapa "c", a câmara de atmosfera inerte deve ser ajustada para as menores condições possíveis, por exemplo  $[H_2O] < 1$  ppm e  $[O_2] < 40$  ppm.

[045] Na etapa "d", preferencialmente, é evaporada uma camada de cálcio (30 nm) e alumínio (100 nm) metálicos por evaporação térmica com auxílio de uma câmara de evaporação, tal como *mBraun Evaporator*.

[046] Assim, através do processo proposto obtêm-se dispositivos WOLEDs, os quais compreendem:

- vidro recoberto com óxido de índio dopado com estanho (ITO) e poli (3,4-etilenodioxítiofeno) sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS);

- de 0,5 a 2,5% de PVK:BTS, preferencialmente  $2,6 \times 10^{-2}$  mol/L; e

- de 0,5% a 2,5% de PFO:BTS, preferencialmente  $2,6 \times 10^{-2}$  mol/L.

[047] Em uma modalidade preferida da presente invenção, os referidos WOLEDs obtidos são:

- vidro|ITO|PEDOT:PSS|PVK:BTS (0,5%, 1,0% e 2,5% mol/mol)|Ca|Al; e

- vidro|ITO|PEDOT:PSS|PVK|PFO:BTS (0,5%, 1,0% e 2,5 % mol/mol)|Ca|Al.

[048] As camadas de ITO e alumínio metálico atuam como ânodo e cátodo, respectivamente. O polímero PEDOT:PSS atua como injetor de buracos, o PVK como bloqueador de elétrons e transportador de buracos, o PFO atua como

transportador de buracos e a camada de cálcio metálico auxilia na mobilidade de cargas.

[049] As propriedades ópticas e elétricas dos WOLEDs foram obtidas após encapsulamento dos dispositivos com uma resina epóxi.

[050] Ainda, a arquitetura dos referidos WOLEDs da presente invenção permite também a produção de substratos/mostradores flexíveis, caso o substrato utilizado for, alternativamente ao substrato de vidro recoberto por ITO, um substrato de material flexível.

[051] Para comprovar o potencial dos WOLEDs aqui propostos a seguir são apresentados exemplos da invenção e testes realizados.

#### **Testes Realizados**

- Síntese do *N,N'*-bis(salicilideno)-(2-(3',4'-diaminofenil)benzotiazol) [BTS]:

[052] Em um balão de 25 mL, foram adicionados 15 mL de etanol, 50.0 mg (0.2 mmol) de 2-(3',4'-diaminofenil)benzotiazol e 44.2 µL (50.6 mg, 1.146 g cm<sup>-3</sup>, 0.4 mmol) de aldeído salicílico. Esta mistura foi aquecida em refluxo por 24h. Ao término do período, o balão teve sua mistura filtrada, o precipitado filtrado foi lavado com etanol e recristalizado pelo método dos dois solventes em Etanol/Tetrahidrofurano (EtOH/THF). Ao final, o produto foi obtido na forma de um sólido laranja com 90 % de rendimento.

- Difração de Raio-X de Monocristal:

[053] Para obtenção dos cristais da amostra, foi realizado procedimento de recristalização pelo método de dois solventes: 30 mg do BTS foram adicionados em 20 mL de etanol à quente, em conjunto tetrahidrofurano (THF) foi

adicionado gota à gota até completa solubilização da amostra. A mistura final foi deixada em repouso à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) permitindo a formação lenta de precipitado na forma de cristais agulha. A estrutura do composto BTS foi resolvida a partir da técnica de difração de raios-X de monocristal pelo equipamento *APEX2* da marca *Bruker*®. Os dados foram tratados fazendo uso dos softwares *SAINT*, *SHELXS97* e *SHELXL2014/7*, também da marca *Bruker*®, para refinamento e resolução da estrutura.

[054] Com relação ao espectro de infravermelho (IV), esperava-se observar a presença dos estiramentos das hidroxilas fenólicas, mas devido a formação de ligação de hidrogênio (LH) intramolecular, este sinal, na região de 3700-3300  $\text{cm}^{-1}$ , não foi observado. O espectro de Infravermelho (Figura 2) apresenta como banda principal para caracterização do BTS os estiramentos do grupo imina (C=N) que se dá entre 1609  $\text{cm}^{-1}$  e 1592  $\text{cm}^{-1}$ .

[055] No espectro de RMN de prótons (Figuras 3A-B), o primeiro conjunto de sinais interessante para comprovação da estrutura do sistema sintetizado seria o singlete das hidroxilas fenólicas, novamente estes não aparecem no espectro devido a presença de LH intramolecular. O segundo conjunto de sinais relevante refere-se ao grupo imina, os hidrogênios referentes às ligações -N=CH- encontram-se na região esperada em 9.06 ppm e 9.15 ppm - tem-se dois tipos de sinais para estes prótons pois o sistema não é simétrico.

[056] Por fim, a última análise realizada para caracterização do ligante BTS foi a de difração de raio X de monocristal. Neste ponto, a molécula foi recristalizada pelo método de dois solventes fazendo uso de etanol e THF. Esta



análise ofereceu os parâmetros da cela unitária do composto, o qual pertence ao grupo pontual P21/c do sistema monoclinico. A Figura 4 apresenta em um gráfico com os átomos desta estrutura na forma de elipsóides e sua disposição espacial quando cristalina, nela pode-se observar que um dos anéis de fenol que originam a função salicilideno encontra-se fora do plano.

- Caracterização Fotofísica:

[057] Os espectros de absorção, emissão e excitação no estado estacionário foram coletados utilizando os equipamentos da *Hewlett Packard*® modelo 8452 A e o espectrofluorímetro de contagem de fótons da *ISS*® modelo PC1. O composto foi dissolvido em soluções estoque de dimetilsulfóxido (DMSO) para concentração final de  $1.0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e dissolvido para concentração final de  $3.0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> à  $1.5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> para obtenção dos espectros de absorção e  $8.5 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> para os de emissão/excitação. O rendimento quântico de fluorescência foi determinado de forma relativa ao do padrão sulfato de quinino em ácido sulfúrico  $0.5$  mol L<sup>-1</sup>, com o padrão na concentração de  $8.5 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, pela equação 1 a seguir:

$$\phi = \frac{F_i \varepsilon_p n_i^2}{F_p \varepsilon_i n_p^2} \phi_p \quad (1)$$

onde  $F_i$  e  $F_p$  representam as áreas integradas das emissões da amostra e do padrão,  $\varepsilon_i$  e  $\varepsilon_p$  os coeficientes de absorvidade,  $n_i^2$  e  $n_p^2$  os índices de refração dos solventes de cada sistema (amostra e padrão) e  $\phi_p$  é o rendimento quântico do padrão.

[058] Todas as análises foram realizadas em cubeta

de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico.

[059] Para a caracterização do perfil de emissão da molécula, foi definido como o sistema se comporta no estado excitado. A excitação em diferentes comprimentos de onda e a obtenção dos espectros de excitação (PLE) baseados nos máximos de emissão (PL) permitiu avaliar qual(is) espécie(s) se encontra(m) nos estados fundamental e excitado (Figura 5).

[060] Para a emissão do BTS, esperava-se a presença de uma espécie no estado fundamental e duas no estado excitado, como consequência da ocorrência do equilíbrio fototautomérico entre as formas  $N^*$  e  $T^*$  - o valor de Stokes Shift superior a  $6000\text{ cm}^{-1}$  para a banda em torno de 490 nm indica isso. Porém, a partir dos espectros de PL e PLE apresentados na Figura 6, fica evidente a presença de duas espécies distintas em equilíbrio no estado fundamental e três no estado excitado. Ou seja, existe uma terceira espécie a ser atribuída e que também se encontra no estado fundamental. Neste sentido, a estratégia escolhida para resolução de tal problema foi a realização do mesmo estudo fotofísico em piridina, como apresentado na Figura 6.

[061] Piridina é um solvente de elevada basicidade, isto significa que em piridina o BTS se encontrará na sua forma desprotonada. Quando a PL é tomada à 335 nm é possível verificar a presença residual da forma protonada, com máximo em torno de 370 nm, valor próximo ao encontrado para forma protonada do ligante nos outros solventes. E é esta a espécie presente nas outras situações (Figura 5) tanto no estado fundamental quanto no estado excitado, aparecendo como uma terceira banda no espectro de emissão com máximo em

aproximadamente 530 nm.

[062] Portanto, a molécula BTS em solução se encontra no estado fundamental nas formas protonada (N) e desprotonada (A), e no estado excitado se mostra reativa ao processo de transferência intramolecular de prótons (ESIPT) produzindo o tautômero T\*, o qual desativa radiativamente e, quando no estado fundamental (T), sofre recombinação originando a forma N (Transferência intramolecular de prótons no estado fundamental, do inglês "Ground State Intramolecular Proton Transfer - GSIPT).

[063] Ainda com relação ao espectro da Figura 5, a dependência do solvente contraria a tendência esperada com o aumento da polaridade. A forma T\* tem seu espectro deslocado para o azul com o aumento da polaridade do meio, o que evidencia novamente a importância da LH intramolecular para estabilização do estado excitado. As duas outras espécies, N\* e A\*, têm seus espectros deslocando para o vermelho pelo aumento das forças de interação soluto-solvente com a criação de LH intermoleculares, mais intensa para a forma A\* por ser um ânion.

- Eletroluminescência dos WOLEDs:

[064] As curvas de corrente por tensão foram medidas com o 2400 eletrômetro *Keithley SourceMeter*. Os espectros de eletroluminescência foram adquiridos utilizando o espectrômetro de bancada USB2000+ da *Ocean Optics*. Ainda, foram obtidas as curvas de luminância por tensão e as coordenadas de cromaticidade, seguindo a definição de 1931 da Comissão Internacional de Iluminação (CIE 1931), usando o luminômetro da *Konica Minolta CS-100A* e uma lente n°. 110,  $\varnothing = 40,5$  mm.

[065] O primeiro conjunto de WOLEDs do BTS em PVK resultou na geração de luz branca para todas as frações utilizadas (0.5%, 1.0% e 2.5% mol/mol), com coordenadas CIE 1931 muito próximas: (0.29,0.36), (0.31,0.40) e (0.33,0.39), respectivamente. A dopagem de 1,0% foi a que ofereceu melhores resultados, com luminância e densidade de corrente 34 cd m<sup>-2</sup>, 0,46 A cm<sup>-2</sup> e CIE em (0,31;0,40) quando empregado 13,5V. Este dispositivo tem melhor desempenho que o obtido por Jenekhe *et al* em 1996. Na ocasião, foi empregado um polímero semiconductor com unidades reativas à ESIPT, porém atingindo somente 1 cd m<sup>-2</sup> e 12 mA cm<sup>-2</sup>.

[066] Os dispositivos em PFO apresentou dois conjuntos de emissão (Figura 7), uma relativa ao polímero de cor azul (420-498 nm) e outra de cor verde (500-650 nm). Na comparação com PFO puro (L = 213 cd m<sup>-2</sup>, J = 3.0 A cm<sup>-2</sup>,  $\eta$  = 0.1 cd A<sup>-1</sup>), as emissões em 514 nm e 518 nm foram atribuídas à forma T\* do BTS, dependendo da concentração. Para os WOLEDs produzidos com as misturas, as frações molares 0,5% e 1,0% ofereceram os melhores desempenhos, sendo muito similares em termos de luminância (492 cd m<sup>-2</sup> and 439 cd m<sup>-2</sup>, respectivamente), mas densidade de corrente muito distintas (10.0 A cm<sup>-2</sup> e 60.0 A cm<sup>-2</sup>, respectivamente). PFO com 2,5% mol/mol de BTS acende em voltagem muito superior (Von = 16.5V), de modo similar à diluição em PVK, novamente como consequência de agregação. Entretanto, PFO:BTS resultou em luz branca, com o melhor dispositivo na dopagem de 0,5% mol/mol e coordenadas CIE 1931 em (0,23;0,30).

Tabela 1 - Resumo dos parâmetros óticos eletrônicos obtidos por todos os WOLEDs.

			$\lambda_{EL}$	$V_{on}$	L (cd m <sup>-2</sup> )	J (A cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ (mcd)	CIE
--	--	--	----------------	----------	-------------------------	-------------------------	--------------	-----

			(nm)	(V)	<sup>2)</sup>	<sup>2)a</sup>	A <sup>-1</sup> )	1931 (x,y)
	<b>BTS % (mol/mol)</b>							
<b>PVK:BTS</b>	0,5	N*	415	9,0	16	0,21	7.6	(0.29, 0.36)
		T*	518					
	1,0	N*	415	9,5	34	0,46	7.5	(0.31, 0.40)
		T*	525					
	2,5	N*	423	16,5	19	0,20	9.6	(0.33, 0.39)
		T*	547					
<b>PFO:BT S</b>	0,5 %	PFO	424, 452, 489	7,0	492	0,010	378	(0.23, 0.30)
		T*	514					
	1,0 %	PFO	426, 452, 489	7,5	439	0,060	190	(0.21, 0.35)
		T*	516					
	2,5 %	PFO	424, 452, 490	16,5	58	0,040	29	(0.28, 0.35)
		T*	518					

<sup>a</sup>Os valores de densidade de corrente correspondem ao máximo de luminância.

[067] Portanto, através dos testes realizados, comprova-se que a aplicação de BTS como camada ativa é ressaltada por possuir espectro de emissão cobrindo praticamente toda a região do visível por conta de uma reação química que ocorre quando o sistema é submetido à um potencial elétrico, fato de extrema relevância para produção de diodos de emissão branca (WOLEDs). Assim, o aproveitamento de sua eletroemissão pode ocorrer de modos variados dependendo da coloração que se quer obter: pode-se depositar como camada ativa única e otimizar sua proporção ou pela mistura com outras camadas ativas, o que permite a utilização

de processos de transferência de energia como alternativa de melhora de performance.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Síntese de um composto da classe dos fluoróforos **caracterizado** pelo fato de compreender as etapas de:

a) Adicionar 0,2 mmol de 2-(3',4'-diaminofenil)benzotiazol e 0,4 mmol de aldeído salicílico em meio etanólico;

b) Aquecer a mistura em refluxo; e

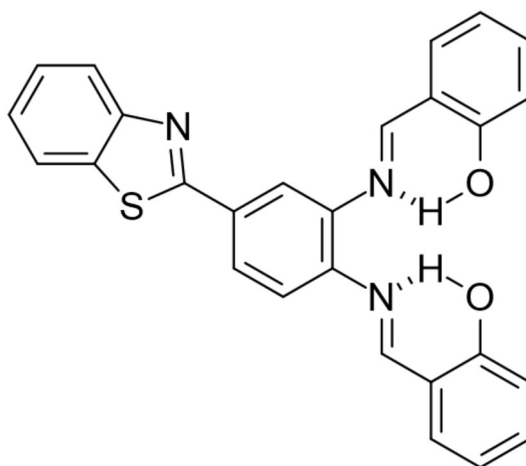
c) Filtrar, lavar e recristalizar a mistura.

2. Síntese, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de, na etapa "b", preferencialmente a mistura ser aquecida em refluxo por 24 horas.

3. Síntese, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de, na etapa "c", o produto precipitado no meio reacional ser filtrado a vácuo e lavado com etanol a frio; e posteriormente o composto ser dissolvido em etanol/tetrahidrofurano (EtOH/THF) sob aquecimento, em que a temperatura ambiente é atingida de forma naturalmente para formação dos cristais.

4. Síntese, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de o produto precipitado ser um sólido laranja com preferencialmente 90 % de rendimento.

5. Composto da classe dos fluoróforos **caracterizado** pelo fato de apresentar estrutura química (1)



(1)

e apresentar RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ =ppm) 6.52-6.59 ppm (m, 2H), 6.73-6.80 ppm (d, 2H,  $J$ = 8.5Hz), 7.25-7.32 ppm (t, 2H,  $J$ = 7Hz), 7.42-7.56 ppm (dd, 2H,  $J$ = 7Hz), 7.47-7.62 ppm (dt, 2H,  $J$ = 7.5 Hz), 8.06 ppm (s, 2H), 8.09-8.18 ppm (dd, 2H,  $J$ = 8Hz), 8.49 ppm (s, 1H), 9.06 ppm (s, 1H) and 9.15 ppm (s, 1H). Infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3058 (v CHarom), 1609- 1592 (v C=N), 755 (v C-S).

6. Composto, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de apresentar reatividade do sistema em termos da fotoreação de transferência de prótons no estado excitado (ESIPT) e equilíbrio tautomérico formado no estado excitado ( $N^* \leftrightarrow T^*$ ), e se encontrar na sua forma protonada (N) e desprotonada (A) no estado fundamental.

7. Composto, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **caracterizado** pelo fato de ser obtido conforme a síntese descrita em qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

8. Uso do composto da classe dos fluoróforos **caracterizado** pelo fato de ser para a aplicação em diodos emissores de luz, em que o composto é conforme definido em qualquer uma das reivindicações 5 a 7.

9. Uso, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de ser aplicado como camada ativa única ou a mistura de camadas em dispositivos optoeletrônicos, preferencialmente dispositivos de emissão branca (WOLEDs).

10. Uso, de acordo com a reivindicação 8 ou 9, **caracterizado** pelo fato de ser para formação de complexos com metais de transição ou como analito para quantificação de íons metálicos em solução.

11. Processo de obtenção de diodos orgânicos emissores



de luz branca (WOLEDs) **caracterizado** pelo fato de compreender as etapas de:

a) Lavar em banho de ultrassom os substratos de ITO ( $25 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ) com uma mistura de solventes;

b) Depositar pelo menos uma camada de poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) por metodologia de processamento em solução (*spin-coating*);

c) Depositar pelo menos uma camada de espessura de 60 a 70 nm das misturas físicas polímeros semicondutores: BTS (0,5%, 1,0% e 2,5 % mol/mol) vindos de uma solução em tetrahidrofurano ( $2,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) sob atmosfera inerte;

d) Evaporar uma camada de espessura de cálcio e alumínio metálicos por evaporação térmica.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de na etapa "a", alternativamente, o substrato de vidro recoberto por ITO ser substituído por um substrato de material flexível; e a referida mistura de solventes compreender os solventes selecionados do grupo que consiste em água deionizada, álcool isopropílico, detergente neutro e acetona, em que mais especificamente a lavagem é realizada em etapas sendo, primeiramente em uma mistura de água destilada e detergente neutro (50%/50% v/v), seguido de acetona e posteriormente álcool isopropílico; em que preferencialmente, a lavagem dos substratos é realizada em 15 minutos.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de na etapa "b", os parâmetros do *spin-coating* serem, preferencialmente 5000 rpm de agitação por 60s, em que passa-se por *recozimento* por pelo menos 30 min à  $110^{\circ}\text{C}$ .

14. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de os polímeros semicondutores serem os polímeros poli(*N*-vinilcarbazol) (PVK) e poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] (PFO), e o composto BTS ser conforme definido em qualquer uma das reivindicações 5 a 7.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 11 ou 14, **caracterizado** pelo fato de na etapa "c", alternativamente, os dispositivos em PFO compreenderem sobre o ITO pelo menos uma camada extra de PVK ( $2,6 \times 10^{-2}$  mol/L) depositado à, preferencialmente 3000 rpm por 60s, em que a câmara de atmosfera inerte é ajustada para as menores condições possíveis, tais como  $[H_2O] < 1$  ppm e  $[O_2] < 40$  ppm.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de na etapa "d", preferencialmente, ser evaporada uma camada de cálcio (30 nm) e alumínio (100 nm) metálicos por evaporação térmica com auxílio de uma câmara de evaporação.

17. Diodos orgânicos emissores de luz branca (WOLEDs) **caracterizados** pelo fato de compreenderem um substrato de vidro recoberto com óxido de índio dopado com estanho (ITO) e poli (3,4-etilenodioxitiofeno) sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS); e de 0,5 a 2,5% de PVK:BTS, preferencialmente  $2,6 \times 10^{-2}$  mol/L; e de 0,5 a 2,5% de PFO:BTS, preferencialmente  $2,6 \times 10^{-2}$  mol/L.

18. Diodos, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizados** pelo fato de em uma modalidade preferida compreenderem:

- vidro|ITO|PEDOT:PSS|PVK:BTS (0,5%, 1,0% e 2,5% mol/mol)|Ca|Al; e

- vidro|ITO|PEDOT:PSS|PVK|PFO:BTS (0,5%, 1,0% e 2,5 %

mol/mol) |Ca|Al.

19. Diodos, de acordo com a reivindicação 17 ou 18, **caracterizados** pelo fato de serem encapsulados com uma resina epóxi.

20. Diodos, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizados** pelo fato de, alternativamente, compreenderem substratos de materiais flexíveis.

21. Diodos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 20, **caracterizados** pelo fato de serem obtidos conforme processo definido em qualquer uma das reivindicações 11 a 16.

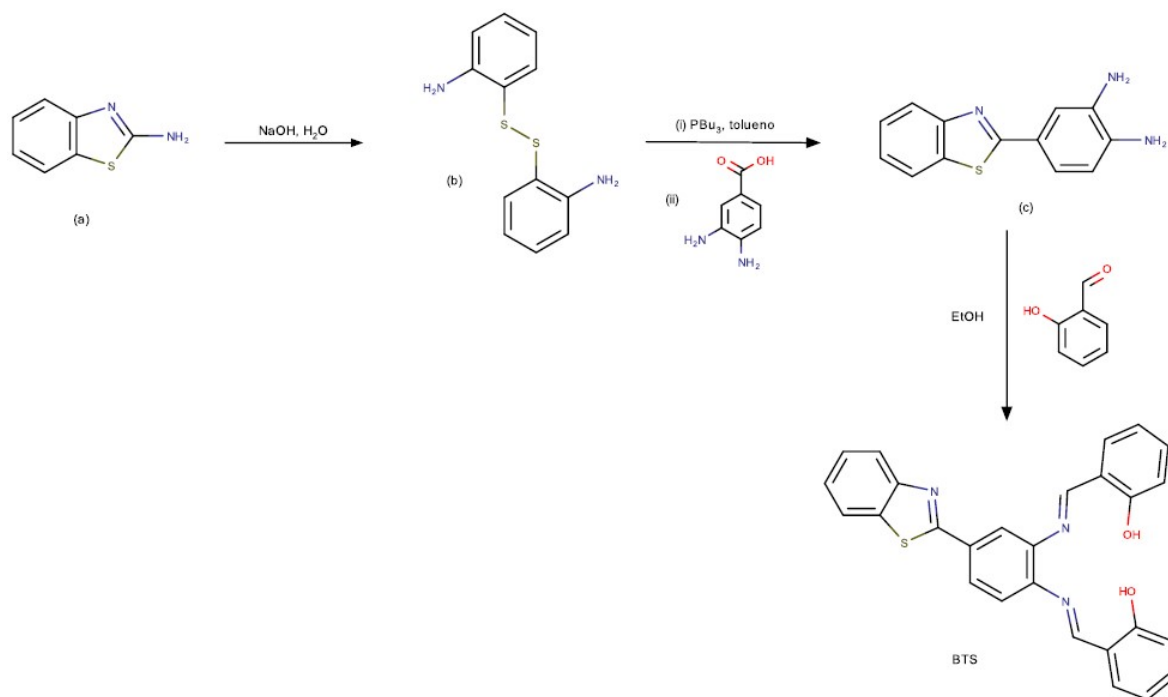


Figura 1

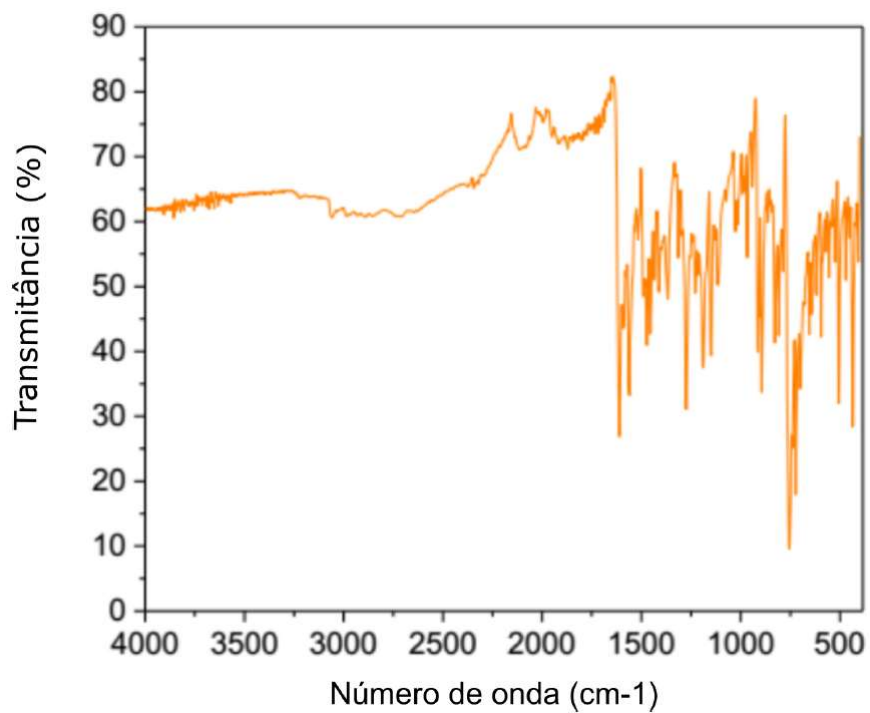


Figura 2

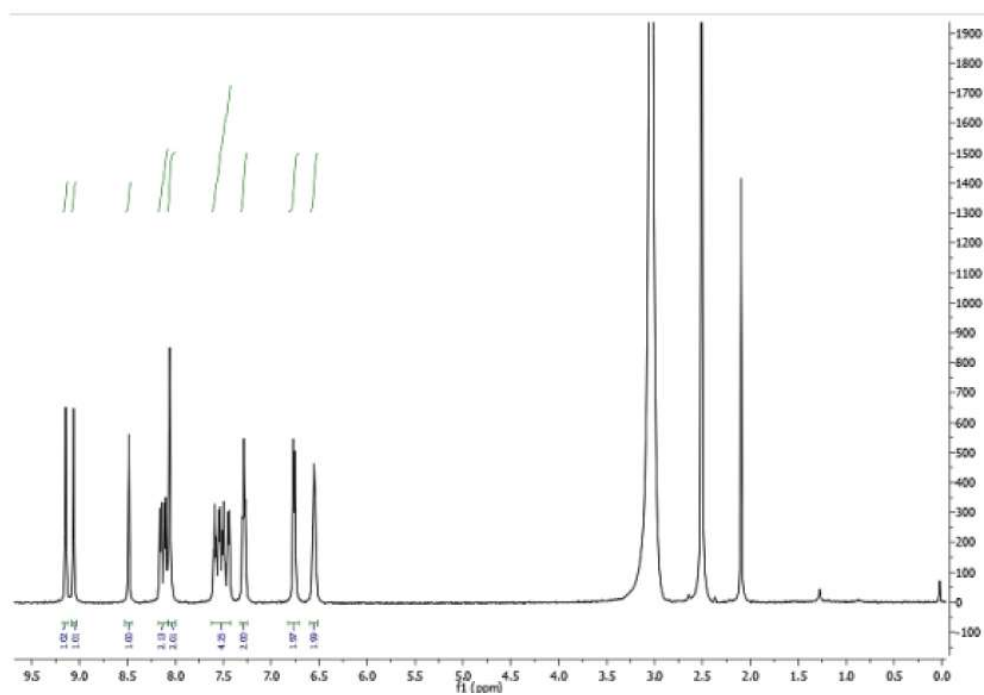


Figura 3A

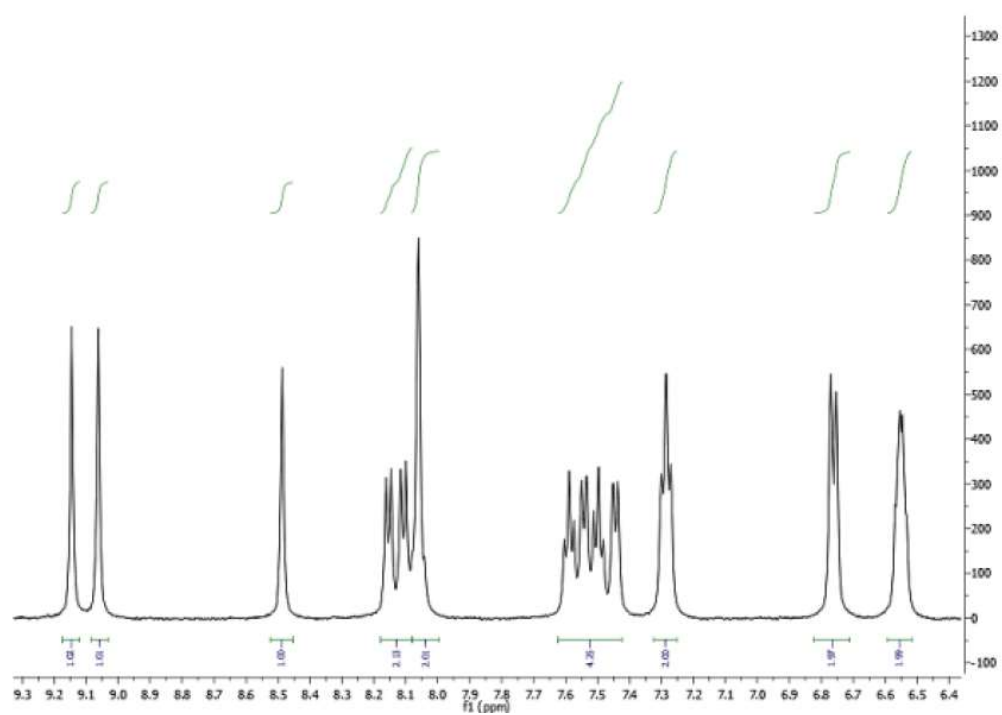


Figura 3B

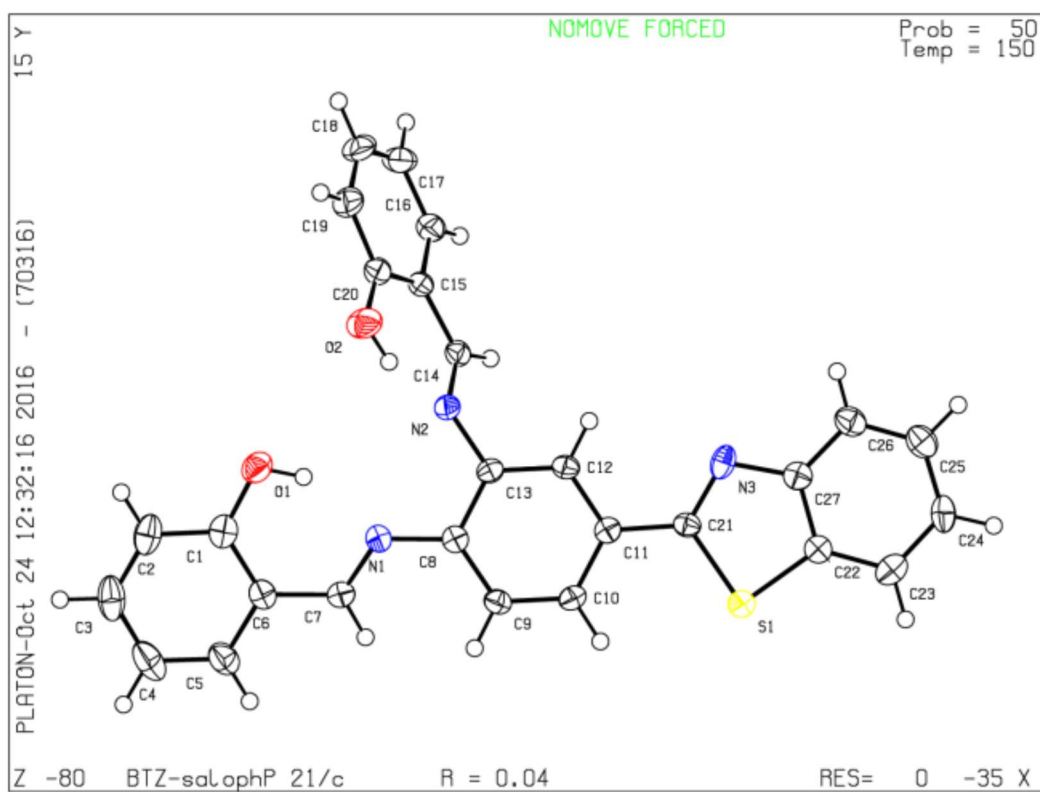


Figura 4

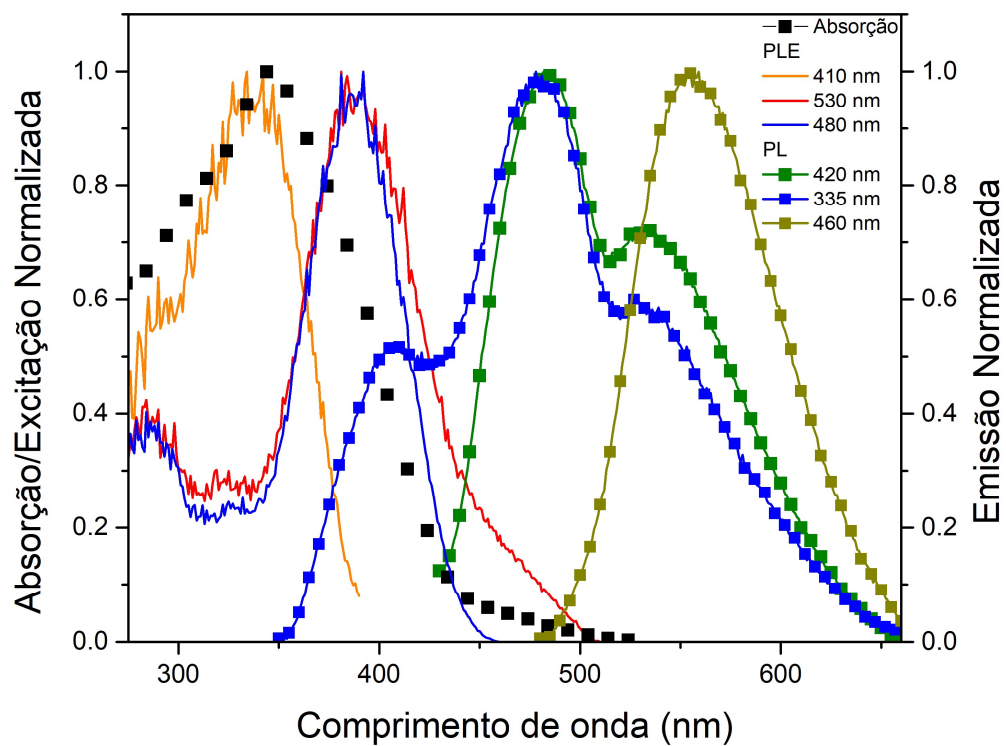


Figura 5

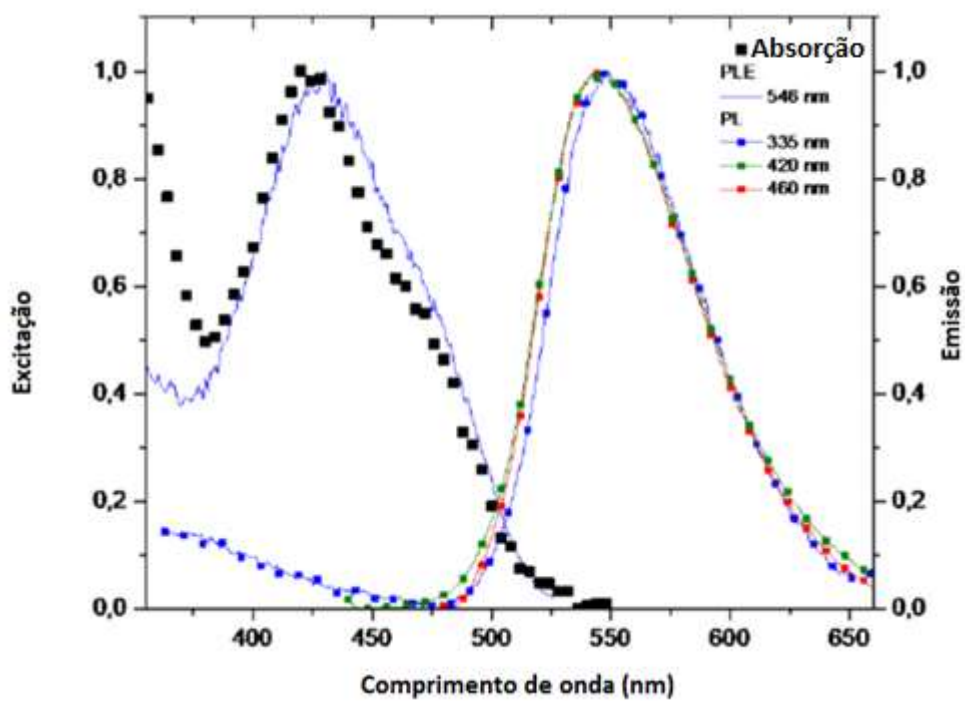


Figura 6

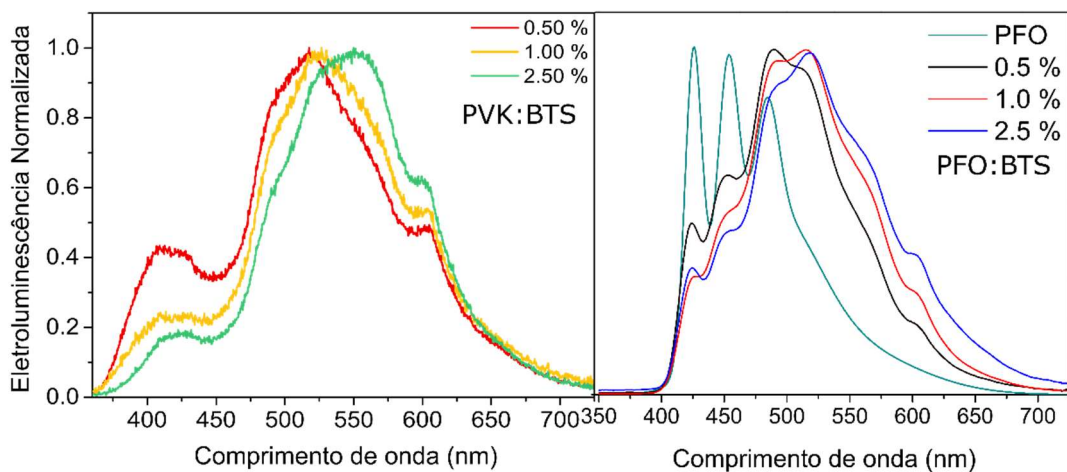


Figura 7

Resumo**SÍNTESE DE UM COMPOSTO DA CLASSE DE FLUORÓFOROS, COMPOSTO  
OBTIDO E SEU USO, PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DIODOS ORGÂNICOS  
EMISSORES DE LUZ BRANCA E DIODOS OBTIDOS**

A presente invenção refere-se a uma síntese de uma classe de fluoróforos desenvolvido pela combinação das classes dos salicilidenos e benzazóis, bem como o composto obtido e sua aplicação tecnológica na forma de diodo emissor de luz (WOLED). A referida síntese obtém um composto que possui propriedades ópticas e eletrônicas diferenciadas e com grande potencial de aplicação em diodos emissores de luz. Assim, adicionalmente, a presente invenção refere-se um processo de obtenção de diodos orgânicos emissores de luz branca (WOLEDs) bem como os diodos obtidos.