



## NOVA ROTA DE PREPARO DE RADICAIS ORGÂNICOS IMINO NITRÓXIDOS COM POTENCIAL PARA USO EM CÉLULAS SOLARES

João P. G. A. Teixeira\*(G)<sup>1</sup>, Bruno T. D. Procópio (PG)<sup>1</sup>, Leonardo A. Matos (PG)<sup>1</sup>, Willian X. C. Oliveira (PQ)<sup>1</sup>

\*joaoPEDRO.gassis@gmail.com, bruno13dival@gmail.com, almeidamatosleo@hotmail.com, wxcoliveira@ufmg.br

<sup>1</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais

### RESUMO

Radicais imino-nitróxido são promissores coletores de fótons para fotossíntese por sua estabilidade e estrutura eletrônica, devido aos grupos imino (C=N), nitróxido (NO•) e ligações  $\pi$  conjugadas. A síntese do 4,4,5,5-tetrametil-2-(piridil-4-il)iminonitróxido (**p-RAI**) é feita em 3 etapas: obtenção do 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano (**DNB**), redução parcial à bishidroxilamina com presença do 4-piridilcarboxialdeído para formação do 4,4,5,5-tetrametil-2-(piridil-4-il)imidazolidina-1,3-diol (**p-PBI**) e, por fim, à imino nitróxido. Estas duas últimas etapas são novas e economizam tempo e reagentes, frente as apresentadas na literatura. O **p-RAI** foi obtido com rendimento global de 18% e teve sua estrutura cristalina elucidada por difração de raios X por monocristal.

**Palavras-chave:** imino-nitróxidos, radicais orgânicos, células solares

### Introdução

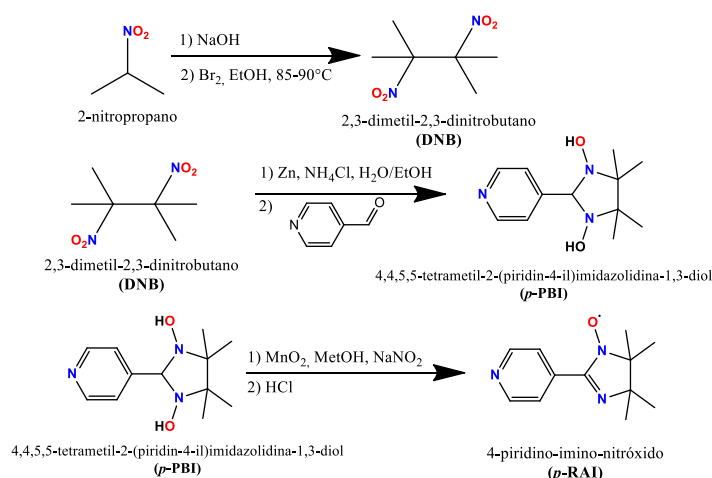
As células solares, também conhecidas como células fotovoltaicas, convertem luz solar em energia elétrica. Atualmente, a ONU (Organização das Nações Unidas) possui programas com ênfase em desenvolvimento sustentável, conhecido como ODS (Objetivos de Desenvolvimento Sustentável). A ODS 7 – Energia Acessível e Limpa, possui como meta 7.2: Até 2030, aumentar substancialmente a participação de energias renováveis na matriz energética global.<sup>1</sup>

Dentro do programa, ocorre um foco na pesquisa de células solares orgânicas devido à sua sustentabilidade, baixo custo e facilidade de produção em larga escala. As células solares orgânicas são fontes de energia renováveis que minimizam o impacto ambiental. Para sua utilização, é necessário que as moléculas orgânicas possuam propriedades eletrônicas que permitam a excitação de elétrons pela luz solar. Os compostos contendo radicais estáveis são especialmente adequados para isso devido ao seu elétron prontamente disponível para ser excitado para o circuito.<sup>2</sup> No entanto, a estabilidade das moléculas em condições aplicáveis é um desafio, já que os radicais são altamente reativos devido ao elétron desemparelhado.

Entre as moléculas orgânicas com notáveis propriedades eletrônicas e estabilidade, destacam-se os radicais imino-nitróxidos. Esses radicais possuem um grupo imino (C=N) e um grupo nitróxido (NO•), que, em conjunto com uma estrutura de ligações  $\pi$  conjugadas, conferem propriedades eletrônicas superiores e uma estabilidade excepcional em comparação com outros radicais livres.

### Experimental

A síntese do **p-RAI** é feita em três etapas partindo do 2-nitropropano, como mostrado na Figura 1. A síntese do **DNB** é realizada de acordo com a literatura<sup>3</sup>, obtendo-o com rendimento de 78%.



**Figura 1** – Rota sintética para produção do **p-RAI**.

Síntese de **p-PBI**: 7,5g (42,6 mmol) de **DNB** são suspensos em uma mistura de 86 mL de H<sub>2</sub>O/EtOH (1:1). Logo após, são adicionados 4,25g (79,4 mmol) de NH<sub>4</sub>Cl em um balão reacional. É iniciada a reação em banho de gelo, sempre evitando que a temperatura ultrapasse 5°C. 17,15 g (262,3 mmol) de zinco são adicionados de forma lenta e gradual ao longo de 60 minutos. Feita a adição, o deixa-se a suspensão resultante hora em banho de gelo e uma hora em temperatura ambiente. Decorrido esse tempo, é realizada uma filtração, o sólido é descartado, enquanto ao líquido são adicionados à 3,0 mL (31,84 mmol) de 4-piridil-carboxaldeído. Esta solução é deixada sob temperatura ambiente por durante duas horas. Decorrido o tempo o sólido é filtrado, lavado com água e deixado para secar em pressão reduzida por 24 h. Rendimento: 34,6% (3,54g, 14,92 mmol). Ponto de fusão: 170 °C (lit.<sup>4</sup> 175,5 °C). RMN de <sup>1</sup>H (dmsod<sub>6</sub> a 400 MHz; multiplicidade, integração):  $\delta$  8,52 ppm (d, 2H), 7,94 ppm (s, 2H), 7,48 ppm (d, 2H), 4,52ppm (s, 1H), 1.06 ppm (d, 12H).

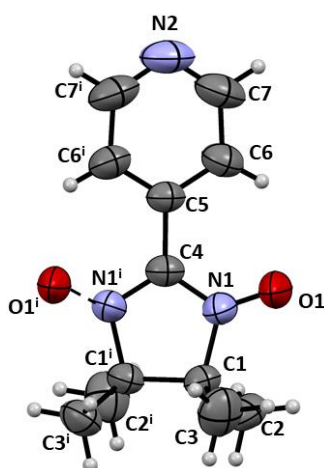


**Síntese do *p*-RAI:** 200 mg (0,843 mmol) de *p*-PBI e 1,350 g (15,53 mmol) de  $\text{MnO}_2$  são suspensos em 30 mL de metanol, à temperatura ambiente. Então adiciona-se 1,313 g (19,03 mmol) de  $\text{NaNO}_2$ . Decorridas 16 horas, são acrescentadas lentamente 20 gotas de  $\text{HCl}$  ao meio reacional. A solução, inicialmente azul, torna-se instantaneamente alaranjada. Em seguida, a reação prossegue por mais 4 horas. Decorrido o tempo, a solução é filtrada e a solução alaranjada é submetida à rotaevaporação a 40 °C, sob vácuo, com adição gradual de pequenas porções de hexano e éter etílico para favorecer a precipitação do composto na forma de monocristais vermelhos. Por fim, o *p*-RAI é colocado para secagem. O rendimento obtido foi de 57% (114 mg, 0,522 mmol). IV (ATR): 3030 ( $\nu\text{C-H}$ ), 2978 ( $\nu\text{C-H}$ ), 1538 ( $\nu\text{C=N}$ ), 1364 ( $\delta\text{N-C-H}$ ), 828 ( $\nu\text{N-O}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Ponto de fusão: 78,3 °C (lit.<sup>4</sup> 79 °C)

## Resultados e Discussão

Destaca-se que as etapas de redução do DNB e condensação com o aldeído foram feitas de forma sequencial, sem isolamento da bishidroxilamina, economizando tempo e reagentes, além de atingir rendimentos semelhantes ao processo em etapas. Esta metodologia é ainda não foi reportada para obtenção do *p*-PBI.

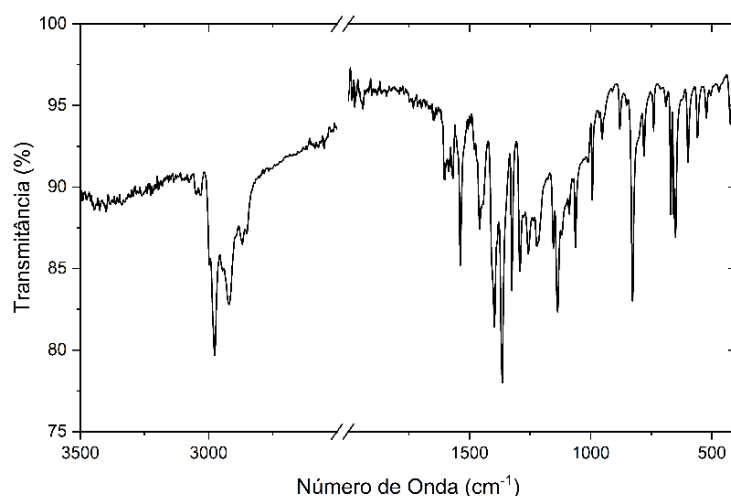
Na etapa de transformação do *p*-PBI a *p*-RAI foi feita adaptando duas rotas de síntese distintas<sup>3-5</sup> e ao final foi possível obter o iminonitróxido na forma de um composto como monocristais. Estes cristais de *p*-RAI foram submetidos à difração de raios X por monocristal e a estrutura cristalina é mostrada na Figura 2. Este composto cristaliza no grupo de espaço monoclinico, grupo de espaço  $C2/c$ , com parâmetros de rede  $a = 11.2982(4)$  Å,  $b = 10.4754(3)$  Å,  $c = 10.8400(4)$  Å,  $\beta = 110.547(4)^\circ$  e  $V = 1201.33$  Å<sup>3</sup>.



**Figura 2** – Estrutura cristalina do *p*-RAI com numeração dos átomos. Átomos de hidrogênio não foram nomeados para melhor visualização. Elipsoides em 50% de probabilidade. Elemento de simetria:  $i = 1-x, y, 3/2-z$ .

Na estrutura cristalina é possível comprovar a formação do radical iminonitróxido. Devido aos tipos de interações intermoleculares no estado sólido ele apresenta desordem nos oxigênio O1, podendo este ser encontrado em ambos os lados da molécula, com ~50% de probabilidade em cada posição. E para corroborar a formação da molécula alvo, foi feita análise por

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho, mostrada na Figura 3.



**Figura 3** – Espectro IV do *p*-RAI.

No espectro IV do *p*-RAI observa-se bandas de estiramento C-H aromático (3030  $\text{cm}^{-1}$ ) e alifático (2978  $\text{cm}^{-1}$ ), além do estiramento do anel piridínico (1364  $\text{cm}^{-1}$ ) e da imina (1538  $\text{cm}^{-1}$ ) condizentes com a estrutura molecular do radical. Também se observa banda em 828  $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação N-O de radicais, corroborando com a estrutura cristalina do composto.<sup>5</sup>

## Conclusões

O *p*-RAI foi obtido através de uma sequência reacional que envolve menos etapas e o processo de oxidação apresentado é uma adaptação das diferentes rotas descritas na literatura que tem como intuito aumentar o rendimento, reduzir tempo de reação e economizar reagentes. Além disto, a estrutura cristalina do *p*-RAI foi descrita pela primeira vez a partir de experimentos de difração de raios X por monocristais. Espera-se agora realizar o mesmo para piridinas substituídas nas posições orto e meta, bem como realizar experimentos de voltametria cíclica para avaliar o uso destes compostos como sensibilizadores em células solares.

## Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer ao CNPq (420443/2018-5), CAPES e FAPEMIG (APQ-05311-23 e APQ-01948-22) pelas bolsas de estudo e apoio financeiro, ao LabCri por viabilizar a análise de difração de raios X de monocristal e ao NEPs-DQ pelas demais caracterizações.

## Referências

1. Sustainable Development Goal 7: Energia Limpa E Acessível | as Nações Unidas No Brasil. *Brasil.un.org*, [brasil.un.org/pt-br/sdgs/7](https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/7). Acessado em 15 de junho de 2025.
2. Douib, Haiet, et al. *Dyes and Pigments*, vol. 145, Oct. **2017**, pp. 285–293
3. Hirel, Catherine, et al. *Chemistry*, vol. 7, no. 9, 4 May **2001**, pp. 2007–2014
4. W.V.Costa, Síntese e estudo de precursores de magnetos moleculares contendo radical imino-nitróxido, Universidade Federal de Minas Gerais, **2000**
5. Tretyakov, Eugene, et al. *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 15, May **2009**, pp. 2548–2561.