

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS DE DIIMIDAS PIROMELÍTICAS (PMDI's)

Antonio A. A. Chepluki<sup>1</sup>, Cassiano Tomasi<sup>1</sup> e Tiago E. A. Frizon<sup>1</sup>

1. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Centro de Ciências, Tecnologias e Saúde (CTS), Laboratório de Materiais Avançados (LMA), Araranguá, Santa Catarina, Brasil.

### RESUMO

O aproveitamento da energia solar para a geração de energia elétrica tem se tornado cada vez mais relevante no cenário mundial, principalmente devido ao aumento da demanda energética e da necessidade de fontes renováveis. Desde o descobrimento do efeito fotoelétrico, pesquisadores ficaram entusiasmados com a possibilidade de conversão da energia luminosa em energia química ou elétrica. Assim, a tecnologia empregada nos dispositivos de conversão fotovoltaica tem evoluído, principalmente em termos de eficiência. Tal evolução é fruto do desenvolvimento de adaptações estruturais e de novos materiais para a construção dos dispositivos. Em busca de alternativas para as já consagradas células baseadas em silício, pesquisadores estão visando materiais orgânicos funcionais, que sejam de fácil obtenção e com menor pegada de carbono. De modo geral, alguns materiais orgânicos apresentam características ideais para aplicação em células fotovoltaicas, ao passo em que possuem boas propriedades fotoquímicas e podem atuar como receptores de elétrons. Além disso, são abundantes e possuem alta flexibilidade de aplicação. Diimidas piromelíticas (PMDI's) são moléculas que pertencem a essa classe de materiais, sendo utilizadas como estrutura base para o acoplamento de outras moléculas, permitindo a obtenção de uma série de derivados. Com base nisso, este trabalho propõe e relata a síntese de um novo composto derivado de PMDI, sua purificação e caracterização estrutural. A metodologia empregada na reação de síntese demonstrou-se muito satisfatória e o produto obtido teve alto rendimento. A obtenção da molécula foi comprovada empregando ressonância magnética nuclear e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

**Palavras-chave:** Síntese Orgânica, Célula solar e PMDI.

### ABSTRACT

The use of solar energy for electricity generation has become increasingly relevant in the world scenario, mainly due to the increase in energy demand and the need for renewable sources. Since the discovery of the photoelectric effect, researchers have been enthusiastic about the possibility of converting light into chemical or electrical energy. So, the technology used in photovoltaic conversion devices has evolved, mainly in terms of efficiency. This evolution is the result of the development of structural adaptations and new materials for the construction of the devices. In search of alternatives to the already established silicon-based

cells, researchers are looking for functional organic materials that are easy to obtain and have a lower carbon footprint. In general, some organic materials have the ideal characteristics for application in photovoltaic cells, as they have good photochemical properties and can act as electron receptors. Furthermore, they are abundant and have high application flexibility. Pyromellitic diimides (PMDI's) are molecules that belong in this class of materials, being used as a base structure for the coupling of other molecules, allowing a series of derivatives to be obtained. Based on that, this work proposes and reports the synthesis of a new compound derived from PMDI, its purification and structural characterization. The methodology used in the synthesis reaction proved to be very satisfactory, and the product obtained had a high yield. Obtaining the molecule was proven using nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared spectroscopy.

**Keywords:** Synthesis, Solar cell and PMDI.

## 1. INTRODUÇÃO

As tecnologias de energias renováveis estão tornando-se cada vez mais relevantes na sociedade moderna devido à crescente procura de energia. Ao contrário das fontes de energia baseadas em combustíveis fósseis, as fontes energias renováveis ajudam a diminuir a poluição ambiental e gases com efeito de estufa (BOBE et al., 2016). Além disso, as renováveis, tais como solar fotovoltaica (PV), eólica, térmica, hidroelétrica e biomassa, são fontes confiáveis e sustentáveis para atender o aumento da demanda energética (SU'AIT; RAHMAN; AHMAD, 2017). Neste contexto, a PV é uma tecnologia atrativa para a conversão direta da luz solar em eletricidade e pode atingir até 25% de eficiência. No entanto, a sua utilização é restrita devido ao seu elevado custo de produção e a possíveis danos ambientais, uma vez que algumas células solares se baseiam em silício (GONG et al., 2017). O desenvolvimento de novas tecnologias, tais como células solares sensibilizadas a corantes (DSSC's) (KHAN et al., 2017), PV orgânico (WOOD et al., 2017), PV perovskita (HUANG et al., 2017), e as células solares inorgânicas de ponto quântico (RAUFA; REZAI, 2017) têm o potencial de aumentar eficiência da conversão energética a custos mais baixos (ZHAO; WANG; GREEN, 1999). Células solares sensibilizadas a corantes (DSSC's) também chamadas células Grätzel (GRATZEL, 2001), são dispositivos fotovoltaicos que utilizam menos materiais caros do que os utilizados em células solares de silício convencionais. Além disso, o processo de fabricação de DSSC's é mais simples (GONG et al., 2017), gerando dispositivos fotovoltaicos rentáveis (BOBE et al., 2016) que mostram aproximadamente 13% eficiência (MATHEW et al., 2014). Os DSSC's são dispositivos PV promissores devido ao relativamente baixo custo dos materiais, a sua fácil fabricação e as vantagens relacionadas com transparência, cor e flexibilidade mecânica (GRATZEL, 2003). A respeito disso, os

fotossensibilizadores, um componente chave dos DSSC's, desempenham um papel crucial na luz capturada. Até o momento, uma grande variedade de corantes diferentes, por exemplo, corantes orgânicos sem metais, corantes de porfirina de zinco e corantes à base de rutênio, têm sido desenvolvidos e amplamente investigados com possibilidade de aplicação em DSSC's (LU et al., 2017; CHEN et al., 2017). No entanto, tendo em conta o custo e problemas ambientais associados a corantes à base de metal, os corantes metal-free são fortemente preferidos. Nos últimos anos, houve um aumento do interesse na investigação e desenvolvimento de novos sensibilizadores orgânicos, buscando eficiências razoáveis de conversão de energia por eles realizada (MIKROYANNIDIS et al., 2009; YAO et al., 2010). Neste contexto, os derivados de diimidaz piromelíticas (PMDI) têm chamado a atenção devido à sua excelente atividade fotoquímica, estabilidade térmica e química e produção de baixo custo, o que os tornam candidatos promissores para aplicação em DSSC's.

As estruturas de diimidaz piromelíticas (PMDI's), que têm o menor núcleo de perileno, têm energias LUMO de baixo nível; no entanto, eles também têm área molecular limitada para sobreposição  $\pi$  intermolecular (KOLA et al., 2013). Este fator as torna aplicáveis como blocos de construção na obtenção de poliimidaz aromáticas para aplicações avançadas que vão das comunicações às tecnologias aeroespaciais (GHOSH; MITTAL, 1996; KRICHELDORF, 1999; HERGENROTHER, 2003; GUA; WATSON, 2011; KOLA et al., 2012).

O presente trabalho relata a síntese e caracterização estrutural de um derivado de PMDI, o qual é formado a partir da reação de dianidrido piromelítico (PMDA) com uma amina aromática, utilizando uma metodologia simples e eficiente.

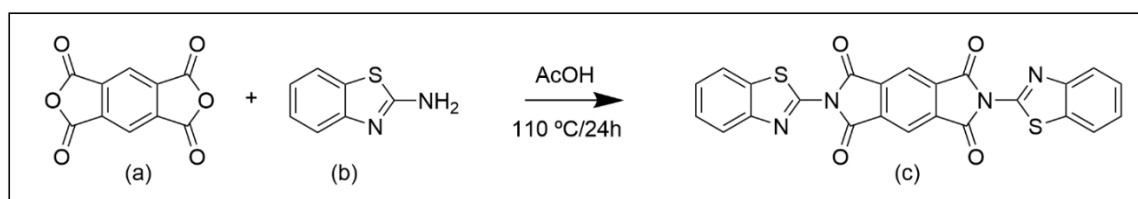
## 2. MATERIAIS E MÉTODO

Os reagentes utilizados nas reações de síntese estão disponíveis comercialmente e foram adquiridos através da Sigma Aldrich. Os solventes são de marcas variadas, sendo utilizados de acordo com a disponibilidade, porém todos seguem o mesmo padrão de pureza. A estrutura química dos compostos sintetizados foi caracterizada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN), ambas realizadas pela Central de Análises da Universidade Federal de Santa Catarina. A análise por FTIR foi realizada em pastilhas de KBr e a análise via RMN  $^1\text{H}$  foi

conduzida a uma frequência de 400 MHz utilizando Dimetilsulfóxido Deuterado (DMSO-d<sub>6</sub>) como solvente.

A obtenção de PMDI's é realizada por meio de uma rota sintética simples e eficiente que possui como reagentes de partida o dianidrido piromelítico (PMDA) e uma amina primária. Na Figura 1 é apresentado o esquema reacional, onde é possível observar uma proporção estequiométrica de 1:2, ou seja, uma molécula de dianidrido para duas moléculas de amina. O mecanismo da reação envolve a substituição dos átomos de oxigênio (-C-O-C-) centrais do dianidrido (Figura 1a) pelo nitrogênio presente na estrutura da amina (Figura 1b). Então, os átomos de oxigênio substituídos, associam-se com os hidrogênios que compunham a amina de partida, liberando moléculas de água em meio reacional.

A rota sintética da Figura 1 foi adaptada do trabalho desenvolvido por Dal-Bó e colaboradores (2018) e pode ser utilizada para a obtenção de diferentes PMDI's, bastando apenas a modificação do radical ligado ao grupo amina (R-NH<sub>2</sub>). Para o trabalho em questão, 100 mg do PMDA (Figura 1a) e 50 mL de ácido acético foram adicionados em um balão de três bocas associado a um condensador para formar um sistema de refluxo de solvente, o qual foi submetido a agitação e aquecimento. Após a total dissolução do dianidrido, foi adicionado 145 mg do composto 2-aminobenzotiazol (Figura 1b). Para essa reação utilizou-se uma estequiometria de 1:2.1, sendo 1 equivalente de dianidrido para 2.1 equivalentes de amina, com o objetivo de favorecer o deslocamento da reação no sentido de formação dos produtos. Feito isso, a reação foi mantida sob agitação por 24 horas a uma temperatura de aproximadamente 110 °C.



**Figura 1.** Rota sintética empregada para a síntese de PMDI's, (a) dianidrido piromelítico, (b) 2-aminobenzotiazol, (c) PMDI.

O andamento da reação foi acompanhado por meio da coleta de pequenas alíquotas que foram avaliadas em cromatografia de camada delgada (FISCHER, 2006). Após o término da reação, a mistura foi resfriada e o produto (Figura 1c) precipitou no fundo do balão. Seu isolamento foi realizado por meio de filtração a vácuo seguida de lavagem a quente com ácido acético para remoção dos reagentes não consumidos na reação. O

processo foi repetido várias vezes e o sólido remanescente foi submetido a secagem em estufa e inserido em um dessecador a vácuo. Posteriormente, para comprovar que o composto obtido realmente está de acordo com a estrutura molecular esperada, amostras foram preparadas e submetidas a análise estrutural por meio FTIR e RMN  $^1\text{H}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As placas cromatográficas obtidas por meio da coleta de amostras do meio reacional permitiram a visualização da formação de um terceiro composto com perfil de interação no meio estacionário diferente do apresentado pelos reagentes, indicando a formação do produto. Após as etapas de isolamento e purificação foi realizado a pesagem do sólido resultante e calculado o rendimento da reação, o qual foi de 81%.

A análise via FTIR é apresentada na Figura 2, através do espectro é possível notar algumas bandas características da estrutura molecular do composto (c) (Figura 1c), onde pode-se destacar bandas em:  $745\text{ cm}^{-1}$ , relacionada aos anéis aromáticos das extremidades da molécula; em  $1245\text{ cm}^{-1}$ , referente as ligações carbono nitrogênio (C-N); em  $1255\text{ cm}^{-1}$ , indicando ligações do tipo carbono oxigênio (C-O); em  $1661\text{ cm}^{-1}$ , banda intensa que está relacionada às ligações do grupamento carboxamida ( $\text{RCONR}_2$ ), e uma banda em  $3050\text{ cm}^{-1}$  relacionada às ligações carbono hidrogênio (C-H) dos anéis aromáticos.

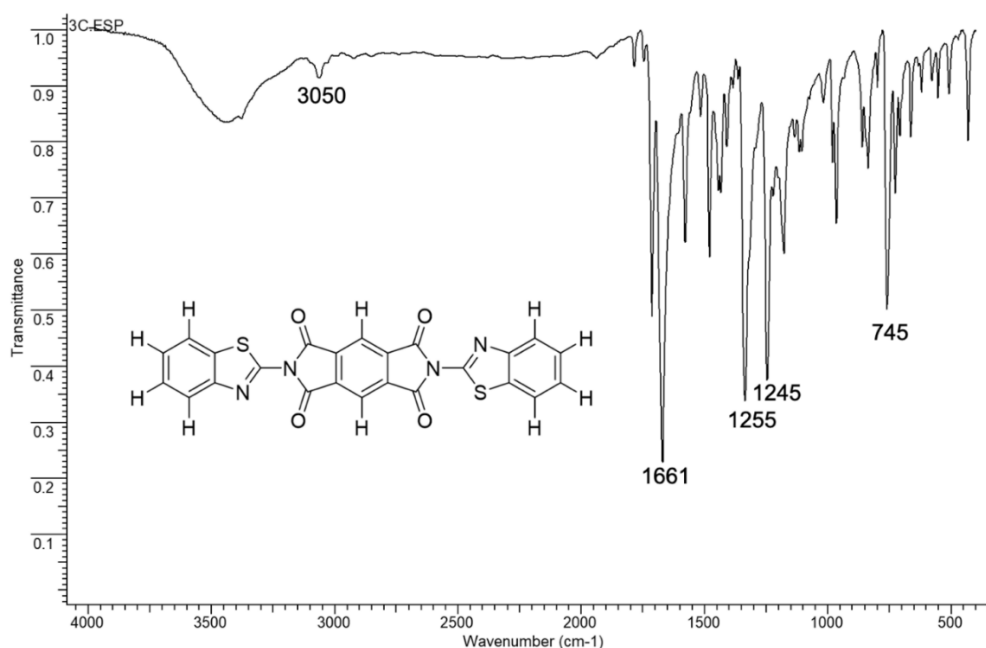
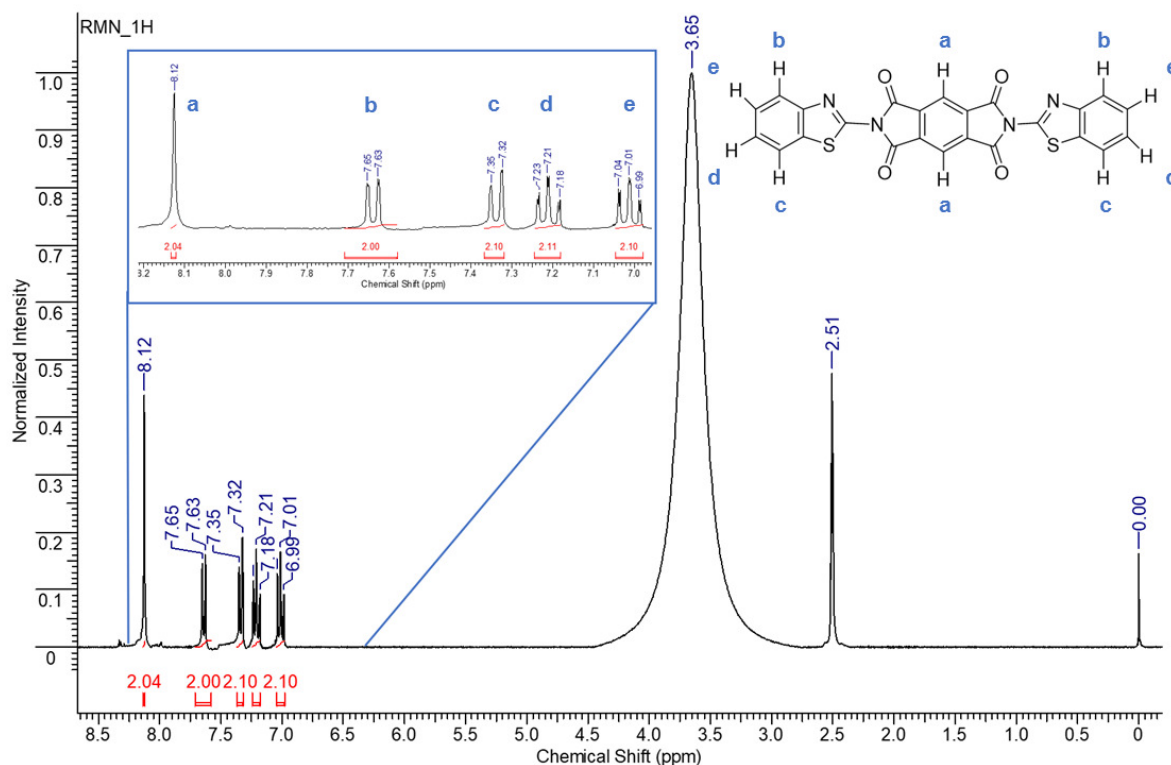


Figura 2. Espectro de FTIR do composto (c).

A caracterização estrutural via ressonância magnética nuclear de hidrogênio apresentou oito sinais, conforme pode ser observado na Figura 3. O pico em 0,00 ppm é relativo ao Tetrametilsilano (TMS), composto de referência empregado na análise. O sinal em 2.51 ppm é referente ao solvente utilizado (DMSO-d<sub>6</sub>) e o sinal em 3.65 ppm indica a presença de água residual (GOTTLIEB; KOTLYAR; NUDELMAN, 1997). Os sinais do composto final (Figura 1c) se concentram na região de campo baixo no espectro de RMN <sup>1</sup>H. Nessa região, entre 6.99 e 7.65 ppm existem dois tripletos e dois dubletos, os quais estão relacionados aos oito átomos de hidrogênio (H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub>, H<sub>e</sub>) pertencentes aos anéis aromáticos laterais da molécula (Figura 3b-e), e em 8.12 ppm é possível identificar um singlete referente aos dois hidrogênios (H<sub>a</sub>) ligados ao anel aromático central (Figura 3a).



**Figura 3.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto (c) em DMSO-d<sub>6</sub>.

Com base nas caracterizações estruturais apresentadas, pode-se afirmar que a obtenção de um novo derivado de PMDI foi realizada com sucesso, pois o resultado das análises é compatível com os resultados teóricos esperados. De modo geral, para avaliar o potencial do material para aplicação em uma célula solar, é necessária a realização de caracterizações fotoquímicas, fotofísicas e principalmente, eletroquímicas. A caracterização eletroquímica pode ser utilizada para definir algumas propriedades importantes, como os

orbitais HOMO e o LUMO do material. Entretanto, tais caracterizações não são apresentadas nesse trabalho, onde o objetivo foi demonstrar a síntese e caracterização de um derivado de PMDI, cujo potencial de aplicação encontra-se em análise.

## 4. CONCLUSÃO

Neste capítulo foi proposto e realizado a síntese de um novo derivado de PMDI com possível aplicação em dispositivos de conversão fotovoltaica. O mecanismo de reação apresentado pode ser aplicado para obtenção de novas moléculas com diferentes propriedades tecnológicas, as quais estarão relacionadas a estrutura do radical molecular da amina de interesse. Para o derivado sintetizado neste trabalho, a metodologia se demonstrou simples e eficiente, possibilitando um alto rendimento e facilidade no isolamento do produto, devido a sua insolubilidade no meio reacional. Entretanto, a variação dos radicais moleculares pode acarretar mudanças na solubilidade do produto, fazendo necessário o emprego de outras técnicas de isolamento, como a purificação em coluna.

## 5. REFERÊNCIAS

BOBE, S.R.; GUPTA, A.; RANANAWARE, A.; BILIC, A.; XIANG, W.; LI, J.; BHOSALE, S.V.; et al. Insertion of a naphthalenediimide unit in a metal-free donor-acceptor organic sensitizer for efficiency enhancement of a dye-sensitized solar cell. **Dyes Pigments**, v. 134, p. 83–90, 2016.

CHEN, W.; KONG, F.; GHADARI, R.; LI, Z.; GUO, F.; LIU, X.; HUANG, Y.; YU, T.; HAYAT, T.; DAI, S. Unravelling the structural-electronic impact of arylamine electron-donating antennas on the performances of efficient ruthenium sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 346, p. 71–79, 2017.

DAL-BÓ, A. G. et al. New long-chain donor-acceptor-donor pyromellitic diimide (PMDI) derivatives. A combined theoretical and experimental study. **Dyes and Pigments**, v. 157, p. 143–150, 2018.

FISCHER, D. C. H. Fundamentos de cromatografia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2, p. 308–308, 2006.

FISCHER, D. C. H. Fundamentos de cromatografia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2, p. 308–308, 2006.

GHOSH, M. K.; MITTAL, K. L. **Polyimides: fundamentals and applications**. Plastics engineering (Marcel Dekker, Inc.), 36 New York: Marcel Dekker, 1996.

GONG, J.; SUMATHY, K.; QIAO, Q.; ZHOU, Z. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): advanced techniques and research trends. **Renew and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 234–246, 2017.

GONG, J.; SUMATHY, K.; QIAO, Q.; ZHOU, Z. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): advanced techniques and research trends. **Renew and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 234–246, 2017.

GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. **Journal of Organic Chemistry**, v. 62, n. 21, p. 7512–7515, 1997.

GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. **Journal of Organic Chemistry**, v. 62, n. 21, p. 7512–7515, 1997.

GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, p. 145–153, 2003.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p. 338–344, 2001.

GUO, X.; WATSON, M.D. Pyromellitic diimide-based donor–acceptor poly(phenylene ethynylene)s. **Macromolecules**, v. 44, p. 6711–6716, 2011.

HERGENROTHER, P.M. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: an overview. **High Performance Polymers**, v. 15, p. 3–45, 2003.

HUANG, A.; ZHU, J.; ZHENG, J.; YU, Y.; LIU, Y.; YANG, S.; BAO, S.; LEI, L.; JIN, P. Room-temperature processible TiO<sub>2</sub> electron selective layers with controllable crystallinity for high efficiency perovskite photovoltaics. **Solar Energy Materials Solar Cells**, v. 163, p. 15–22, 2017.

KHAN, M.Z.H.; AL-MAMUN, M.R.; HALDER, P.K.; AZIZ, M.A. Performance improvement of modified dye-sensitized solar cells. **Renew and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 602–617, 2017.

KOLA, S.; KIM, J.H.; IRELAND, R.; YEH, M.L.; SMITH, K.; GUO, W.; KATZ, H.E. Pyromellitic diimide–ethynylene-based homopolymer film as an n-channel organic field-effect transistor semiconductor. **ACS Macro Letters**, v. 2, p. 664–669, 2013.

KOLA, S.; TREMBLAY, N.J.; YEH, M.L.; KATZ, H.E.; KIRSCHNER, S.B.; REICH, D.H. Synthesis and characterization of a pyromellitic diimide-based polymer with c- and n-main chain links: matrix for solution-processable n-channel field-effect transistors. **ACS Macro Letters**, v. 1, p. 136–140, 2012.

KRICHELDORF, H. R. **Progress in polyimide chemistry I. Advances in polymer science** 140. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1999.

LU, F.; QI, S.; ZHANG, J.; YANG, G.; ZHANG, B.; FENG, Y. New benzoselenadiazole-based D-A- $\pi$ -A type triarylamine sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells. **Dyes Pigments**, v. 141, p. 161–168, 2017.



MATHEW, S.; YELLA, A.; GAO, P.; HUMPHRY-BAKER, R.; CURCHOD, B.F.E.; ASHARI-ASTANI, N.; et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. **Nature Chemistry**, v. 6, p. 242–247, 2014.

MIKROYANNIDIS, J. A.; STYLIANAKIS, M. M.; ROY, M. S.; SURESH, P.; SHARMA, G. D. Synthesis, photophysics of two new perylenebisimides and their photovoltaic performances in quasi solid-state dye sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 194, p. 1171–1179, 2009.

RAUFA, I.A.; REZAI, P. A review of materials selection for optimized efficiency in quantum dot sensitized solar cells: a simplified approach to reviewing literature data. **Renew and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 408–422, 2017.

SU'AIT, M.S.; RAHMAN, M.Y.A.; AHMAD, A. Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs). **Sol Energy**, v. 115, p. 452–470, 2015.

WOOD, S.; O'CONNOR, D.; JONES, C.W.; CLAVERLEY, J.D.; BLAKESLEY, J.C.; GIUSCA, C.; CASTRO, F.A. Transient photocurrent and photovoltage mapping for characterisation of defects in organic photovoltaics. **Solar Energy Materials Solar Cells**, v. 161, p. 89–95, 2017.

YAO, H.; ZHANG, H.; HAN, M.; DING, Z.; ZHANG, Z.; LIU, Y. Synthesis of perylene-bridged bis (dibenzo-24-crown-8) and its assembly behavior with a fullerene-based secondary dibenzylammonium salt. **Science China Chemistry**, v. 53, p. 1982–1986, 2010.

ZHAO, J.; WANG, A.; GREEN, M.A. 24.5% Efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates. **Prog Photovoltaics Res Appl**, v. 7, p. 471–474, 1999.