



Título do Projeto

SÍNTESE E PROPRIEDADES DE 1,8-NAFTALIMIDA EM HALETOS DE CHUMBO ORGÂNICO DE RUDDLESDEN-POPPER

Aluno: Alden Hermsdorff Bertoni

Orientador: Prof^a Dr^a Ana Flávia Nogueira

Co-autor: Raphael Fernando Moral – Instituto de Química (UNICAMP)

RESUMO DO PROJETO

Introdução

Haleto de chumbo lamelares orgânico/inorgânico, comumente chamados de perovskitas bidimensionais, são materiais que podem ser vistos como oriundos das perovskitas de haleto de chumbo com fórmula ABX_3 . Nos últimos anos, tais materiais tem tido grandes avanços no tocante ao desenvolvimento de novos meios de geração de energia solar. As fases de Ruddlesden-Popper são um tipo de perovskita constituída de lajes bidimensionais intercaladas por um cátion orgânico.

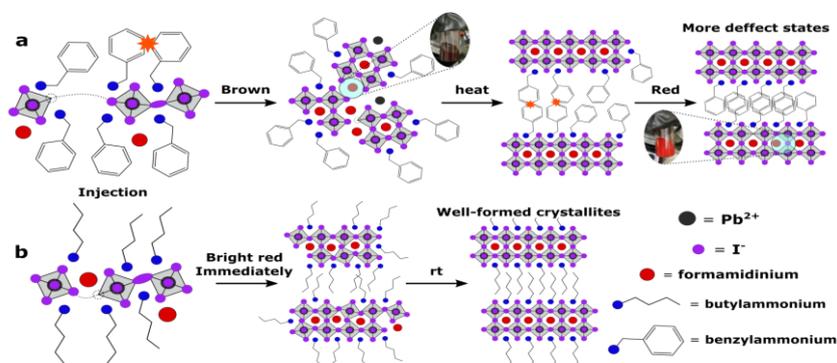


Figura 1 – Ilustração do processo de síntese para dois materiais de haleto de chumbo lamelares.

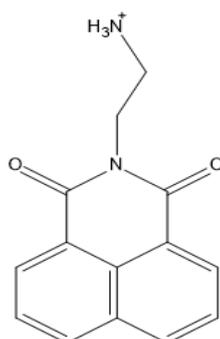


Figura 2 – Molécula de N-etilenodiamina-1,8-Naftalimida (DNAF)

Na figura 2 tem-se a molécula de N-etilenodiamina 1,8-Naftalimida (DNAF) esta possui uma grande deslocalização eletrônica em sua estrutura, alta luminescência e excelente transporte de carga (1). Tais características são de extrema importância para o estudo e melhoria da eficiência em dispositivos optoeletrônicos, como células solares e materiais emissores de luz (2), especialmente se somadas às propriedades de materiais análogos às perovskitas.

Objetivos

Sintetizar, caracterizar e estudar moléculas com base em 1,8-Naftalamida como transportadores de cargas em junção de materiais de haleto de chumbo lamelares.

Resultados

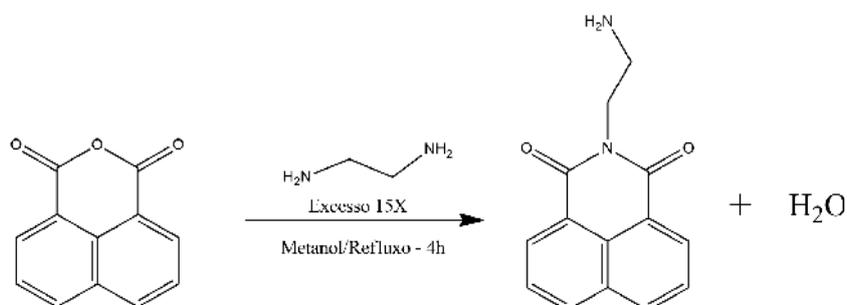


Figura 3 – Reação de formação do DNAF

Ao todo foi realizado onze tentativas de obter o produto desejado afim de obter um parâmetro ótimo para o processo. Em todas as vezes o produto de interesse foi formado com sucesso, salvo, porém pela ocorrência de uma reação secundária na qual forma-se um subproduto. Então fez-se necessário um método de purificação, que neste caso adotou-se com sucesso a cromatografia em coluna, utilizando de uma fase móvel (30:70 – Metanol/Clorofórmio). Em média o rendimento da reação era de 85% (após a purificação).

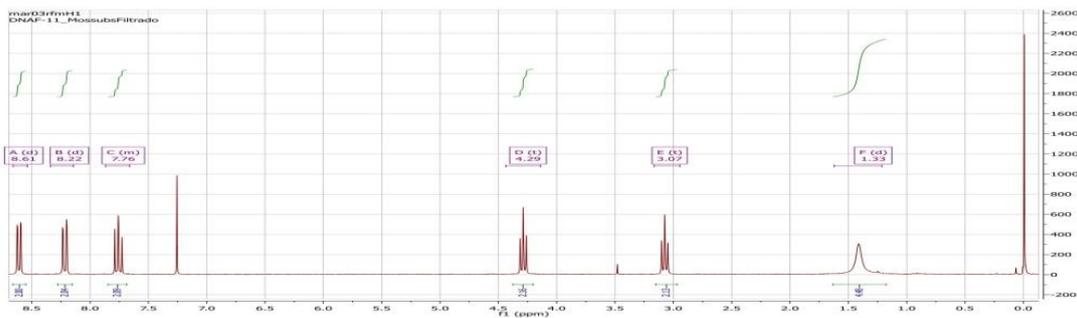


Figura 3 - Espectro RMN H¹ 250MHz obtido do produto final (N-etilenodiamina-1,8-naftalimida) puro (após a purificação via coluna cromatográfica) (30:70-Metanol/Clorofórmio)

Sinais do produto - RMN H¹ (250 MHz, CDCl₃) δ 8.61 (dd, *J* = 7.3, 1.0 Hz, 2H), 8.22 (dd, 2H), 7.76 (dd, 2H), 4.29 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.07 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.33 (s, 2H).

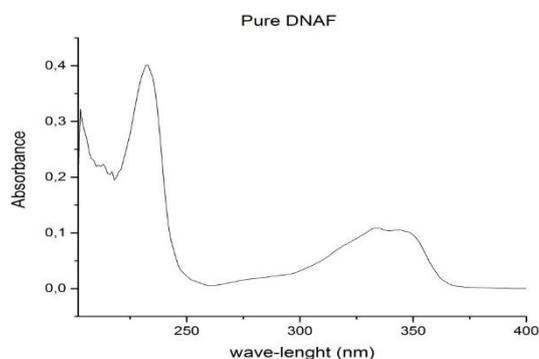


Figura 4 - Espectro de absorção (N-etilenodiamina-1,8-naftalimida) – $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L

Através dos dados obtidos do espectro de absorção do material, foi possível iniciar os estudos a respeito do comportamento ótico da molécula, para posteriormente efetuar a aplicação da mesma em um dispositivo optoeletrônico. Com estes dados pode-se observar e quantificar as transições energéticas para a molécula de DNAF de acordo com a equação de Planck-Einstein.

Primeira transição: banda em $\lambda=330\text{nm}$

$$E1(eV) = \frac{1,2398}{\lambda(\mu\text{m})} = \frac{1,2398}{0,330} = 3,76 \text{ eV}$$

Segunda transição: pico em $\lambda=232\text{nm}$

$$E2(eV) = \frac{1,2398}{\lambda(\mu\text{m})} = \frac{1,2398}{0,232} = 5,34 \text{ eV}$$

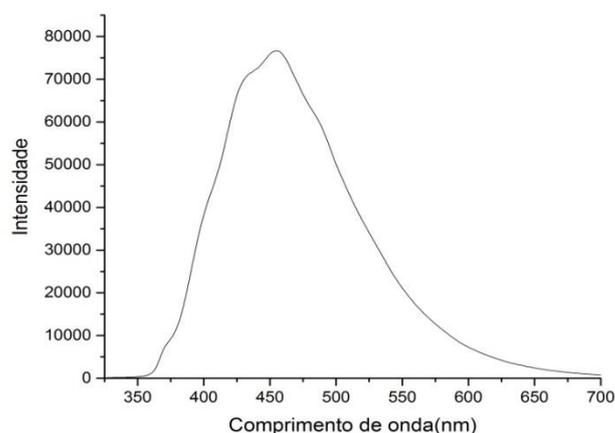


Figura 5 – Espectro de emissão (N-etilenodiamina-1,8-naftalimida) – $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L

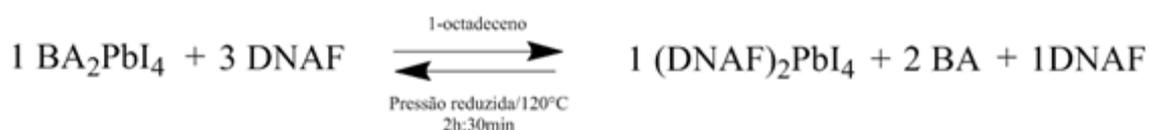
Identificou-se que a molécula possuía excelente comportamento emissivo, então fez-se um espectro de emissão para a mesma, que constatou uma excelente banda de emissão que compreende boa parte do espectro da luz visível.



Figura 6 – Fotografia de uma solução de (N-etilenodiamina-1,8-naftalimida) – $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L em metanol excitado por uma lâmpada de ultravioleta (365 nm).

Aplicação da N-etilenodiamina-1,8-Naftalimida em material de Ruddlesden-Popper.

Devido ao atraso ocasionado pela pandemia da COVID-19 houve somente uma tentativa de aplicação da molécula na junção lamelar das fases de Ruddlesden-Popper, contudo já na primeira vez pode-se constatar um resultado positivo para a síntese do material.



O processo adotado foi submeter um material lamelar já sintetizado anteriormente (BA_2PbI_4) e posteriormente efetuar a substituição dessa junção no material (BA = Butilamina) pela respectiva molécula de interesse (DNAF),

resultando no material $(\text{DNAF})_2\text{PbI}_4$. A caracterização deste novo material foi feita via difração de raio-x de pó.

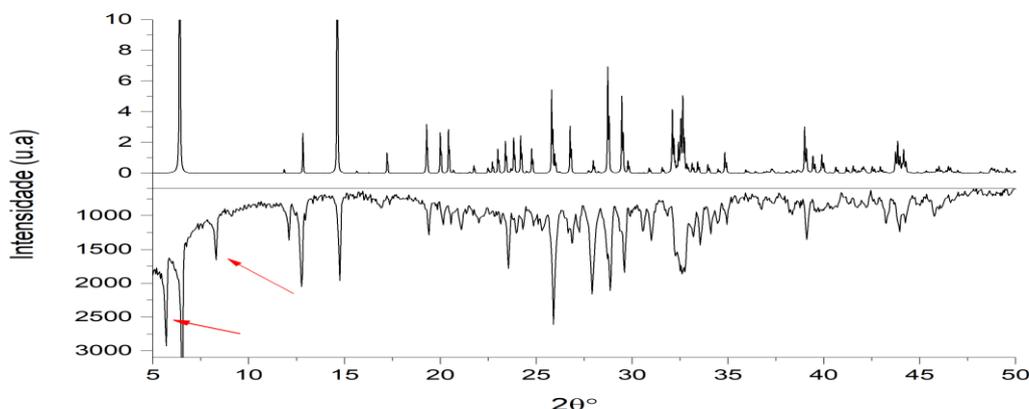


Figura 7 – Difratoograma comparando a referência calculada de dados de monocristal do BA_2PbI_4 (parte superior) com a difração obtida para o produto da reação $(\text{DNAF})_2\text{PbI}_4$ (parte inferior)

Os picos de difração indicados pelas setas vermelhas no difratograma possivelmente fazem referência a um aumento no espaço entre as lamelas do material sintetizado. Visto que o DNAF possui um tamanho maior que o BA, estes dados podem indicar uma substituição na junção lamelar do material. Também através dos dados de difração, consegue-se observar que muitos picos de difração ainda se conserva, mostrando-nos que esta substituição não foi completa, porém parcial.

Conclusões

A molécula N-etilenodiamina-1,8-Naftalimida foi sintetizada com sucesso e uma primeira tentativa de aplica-la em material de haleto de chumbo orgânico de Ruddlesden-Popper foi realizada, salvo, porém, pela otimização da última etapa que compreende a aplicação do material na junção lamelar e seu respectivo estudo. Isto não foi possível devido ao atraso ocasionado pelo fechamento da instituição decorrente da COVID-19. Porém o tema deste trabalho continua em estudo num projeto que já encontra-se em vigência.

Referência

- [1] Estelle Lebegue, C. B. (2015). Effect of the Porous Texture of Activated Carbons. Journal of The Electrochemical Society.
- [2] Fuyu Sun, R. J. (2014). Optical and charge transport properties of N-butyl-1,8-naphthalimide derivatives as organic light-emitting materials: A theoretical study. Journal of Luminescence