



Rodrigo Manes de Souza Rocha

**Compostos *push-pull* baseados em carbazóis
potencialmente eletroluminescentes**

Trabalho de conclusão de curso

Orientadora: Prof^a. Camilla Djenne Buarque Muller
Co-orientador: Leonardo Simões de A. Carneiro

Rio de Janeiro
Junho de 2017



1 Resumo

Diante do crescente interesse em materiais orgânicos eletroluminescentes, as principais estruturas que vem sendo utilizadas foram investigadas. Muitas dessas estruturas ainda são baseadas em polímeros ou dendrímeros, cujas sínteses apresentam complexidade maior. Assim, tem-se buscado a utilização de compostos não poliméricos, com estrutura facilmente ajustável para satisfazer diferentes demandas no campo da fotoquímica. Um caminho viável é a síntese de moléculas denominadas *push-pull*, compostas por um núcleo estrutural ligado a dois diferentes grupos, um aceptor e outro doador de elétrons. Nessa perspectiva, o objetivo deste trabalho foi sintetizar diferentes moléculas *push-pull* utilizando como núcleo estrutural o carbazol, que é uma estrutura já reconhecida por suas propriedades eletroluminescentes. Utilizando-se a catálise organometálica aplicada à síntese orgânica, obteve-se com sucesso dois compostos *push-pull* derivados de carbazol: o 4-(3,6-difenil-9H-carbazol-9-il)benzaldeído (**5a**) e o 4-(3,6-bis(2-metóxfenil)-9H-carbazol-9-il)benzaldeído (**5b**). A presença do aldeído na extremidade da molécula abre espaço para diversas outras interconversões de grupos funcionais que permitam alterar as propriedades eletroluminescentes do composto. Neste contexto, ainda fez-se uma tentativa de reação de reação de Ullman entre os compostos **2** e **3** objetivando formar um composto *push-pull* de cadeia insaturada maior. Finalmente, ajustou-se uma metodologia para a performance do acoplamento de Suzuki-Miyaura de forma eficiente no substrato carbazol. Com isso, o grupo doador da molécula pode ser modificado conforme desejado a partir da variação o ácido borônico utilizado.



Sumário

1	Resumo	2
2	Introdução	4
2.1.	<i>Organic Light Emitting Diodes (OLED's)</i> e Materiais eletroluminescentes	4
2.2.	<i>Compostos Push-Pull</i>	7
2.3.	Carbazol	8
2.3.1.	Carbazol e materiais eletroluminescentes	9
2.4.	Catálise Organometálica aplicada à síntese orgânica	10
2.4.1.	Acoplamento de Suzuki-Miyaura	10
2.4.2.	Condensação de Ullman-Goldberg	14
3	Objetivos	18
4	Análise Retrossintética	19
5	Justificativa	22
6	Resultados e discussão	24
6.1.	Síntese e caracterização dos compostos	24
6.1.1.	Síntese e caracterização do 3,6-bis-(o-metóxfenil)-carbazol (2a) e 3,6-difenilcarbazol (2b)	24
6.1.2.	Síntese e caracterização da (<i>E</i>)-1-(4-bromofenil)-3-(4-nitrofenil)prop-2-em-1-ona (3)	29
6.1.3.	Tentativa de síntese do (<i>E</i>)-1-(4-(3,6-bis(2-metóxfenil)-9H-carbazol-9-il)fenil) 3-(4-nitrofenil)prop-2-en-1-ona e do (<i>E</i>)-1-(4-(3,6-difenil-9H-carbazol-9-il)fenil)-3-(4-nitrofenil)prop-2-en-1-ona	32
6.1.4.	Síntese do 4-(3,6-difenil-9H-carbazol-9-il)benzaldeído (5a) e do 4-(3,6-bis(2-metóxfenil)-9H-carbazol-9-il)benzaldeído (5b)	36
7	Perspectivas futuras:	42
8	Conclusão	43
9	Materiais e métodos	44
9.1.	Otimização de catalisador para a reação de Suzuki no 3,6 dibromo carbazol e síntese do 3,6-difenil carbazol	44
9.2.	Síntese do 3,6-bis-(o-metóxfenil)-carbazol	46
9.3.	Síntese da (<i>E</i>)-1-(4-bromofenil)-3-(4-nitrofenil)prop-2-em-1-ona	47
9.4.	Síntese do 4-(3,6-difenil-9H-carbazol-9-il)benzaldeído e do 4-(3,6-bis(2-metóxfenil)-9H-carbazol-9-il)benzaldeído	49
9.4.1.	Síntese do 4-(3,6-difenil-9H-carbazol-9-il)benzaldeído	49
9.4.2.	Síntese do 4-(3,6-bis(2-metóxfenil)-9H-carbazol-9-il)benzaldeído	50
10	Referências	52



2 Introdução

2.1.

Organic Light Emitting Diodes (OLED's) e Materiais eletroluminescentes

Diodos emissores de luz, do inglês, *Light Emitting Diodes* (LEDs) são dispositivos capazes de transformar energia elétrica em luz visível ou na região do infravermelho próximo. São utilizados principalmente como fontes de energia direta em lâmpadas ou em dispositivos eletrônicos modernos, como tablets, televisões, etc. (Volz et al., 2015)

Diferentemente dos LED's, porém, os OLED's são formados por camadas finas e acopladas, como pode ser observado na figura 1. Devido a essa característica da sua forma, eles podem servir como fontes de luz bidimensionais, o que abre um novo campo para aplicações. Uma delas que vem se destacando atualmente está em smartphones com capacidade de dobrar seus displays. (Volz et al., 2015)

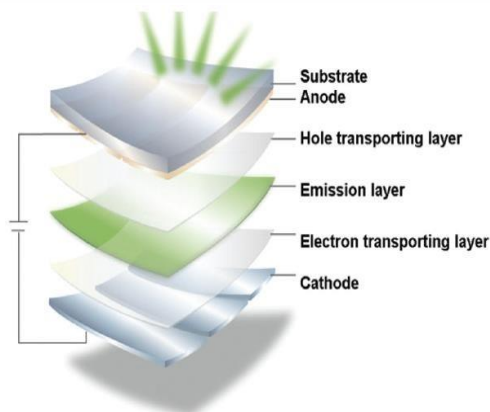


Figura 1: Modelo de estrutura de camadas para OLED'S

Primordialmente, o que se deseja para moléculas utilizadas como emissores é que tenham boas propriedades de transporte de cargas. Preferencialmente, no entanto, é obter o comportamento denominado bipolar, isto é, materiais que não são apenas capazes de transportar elétrons, mas também buracos. Com a utilização desses materiais como emissores, é possível aumentar a performance e a estabilidade operacional, além de permitir a utilização de mono-camadas de OLED's, que são extremamente desejadas para simplificar o processo de manufatura e reduzir os custos de produção. (Duan, Qiao, Sun, & Qiu, 2011)

Uma das formas mais disseminadas para a utilização de OLED's atualmente é através da incorporação de metais em polímeros como o polivinilcarbazol (PVK) ou o polifluoreno (PFO). Contudo, pesquisadores têm procurado por alternativas baseadas em moléculas menores para se superar as dificuldades intrínsecas de se trabalhar com polímeros (incerteza da estrutura molecular e difícil purificação). Uma das alternativas encontradas está na utilização dos dendrímeros conjugados. Estes tratam-se de moléculas menores, mas com estrutura repetitiva, podendo ser obtidos em alta pureza (característica importante para a melhor eletroluminescência), mas não deixando de

apresentar as boas vantagens de polímeros, como a boa solubilidade e a habilidade de se permitir a formação de filmes por métodos úmidos. (T. Zhang, Xu, Chen, Zhang, & Wang, 2016)

A utilização de dendrímeros na síntese de materiais bipolares já foi relatada na literatura, quando, por exemplo, Yang, Ye, Zhang, & Ma se utilizaram de reações “click” para sintetizar o composto 4CZ–(CH₂)₆–4OXZ (Figura 2). Para isso, partiu-se de dois intermediários, denominados dendrons, de modo com que cada um cumprisse uma das funções. Nesse caso, o derivado de carbazol cumpre a função de transportador de buracos, enquanto o derivado de oxadiazol funciona como transportador de elétrons. (Yang, Ye, Zhang, & Ma, 2010)

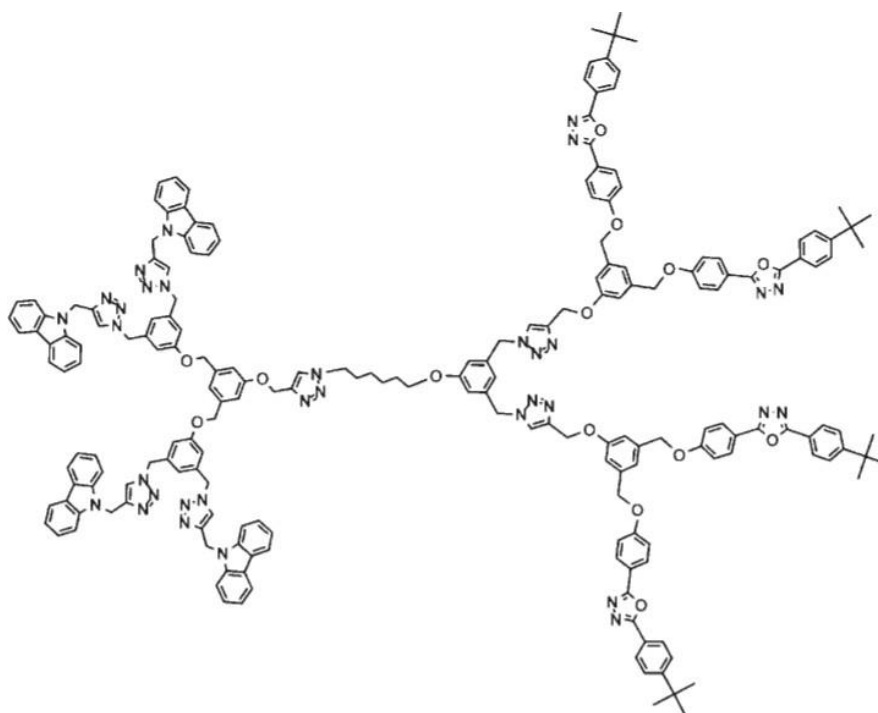


Figura 2: Exemplo de dendrímero bipolar

Entretanto, é importante ressaltar, como pode ser observado no exemplo acima, que a estrutura repetitiva dos dendrímeros demanda necessariamente a utilização de



duas unidades distintas que cumpram as respectivas funções. No caso da figura 2, a integração entre essas duas unidades é feita através de uma cadeia de seis carbonos saturados, o que ressalta que a molécula final pode ser claramente dividida em duas partes funcionais independentes. Logo, uma alternativa que permita a utilização de apenas uma unidade central da molécula não deve envolver dendrímeros e requer que esta possua características especiais capazes de possibilitar o comportamento bipolar. Nesse contexto, surgem as moléculas *push-pull*.

2.2.

Compostos Push-Pull

Em pequenas moléculas, o transporte de cargas é feito por uma cadeia de reações redox entre as moléculas neutras e os radicais formados com a introdução da corrente elétrica. Em decorrência disso, funcionalmente, tem-se que grupos doadores de elétrons na estrutura molecular são capazes de transportar buracos, enquanto grupos retiradores são capazes de fazer o transporte de elétrons. Os compostos que abrigam na mesma molécula, grupos doadores e retiradores de elétrons ligados por carbonos insaturados são capazes, portanto, de conferir o desejado caráter bipolar e estes são denominados *push-pull*. (Duan et al., 2011)

Dentre os compostos *push-pull* como alternativa para a obtenção de compostos com comportamento bipolar estão os compostos “*extended styryl dyes*” derivados do carbazol (figura 3) sintetizados por Telore e colaboradores (Telore & Sekar, 2016).

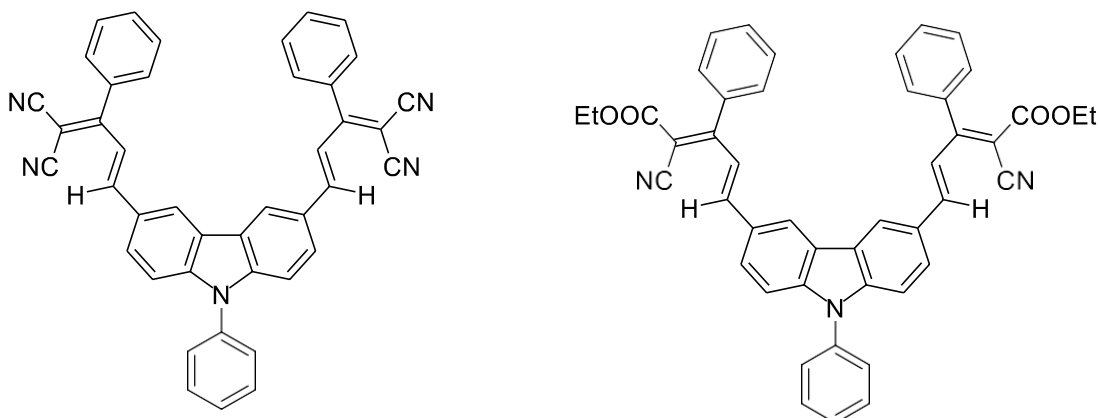


Figura 3: Compostos push-pull derivados de carbazol

2.3.

Carbazol

Sabe-se que um dos parâmetros importantes em OLED's está relacionado a sua durabilidade, isto é, à estabilidade morfológica e térmica dos filmes finos. Considerando isso, um bom material de partida para LED's orgânicos é o carbazol, já que ele reconhecidamente aprimora a estabilidade térmica de compostos orgânicos. (Justin Thomas, Lin, Tao, & Ko, 2001). Além disso, outra vantagem associada ao carbazol é a sua alta energia de tripleto e boas propriedades de transporte de buracos (*hole-transport*) (T. Zhang et al., 2016)

2.3.1. Carbazol e materiais eletroluminescentes

As primeiras moléculas utilizando o carbazol como esqueleto a terem suas propriedades eletroluminescentes investigadas foram sintetizadas por (Justin Thomas et al., 2001) e ganharam destaque no *Journal of American Chemical Society*. Nessa síntese, foram utilizados acoplamentos carbono-nitrogênio nas posições 3, 6 e 9 do carbazol e obtiveram-se compostos baseados na estrutura abaixo (Figura 4), onde o grupo R variou entre diversos grupos funcionais, como fenila, *p*-cianofenila, etila e “Ar” (naftila, 1-pirenila e 9-etil-3-carbazolila).

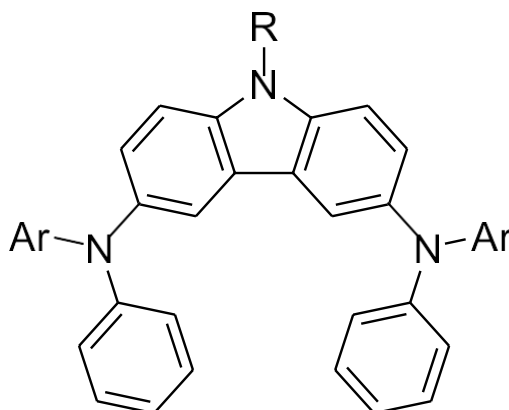


Figura 4: Molécula derivada de carbazol com propriedades eletroluminescentes

Comparado com outros doadores do grupo amino, carbazóis são doadores π relativamente fracos. Assim, pode-se explorar o nitrogênio do carbazol para se criar moléculas com absorção ou emissão em comprimentos de onda curtos, o que é uma

vantagem no design de materiais que emitem na região do azul. Para isso, basta que se incorpore ao carbazol moléculas aceptoras de elétrons. (Lin et al., 2008)

Lin e colaboradores demonstram em seu trabalho feito em 2008 que o aumento da ponte de conjugação entre o grupo doador e o desativador (no caso utilizaram-se derivados de boranos) faz com que haja um significativo deslocamento em direção à região do vermelho. Em seu trabalho sintetizaram os três compostos abaixo (CzB, CzPhB e CzSB) (Figura 5) que apresentaram picos de emissão na região do ultravioleta visível em $\lambda = 403, 443$ e 503 nm, respectivamente. (Lin et al., 2008)

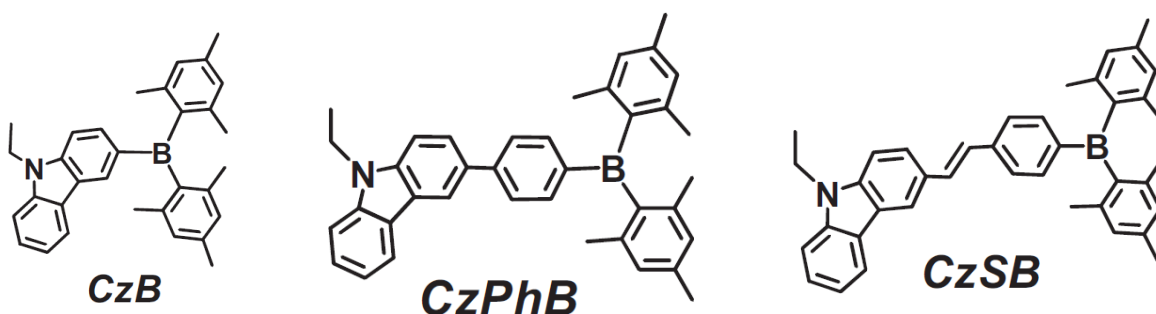


Figura 5: Compostos push-pull derivados de carbazol que emitem em comprimentos de onda diferentes

2.4. Catálise Organometálica aplicada à síntese orgânica

2.4.1. Acoplamento de Suzuki-Miyaura

Uma das formas mais clássicas de se obter uma ligação C-C entre dois carbonos sp^2 é via acoplamento de Suzuki-Miyaura, fazendo com que o estudo de mecanismos e metodologias desse tipo de reação seja intenso. Contudo, por se tratar de um ciclo catalítico complexo envolvendo química de organometálicos, a elucidação de

intermediários de reação até hoje não é completa, tornando a otimização de reações de Suzuki uma tarefa árdua, por ser fortemente dependente dos substratos e catalisadores disponíveis.

O mecanismo mais simplificado para o acoplamento de Suzuki foi proposto pelo próprio autor em 1985, 6 anos depois de ter publicado sua primeira reação de acoplamento C-C utilizando catalisador de paládio. O mecanismo proposto consta no esquema abaixo, extraído da *Pure and Applied Chemistry* (Suzuki, 1985):

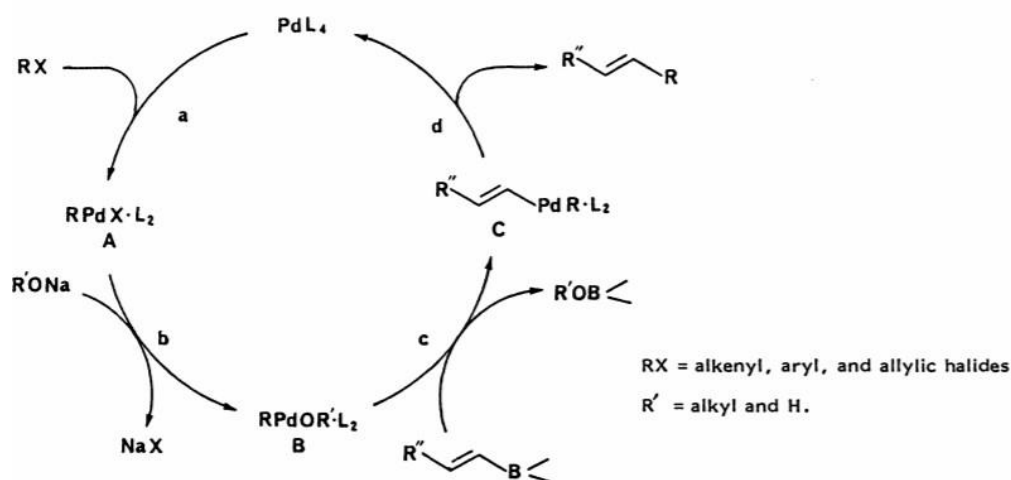


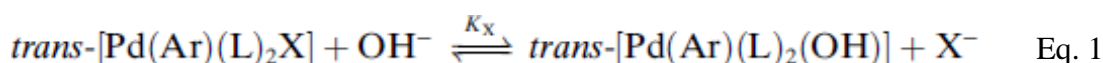
Figura 6: Mecanismo do acoplamento de Suzuki-Miyaura proposto por Suzuki em 1985

Apesar de até hoje o mecanismo mais aceito ainda estar baseado nas etapas de adição oxidativa (a), transmetalção (c) e eliminação redutiva (d) (Figura 6), alguns importantes avanços em sua compreensão devem ser destacados.

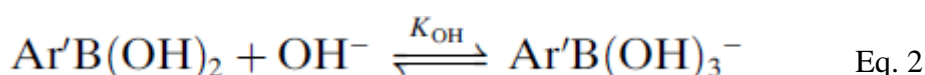
Um dos mais reconhecidos trabalhos foi desenvolvido por (Amatore, Le Duc, & Jutand, 2013) e determinou as múltiplas funções da base no ciclo catalítico. Utilizando métodos eletroquímicos, Jutand e seus colaboradores demonstraram que os íons hidróxido são responsáveis por se ligar ao paládio a partir de uma troca de íons com o halogênio e que essa espécie formada é a reativa e, portanto, crucial para a continuidade



do ciclo (equação 1). Com isso, demonstrou-se a necessidade da presença de água no meio reacional, já que ela é a responsável por manter as concentrações de OH^- altas o suficiente.



Além disso, demonstrou-se que, a partir da reação abaixo, um excesso de base pode causar a formação da espécie de aril-boro com três hidróxidos que não é reativa.



Com isso, ressalta-se a importância do controle da quantidade de base adicionada em uma reação de Suzuki.

Por fim, esse estudo ainda demonstrou que os íons hidróxido cumprem papel crucial na eliminação redutiva, provavelmente através da formação de um complexo com 5 ligantes.

Assim, pôde-se aperfeiçoar o mecanismo como exposto na figura 7

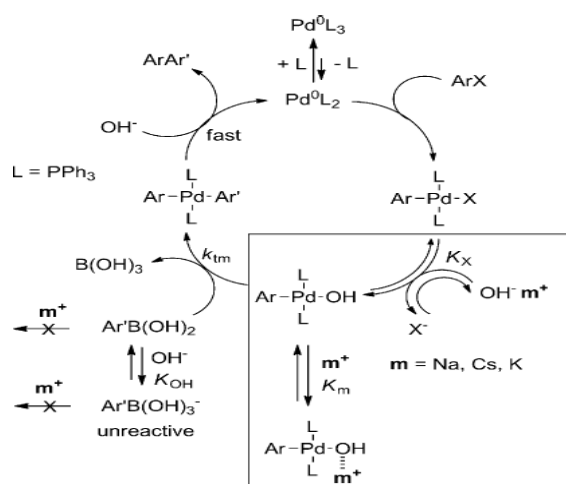


Figura 7: Mecanismo do acoplamento de Suzuki-Miyaura mais detalhado (Amatore, Le Duc, & Jutand, 2013)



Outro ponto importante na performance de um acoplamento de Suzuki-Miyaura é a escolha do catalisador, que determina diretamente a espécie de paládio atuante no ciclo catalítico. Um dos principais ligantes para o átomo de paládio em catalisadores de Suzuki são as fosfinas. Nesse sentido, efeitos estéricos e eletrônicos, que são variáveis conforme a fosfina utilizada, determinam a espécie de paládio ativa, influenciando diretamente nos rendimentos da reação. A relação ideal entre fosfinas e paládio é geralmente 2:1, exceto em casos em que o ligante é rico eletronicamente e impedido estericamente como por exemplo o tri(o-tolil)fosfina onde a relação ideal é 1:1, já que um único ligante é capaz de estabilizar bem o paládio. (Jutand, 2008).

Por fim, vale notar o mais recente grande avanço na elucidação do mecanismo desse acoplamento. Em 2016, pesquisadores da universidade de Urbana no Illinois identificaram através da técnica de RMN com injeção rápida em baixas temperaturas três diferentes intermediários que podem ser formados durante o ciclo catalítico. O primeiro está representado na figura 8 e é o intermediário que já vinha sendo especulado há bastante tempo, onde a relação boro/paládio é de 1:1. Outro intermediário nunca tinha sido especulado (figura 9) possui a relação boro/paládio 1:2 e, por fim, a descoberta mais surpreendente foi da estrutura representada na figura 10, em que a relação entre os metais é 1:1, mas o boro encontra-se tricoordenado. Nesse caso, o boro encontra-se eletronicamente neutro, em contraste com a carga negativa do boro tetracoordenado, que é o que provoca o impulso para a transmetalção. (A. A. Thomas & Denmark, 2016)

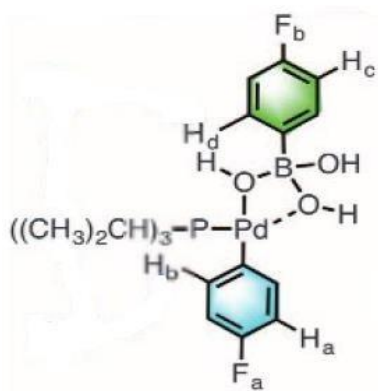


Figura 8: Intermediário do acoplamento de Suzuki em que B e Pd estão em proporção 1:1



Figura 9: Intermediário do acoplamento de Suzuki em que B e Pd estão em proporção 1:2

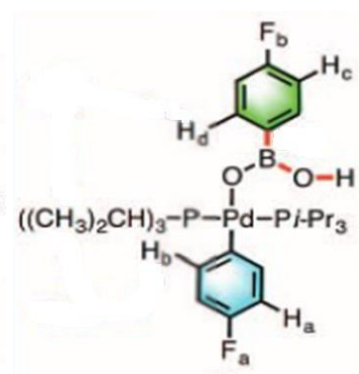
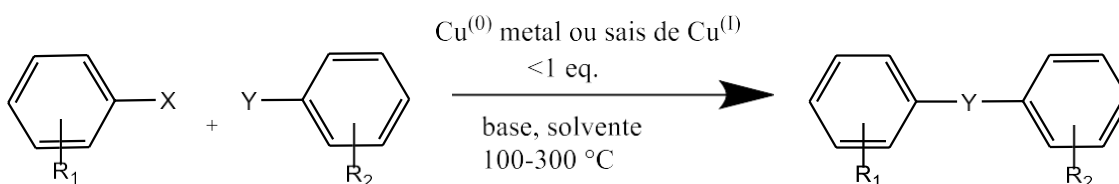


Figura 10: Intermediário do acoplamento de Suzuki com boro tricoordenado

2.4.2. Condensação de Ullman-Goldberg

Após a descoberta de F. Ullman de que as reações de haletos de arila com fenóis era imensamente favorecida pela utilização de cobre na formação de éteres diarílicos, a utilização do cobre em reações de acoplamento ganhou força. Dois anos depois, I. Goldberg utilizou o mesmo metal para reagir um haleto de arila com uma amida na presença de K_2CO_3 , obtendo uma arilamina, num processo que é conhecido hoje em dia

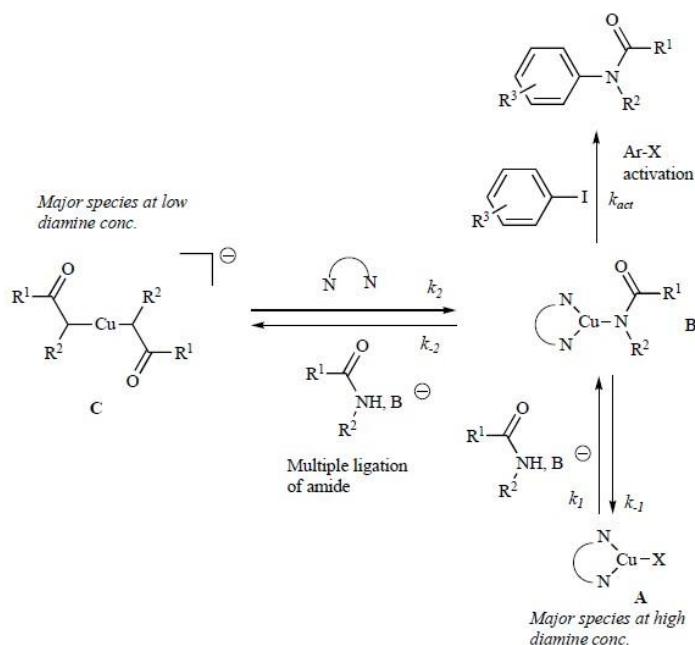
como Condensação de Ullman-Goldberg. Essa reação segue a forma geral do Esquema 1. (Kurti & Czako, 2005)



Esquema 1

Até hoje o mecanismo dessa reação ainda não é bem esclarecido experimentalmente, talvez por sua maior complexidade, mas talvez simplesmente por ela ser menos estudada que outros acoplamentos, como o de Suzuki. Contudo, um recente *review* a respeito desse tema indica que sais de diferentes estados de oxidação do cobre podem ser utilizados, pois todos convergirão para o estado ativo Cu (I). É observado que o primeiro passo do mecanismo é a formação do complexo amidato de cobre (I). Posteriormente, no entanto, esse complexo deve reagir com o haleto de arila e, para esse passo, há algumas propostas de mecanismo: a rota de adição oxidativa/ eliminação redutiva, a complexação pi com o haleto de arila, a complexação do tipo Lewis com o haleto de arila e um mecanismo que envolve radicais arila. (A. Thomas, Sujatha, & Anilkumar, 2014)

Um exemplo de proposta mecanística está baseada nos estudos cinéticos conduzidos publicados por Buchwald no *Journal of American Chemical Society* em que demonstrou-se a influência de quelantes diaminas na formação de intermediários, como pode ser observado no esquema 2 (Strieter, Blackmond, & Buchwald, 2005):



Esquema 2

O intermediário B pôde ser confirmado por RMN- H^1 e os resultados cinéticos levaram a algumas conclusões: em baixas concentrações de diamina, o catalisador permanece ligado a mais de um substrato nitrogenado, como a espécie C, que é pouco reativa. Já se a concentração de diamina for alta, a ativação do haleto de arila torna-se a etapa limitante.

Apesar de não muito detalhado no caminho exato que as espécies percorrem, esse estudo sugere a importância de espécies quelantes na reação de Ullman-Goldberg.

Finalmente, é importante notar que, ainda que hajam muitas lacunas no mecanismo, muitos estudos experimentais já foram feitos, permitindo identificar algumas características importantes da reação que ajudam em sua performance. Dentre elas, destacam-se a necessidade de um haleto de arila, cuja reatividade depende do halogênio e segue a ordem: $I > Br > Cl \gg F$. Além disso, é conhecido o fato de que



grupos retiradores em posição orto e para ao halogênio, apesar de não serem essenciais, fazem com que os rendimentos sejam melhores. (Kurti & Czako, 2005)



3 Objetivos

Sintetizar uma molécula *push-pull* inédita, utilizando como unidade central um carbazol, para fins de aplicações em matérias luminescentes.

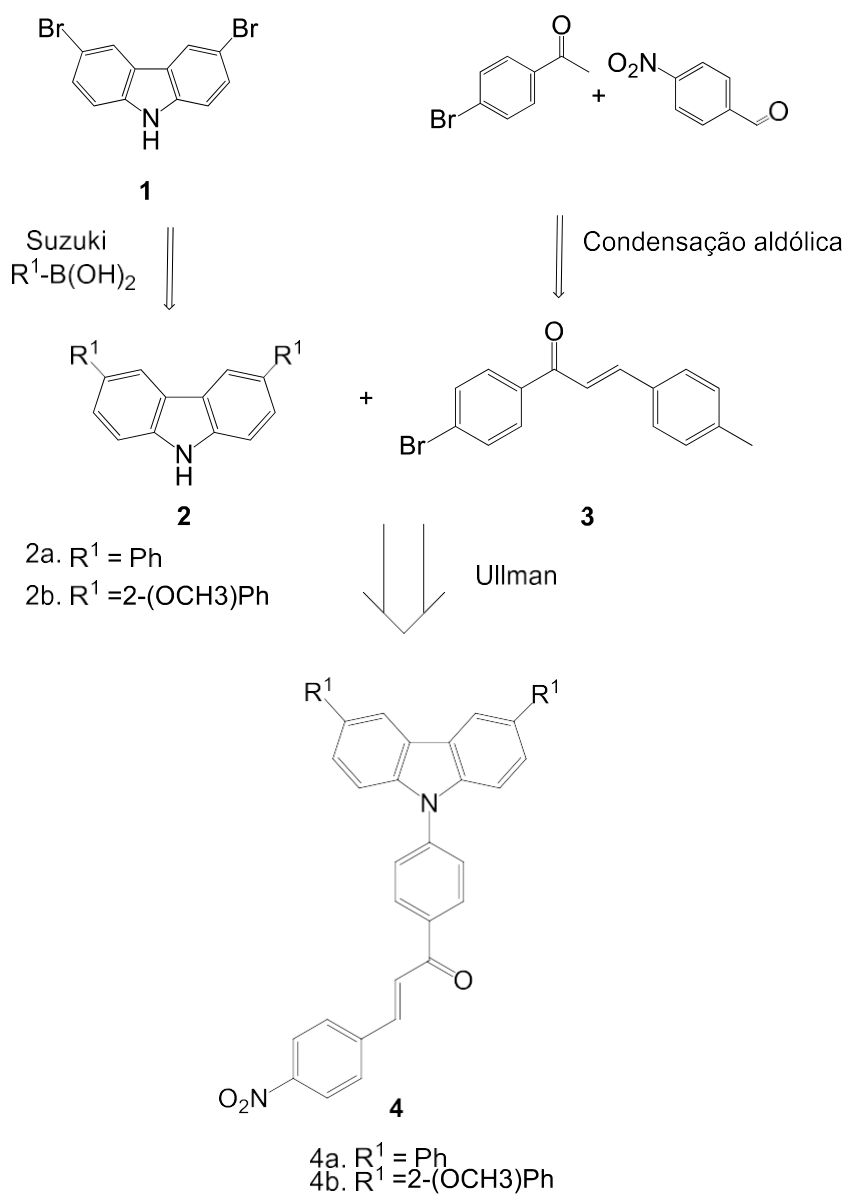
Objetivos específicos:

- Sintetizar os compostos 3,6-bis-(o-metóxfenil)-carbazol (2b), 4-(3,6-difenil-9H-carbazol-9-il)benzaldeído (5a) e 4-(3,6-bis(2-metóxfenil)-9H-carbazol-9-il)benzaldeído (5b), inéditos na literatura
- Otimizar o catalisador para o acoplamento de Suzuki para a síntese do 3,6-difenilbromobenzaldeído (2a)
- Sintetizar o (E)-1-(4-bromofenil)-3-(4-nitrofenil)prop-2-en-1-ona (3)



4 Análise Retrossintética

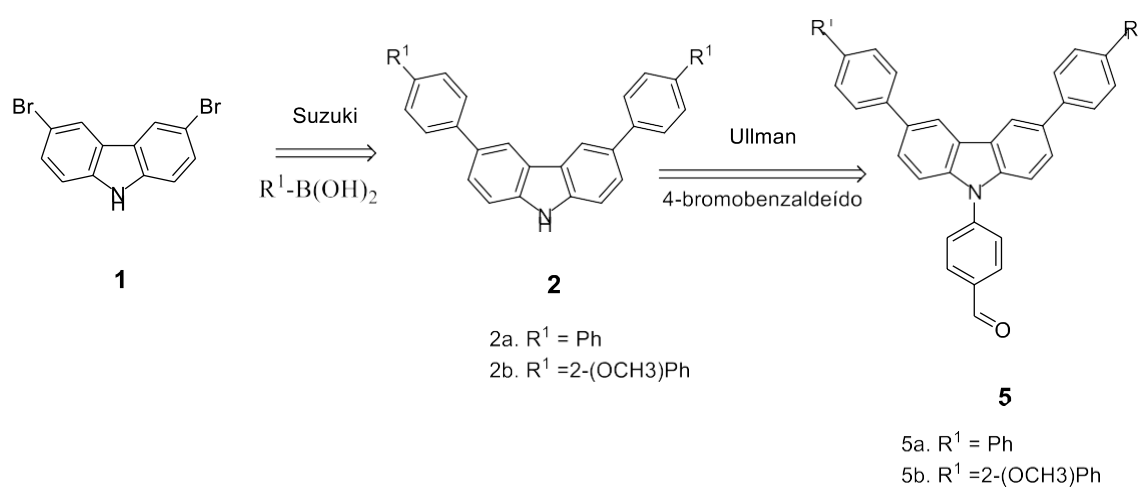
Inicialmente, planejou-se a rota sintética do esquema 3, que envolve a síntese de dois blocos de construção. A estratégia para a obtenção dos compostos 4 envolve um acoplamento de Ullmann entre 2 e 3. Para a obtenção dos compostos do tipo 2 deve-se realizar um acoplamento de Suzuki entre o 3,6-dibromocarbazol (1) e diferentes ácidos borônicos, enquanto que para a obtenção dos compostos do tipo 3, a estratégia envolve uma reação de condensação aldólica entre a 4-bromoacetofenona e o 4-nitrobenzaldeído.



Esquema 3



Para a obtenção do composto **5**, a estratégia envolve um acoplamento de Suzuki entre **1** e os ácidos fenilborônicos e 2-metóxi-fenilborônico, seguido do acoplamento de Ullman com o 4-bromobenzaldeído (esquema 4).



Esquema 4



5 Justificativa

A síntese de moléculas com potenciais eletroluminescentes baseadas em carbazol já tem relatos na literatura (Justin Thomas et al., 2001), (Telore & Sekar, 2016) (Lin et al., 2008). Contudo, em todos os casos há um foco em se funcionalizar o carbazol nas posições 3 e 6, pouco explorando a posição 9, que geralmente é substituída por um simples grupo etila ou fenila. Mesmo nos casos onde acopla-se um grupo com funcionalidade luminescente, como é o caso do desativador *p*-cianofenil utilizado por Justin e colaboradores (Justin Thomas et al., 2001), não se tem a preocupação em crescer mais a molécula nessa região.

Nesse sentido, optou-se por construir uma molécula *push-pull*, com grupos doadores de elétrons nas posições 3 e 6 do carbazol e, ao mesmo tempo, explorar a reatividade do nitrogênio na posição 9 para acoplar um grupo desativador. As razões para a escolha dessa posição dos doadores e desativadores estão nas reações de condensação aldólica para síntese do bloco 3 e para a reação final de Ullman, seja para a síntese de 4 ou 5.

Em relação à condensação, sabe-se que podem ser obtidos rendimentos melhores se o aldeído utilizado possui um grupo desativador em posição *orto* ou *para* a ele. Assim, selecionou-se o 4-nitrobenzaldeído. (Clayden, Greeves, Warren, & Wothers, 2001)



Em relação à reação de Ullman-Goldberg, sabe-se que ela funciona melhor quanto mais desativador for o grupo em posição *orto/para* ao halogênio. No esquema 3 isso é obtido através de um produto α,β -insaturado na posição *para* ao bromo e, no esquema 4, isso é obtido tendo a formila nessa mesma posição. (Justin Thomas et al., 2001).

Como grupo doador, baseando-se na disponibilidade de ácidos borônicos, as melhores escolhas foram os grupos fenila e *o*-anisol, pois além de doadores, ambos são inertes, evitando reações adversas nas demais etapas da rota.

Também optou-se por acoplar o grupo *p*-formilfenil aos intermediários derivados de carbazol (esquema 4). Além de este ser um grupo atrator de elétrons transformando o composto em um *push-pull*, ele é extremamente reativo, abrindo espaço para outras reações que podem enriquecer a molécula em aplicações futuras, como a formação de iminas ou outras reações de condensação aldólica. Assim, as moléculas do grupo 5 foram idealizadas.



6 Resultados e discussão

6.1.

Síntese e caracterização dos compostos

Ao longo desse trabalho foram sintetizadas com sucesso 5 moléculas, sendo 3 delas inéditas na literatura.

6.1.1. Síntese e caracterização do 3,6-bis-(o-metóxfenil)-carbazol (2a) e 3,6-difenilcarbazol (2b)

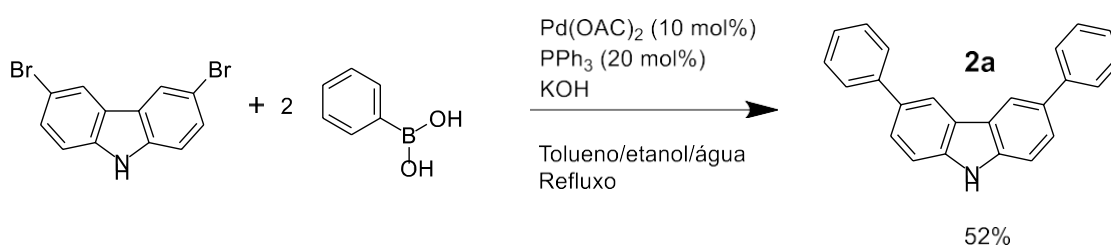
Como o carbazol possui as posições 3, 6 e 9 facilmente funcionalizáveis (Justin Thomas et al., 2001) e o material de partida 3,6-dibromocarbazol foi fornecido pelo aluno de doutorado Leonardo Carneiro, optou-se por funcionalizar as posições 3 e 6 através do acoplamento de Suzuki-Miyaura para a obtenção dos intermediários **2a** e **2b**.

Para a performance do acoplamento de Suzuki, duas metodologias foram testadas para decidir o melhor catalisador. Quando a fosfina utilizada é a trifenilfosfina sabe-se que, na maior parte dos casos, a espécie ativa de paládio é o $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2$. Nesse caso, uma alternativa para a produção dessa espécie *in situ* é a partir da utilização de catalisadores de paládio (II), que se reduzem no meio reacional à paládio 0. (Jutand, 2008)

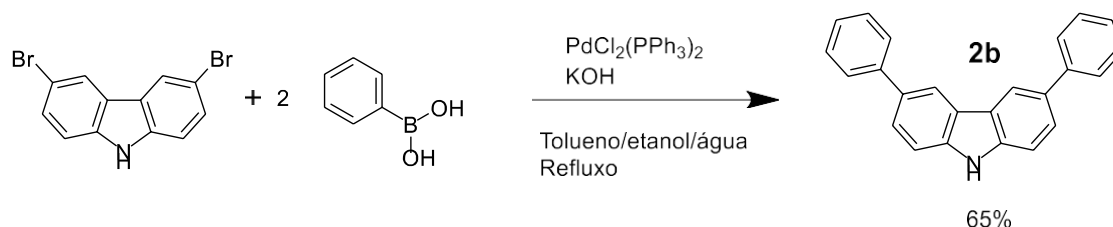


Dentre as opções disponíveis, os catalisadores escolhidos foram o acetato de paládio – $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, adicionado juntamente com trifenilfosfina em proporção 2:1 e o bis(trifenilfosfina)paládio(II) dicloreto – $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Não foram encontrados relatos na literatura para a utilização desses catalisadores em acoplamentos de Suzuki com o 3,6-dibromocarbazol, mas baseou-se na metodologia de Suzuki descrita por (Jacquemard et al., 2004) para calcular a concentração de base utilizada e os volumes de solvente.

O 3,6-difenilcarbazol foi sintetizado a partir de duas reações (esquemas 5 e 6), onde variou-se a fonte de paládio (Tabela 1). O produto obtido foi confirmado pelo espectro de RMN- ^1H (Figura 9).



Esquema 5



Esquema 6

Entrada	Catalisador ^a	Rendimento (%) ^b
1	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (10 mol%)	65
2	Pd(OAc) ₂ (10 mol%)	52

^a Condições reacionais: 3,6-dibromocarbazol (0.5 mmol), ácido fenilborônico (1.5 mmol), KOH (solução saturada), água/etanol/tolueno (1:2:3), refluxo, 24 h.

^a Rendimento após purificação em coluna cromatográfica.

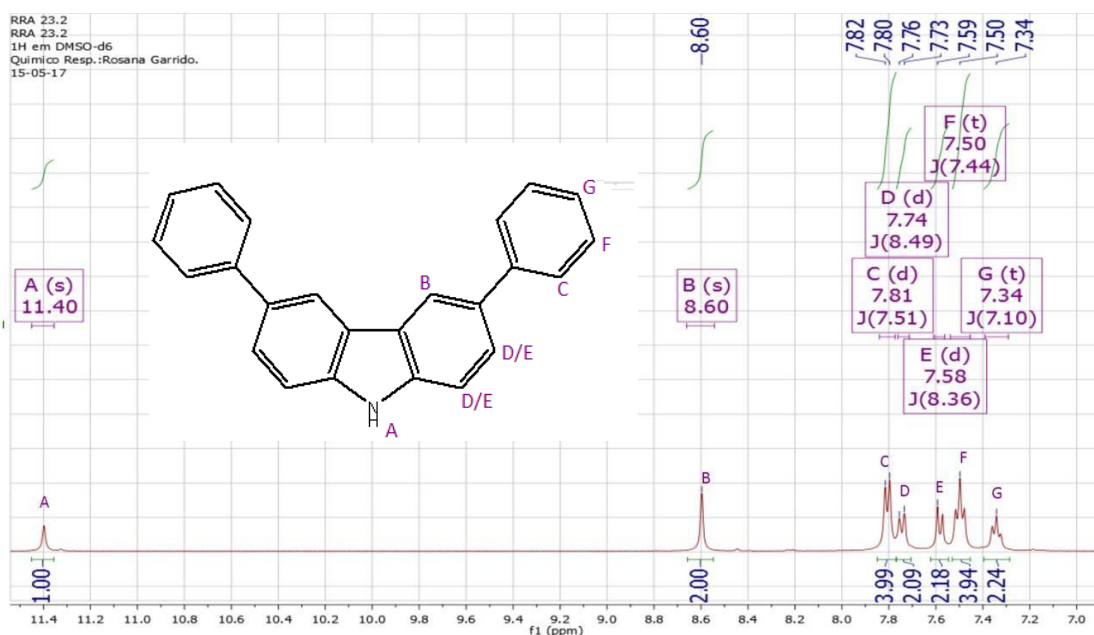


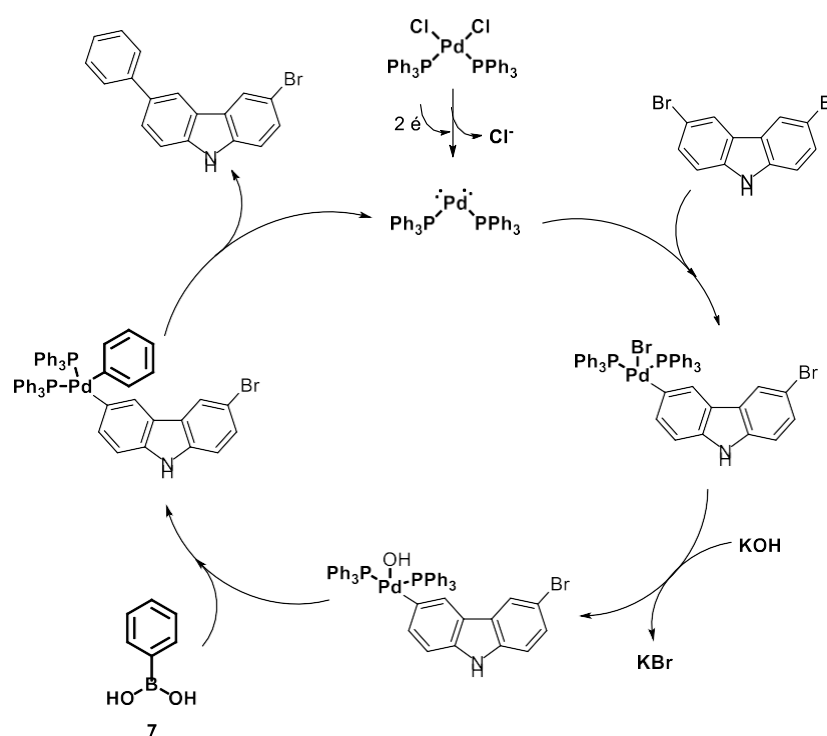
Figura 8: Espectro de RMN-¹H (400 MHz) em DMSO-d₆ de 2a.

O singlete em 11.4 pode ser atribuído ao hidrogênio da ligação N-H, enquanto o singlete em 8.6 pode ser atribuído aos hidrogênios da posição 4 do carbazol. O dubleto



C tem integração 4, então deve ser atribuído aos hidrogênios das posições 2 e 6 da fenila. Esses hidrogênios estão acoplados com os hidrogênios tripletos F, também de integração 4, que estão nas posições 3 e 5 da fenila. Os hidrogênios D e E são os das posições 1 e 2 do carbazol, que estão acoplados com um $J \approx 8.4$ Hz. Finalmente, o hidrogênio em campo mais alto, G, é o da posição 3 das fenilas, que se apresenta como tripleto porque acopla com $J = 7.1$ Hz com os hidrogênios F.

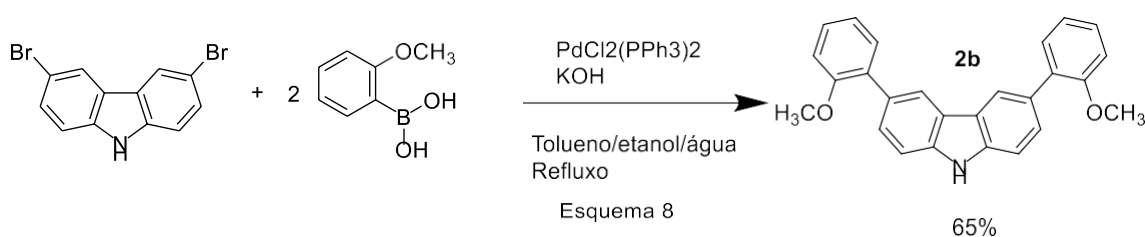
Como o rendimento foi maior utilizando-se o $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, optou-se por utilizá-lo para as futuras reações. Esse reagente ainda possui vantagem econômica em relação ao acetato de paládio, já que seu precursor, o cloreto de paládio, é mais barato. O mecanismo para essa reação segue a forma geral simplificada do esquema 7.



Esquema 7

Contudo, vale ressaltar que estudos eletroquímicos sugerem a utilização desse catalisador pode fazer com que a espécie ativa não seja exatamente a do $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$, mas sim espécies aniônicas. Experimentos conduzidos em voltametria cíclica por (Jutand, 2008), sugerem que o contraíon cloreto participa ativamente da adição oxidativa, podendo formar, dependendo da concentração de cloreto no meio, espécies ativas como o dímero $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)(\mu\text{-Cl})]_2^{2-}$, o complexo dianiônico $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$ e o monoaniônico $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}^-$.

Utilizando, assim, a metodologia escolhida, sintetizou-se o 3,6-bis-(o-metóxfenil)-carbazol segundo a reação do esquema 8:



A interpretação do espectro obtido (figura 10) nos confirma que o produto foi obtido com sucesso.

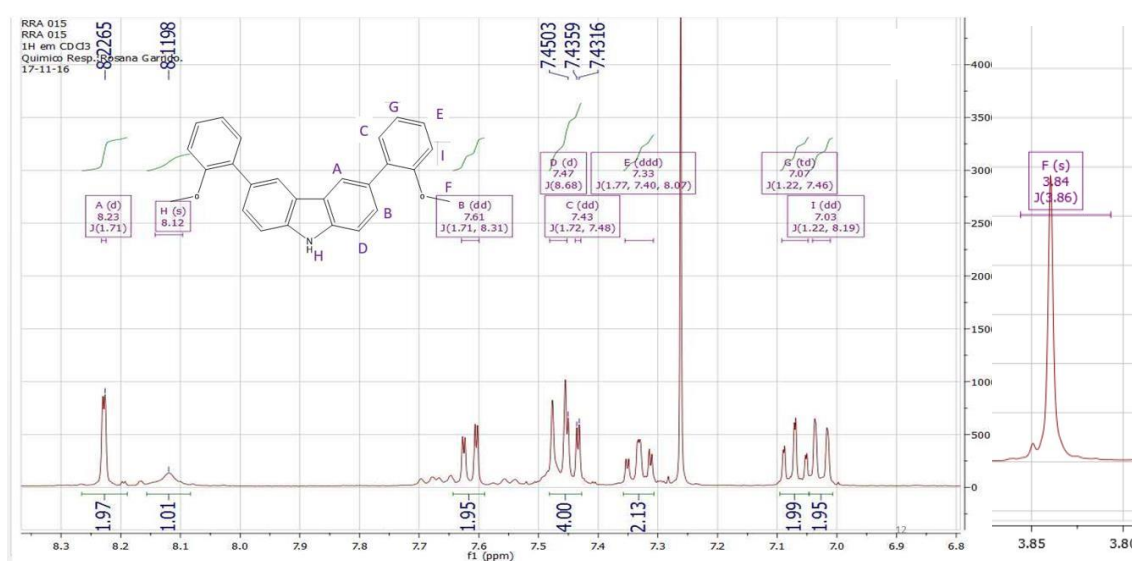


Figura 9: Espectro de RMN-1H (400 MHz) em CDCl_3 de 2b.



Em campo mais baixo aparece o hidrogênio A, como dubleto, correspondente à posição 4 do carbazol. Este hidrogênio está acoplado com $J = 1.71$ Hz ao hidrogênio B, que tem perfil de dubleto de dubletos, já que também acopla com o hidrogênio D ($J \approx 8.5$ Hz). O hidrogênio da ligação N-H aparece em 8.1 ppm.

Em relação ao radical o-metóxfenila, os perfis de acoplamento são mais complexos, devido à ausência de simetria. Em campo mais alto aparecem os hidrogênios G e I, que ocupam as posições para e orto, respectivamente, ao grupo doador metoxila e, por isso, apresentam-se mais blindados. Estes dois hidrogênios estão acoplados por $J = 1.22$ Hz. O hidrogênio I está acoplado ao E com $J \approx 8.13$. E, por sua vez, se apresenta como um duplo duplo dubleto, pois, além de acoplar com I, também o faz com G ($J \approx 7.43$ Hz) e com C ($J \approx 1.75$ Hz). G acopla com C e E com constantes de acoplamento muito próximas e, por isso, aparece como um tripleto de dubletos

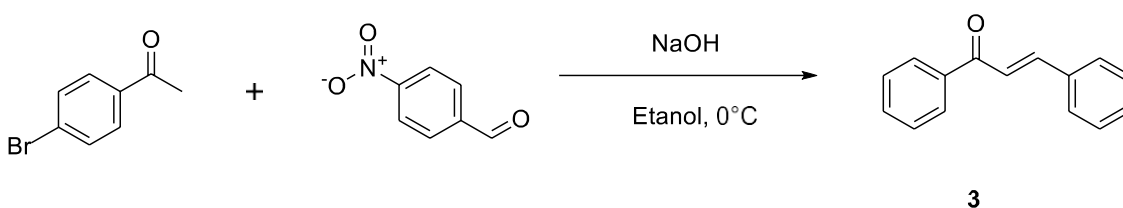
6.1.2. Síntese e caracterização da (E)-1-(4-bromofenil)-3-(4-nitrofenil)prop-2-em-1-ona (3)

Com a finalidade de aumentar a cadeia carbônica, sem perder a conjugação, optou-se por tentar introduzir um produto de condensação aldólica na molécula.

Para a obtenção do outro produto intermediário (E)-1-(4-bromofenil)-3-(4-nitrofenil)prop-2-em-1-ona para a síntese convergente, foram testadas duas metodologias de condensação aldólica.

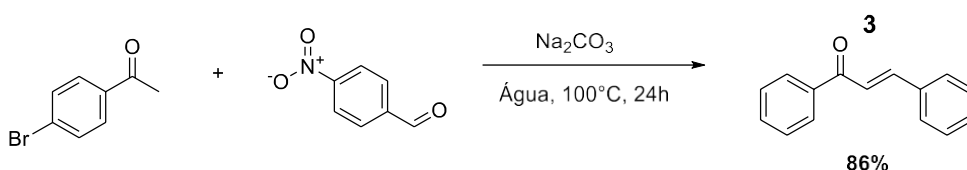


A primeira foi baseada no procedimento clássico experimental descrito pelo *Organic Synthesis* (“Benzalacetophenone,” 1922) (esquema 9), que descreve a obtenção da benzalacetofenona a partir do benzaldeído e da acetofenona utilizando NaOH como catalisador e uma mistura de etanol e água como solvente à temperatura ambiente. A síntese, em geral, durou 4 horas, mas acabou gerando um produto impuro.



Esquema 9

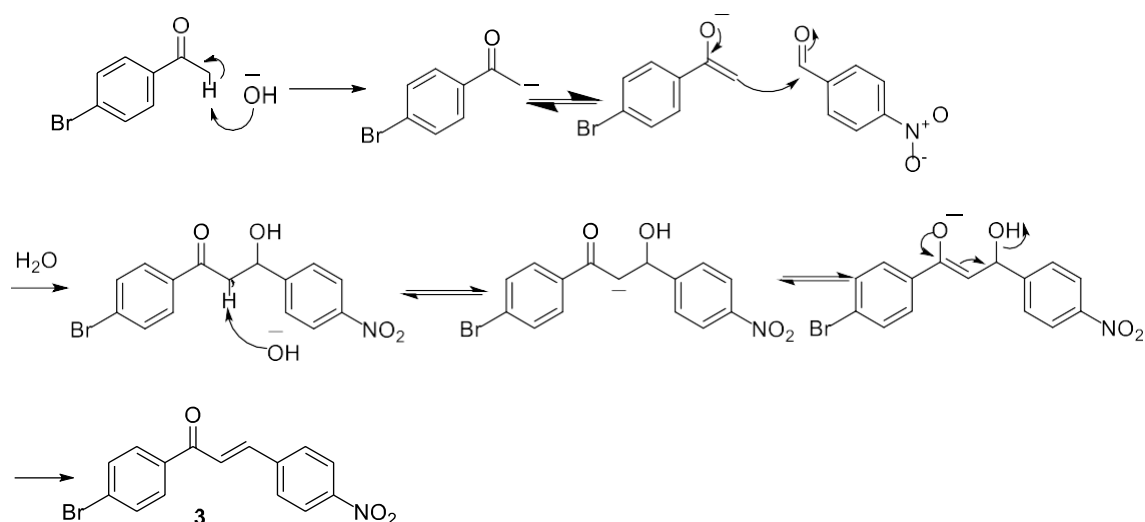
A segunda metodologia baseou-se nos estudos de (Z. Zhang, Dong, & Wang, 2003), que testaram uma metodologia descrita como limpa e eficiente para realizar condensações aldólicas em água, utilizando o Na_2CO_3 como catalisador (esquema 10).



Esquema 10

Após 1 hora de reação em refluxo, pôde ser isolado o intermediário aldol. Para a obtenção do produto puro final, no entanto, foi necessário deixar o refluxo overnight. Apesar do tempo, o produto pôde ser obtido em alta pureza, conforme a figura 10 mostra. O mecanismo pode ser observado no esquema 11 e vale ressaltar que como o

carbonato de sódio é uma base mais fraca, a concentração de íons hidróxido é mais baixa e, portanto, a reação precisa ser realizada em alta temperatura (100 °C).



Esquema 11

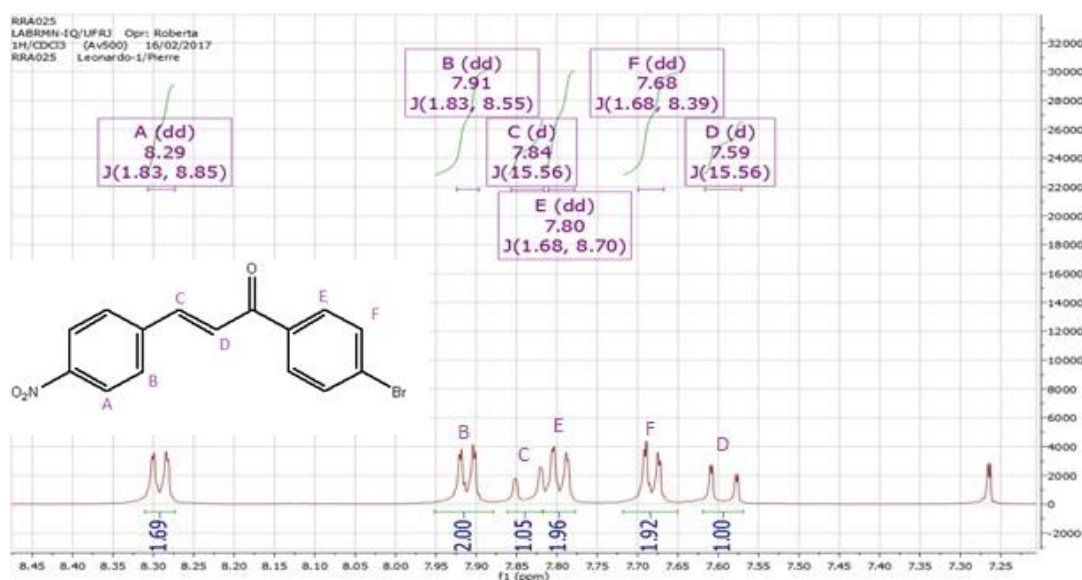


Figura 10: Espectro de RMN-¹H (500 MHz) em CDCl₃ de 3.

No espectro de RMN-¹H podem-se observar dois hidrogênios dubletos (C e D) com constante de acoplamento 15,6 MHz, indicando a formação do isômero E, como



era de se esperar, já que efeitos estéricos fazem desse isômero o mais estável. O hidrogênio alfa à carbonila (D) é o em campo mais alto (7,59 ppm), provavelmente devido a atração da densidade eletrônica pela carbonila, que faz com que este esteja mais blindado.

O hidrogênio mais desblindado, A, pode ser atribuído aos hidrogênios orto ao grupo nitro, que é um forte desativador. Por fim, podemos atribuir o hidrogênio E ao sinal em 7.8 ppm e o hidrogênio F ao sinal em 7.68. Esses dois hidrogênios estão acoplados entre si.

6.1.3. Tentativa de síntese do (E)-1-(4-(3,6-bis(2-metóxfenil)-9H-carbazol-9-il)fenil)-3-(4-nitrofenil)prop-2-en-1-ona e do (E)-1-(4-(3,6-difenil-9H-carbazol-9-il)fenil)-3-(4-nitrofenil)prop-2-en-1-ona

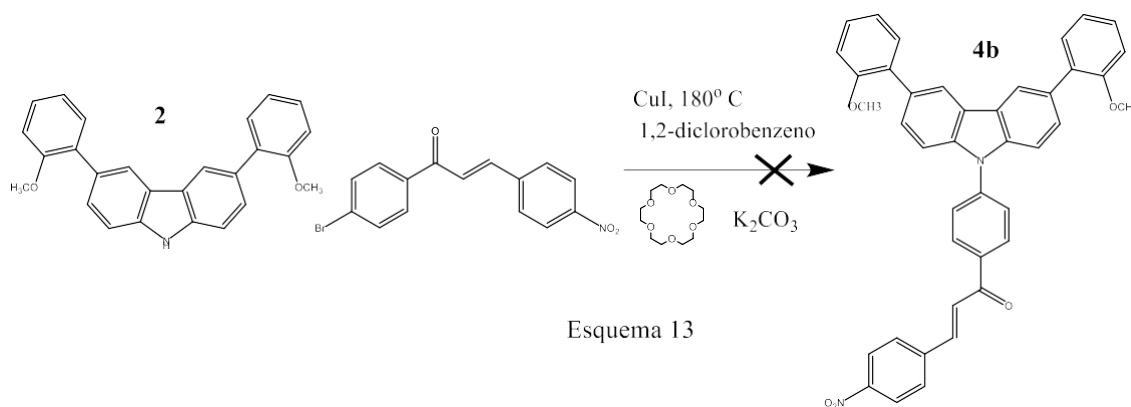
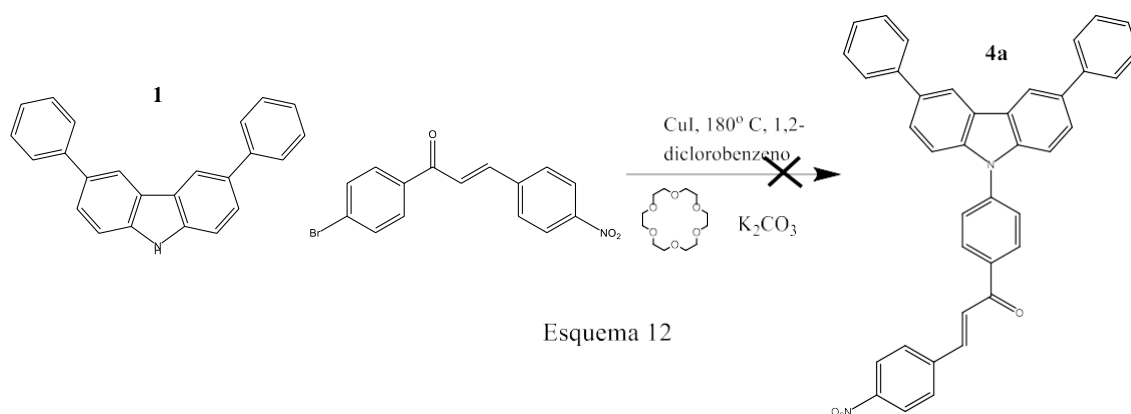
A funcionalização da posição 9 envolve o acoplamento C-N. Dentre as maneiras mais clássicas de se acoplar heteroátomos a carbonos sp^2 , destacam-se a substituição nucleofílica aromática (S_NAr) - utilizando esses átomos como nucleófilos -, o acoplamento cruzado de Buchwald-Hartwig e o acoplamento cruzado de Ullman-Goldberg.

A S_NAr, no entanto, possui alguns pré-requisitos que podem ser limitantes na síntese orgânica: necessidade de o nucleófilo ser forte o suficiente, de haver grupo retirador de elétrons em posição orto ou para ao grupo abandonador e, finalmente, um bom grupo abandonador, geralmente flúor. (Clayden et al., 2001)

Os acoplamentos cruzados, por se utilizarem de um mecanismo organometálico, possuem menos pré-requisitos na estrutura das moléculas, facilitando a síntese nesse

aspecto. Dentre os dois mencionados, o acoplamento de Ullman-Goldberg possui a vantagem de se utilizar de catalisadores mais simples e baratos, como o iodeto de cobre (I) ou o óxido de cobre (I). O acoplamento de Buschwald, por sua vez, se utiliza de paládio (0) geralmente complexado com ligantes quelantes como BINAP, DPPF ou ligantes bidentados como DBA. (Kurti & Czako, 2005)

Tentou-se acoplar os produtos da condensação aldólica e de Suzuki a partir da reação de Ullman, como descrito nos esquemas 12 e 13.





Em ambos os casos, os reagentes foram consumidos, mas formou-se uma mistura de produtos, dificultando a purificação e a identificação de qual seria o produto, Já que pela TLC os compostos apresentaram fatores de retenção (R_f) muito próximos. Foi feita a coluna cromatográfica (fase móvel 5% acetato/hexano) na reação do 3,6-bis-(o-metóxilfenil)-carbazol com a chalcona sintetizada e obteve-se o espectro de RMN da figura 12.

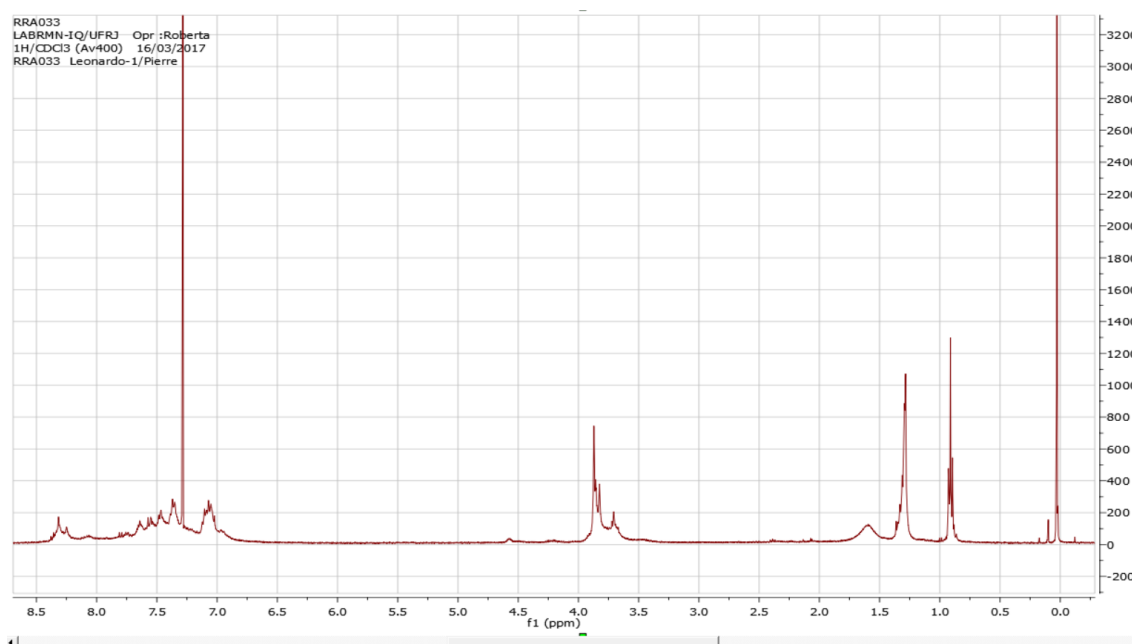


Figura 11: Espectro de RMN-1H (400 MHz) em $CDCl_3$ de 4a.

Os sinais característicos da metoxila (em torno de 4 ppm) apresentaram-se duplicados, indicando a presença de mais de um produto, apesar de a TLC não indicar isso. Ademais, a região aromática apresentou sinais indistinguíveis (em forma de



banda), dificultando muito a interpretação do espectro. Com isso, os resultados não foram conclusivos.

O mesmo ocorreu para o espectro da reação do 3,6-difenilcarbazol com a chalcona sintetizada, como mostra a figura 13, onde os sinais aromáticos também apareceram em forma de banda.

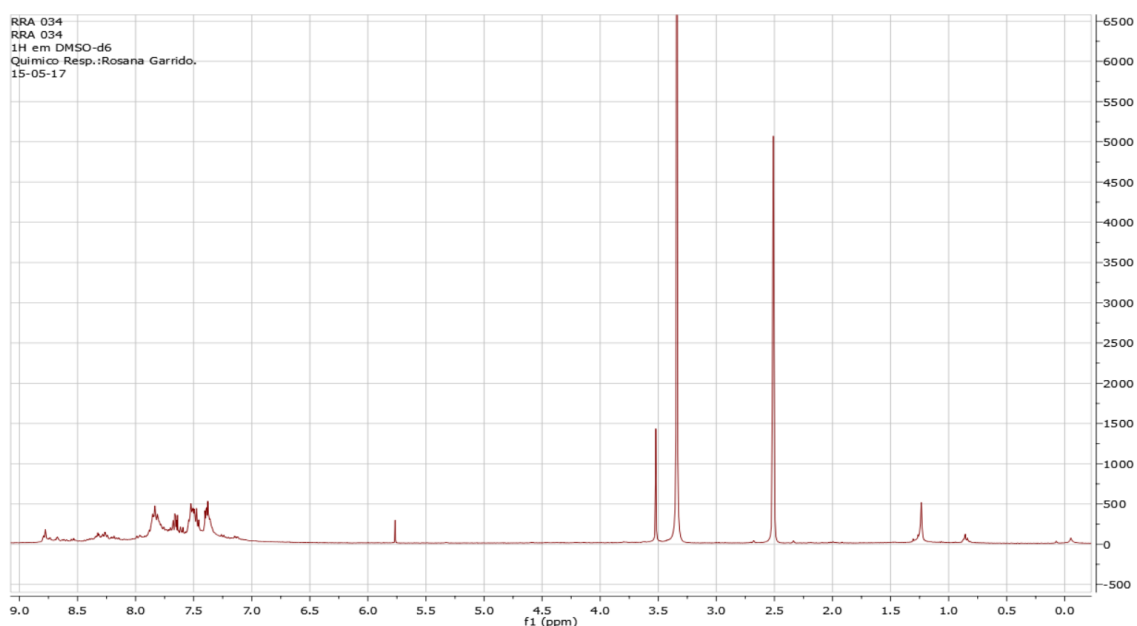


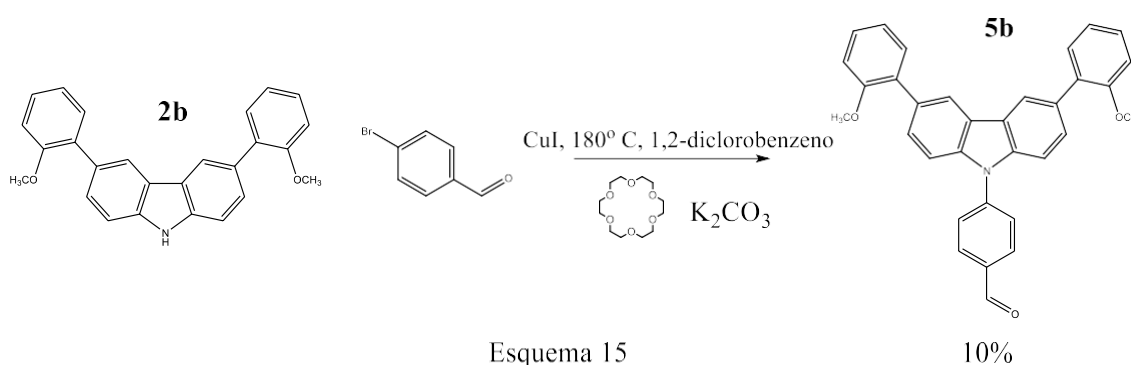
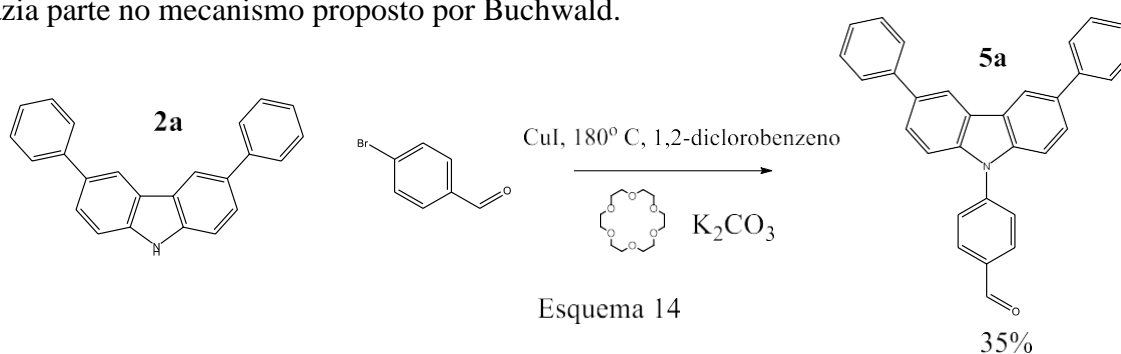
Figura 12: Espectro de RMN-1H (400 MHz) em DMSO-d6 de 4b.

6.1.4. Síntese do 4-(3,6-difenil-9H-carbazol-9-il)benzaldeído (5a) e do 4-(3,6-bis(2-metóxfenil)-9H-carbazol-9-il)benzaldeído (5b)

Os dois compostos foram sintetizados utilizando a reação de Ullman com o iodeto de cobre (II) como catalisador, seguindo-se a metodologia de (Feng et al., 2016). A respeito dessa metodologia valem ser ressaltados alguns aspectos:

A cinética dessa reação é extremamente lenta. Assim, a quantidade de solvente empregada é mínima, apenas necessária para solubilizar as espécies. Além disso, deve ser utilizado um solvente que suporte condições drásticas de temperatura, como o diclorobenzeno e, por fim, a reação deve ser conduzida por 48 horas.

Outro aspecto que chama atenção é a utilização do éter de coroa, cuja função exata não é discutida na literatura. No entanto, sua estrutura leva a crer que a formação de complexos quelatos deve fazer parte do mecanismo de reação, assim como a diamina fazia parte no mecanismo proposto por Buchwald.



O 4-(3,6-difenil-9H-carbazol-9-il)benzaldeído foi obtido com 35% de rendimento após purificação na TLC prepatativa, enquanto o 4-(3,6-bis(2-metóxfenil)-9H-carbazol-9-il)benzaldeído foi obtido em rendimento de 10%. Ambos os produtos fluorescem no comprimento de onda 365 nm, como pode ser observados nas figuras 13 e 14:



Figura 13: TLC fluorescente do produto 5a



Figura 14: TLC preparativa fluorescente do produto 5a

As reações foram realizadas apenas uma vez e, portanto, não foram otimizadas. Outra causa possível para o baixo rendimento foram a purificação por TLC preparativa devido à escala muito pequena e a formação de subproduto não caracterizado. No entanto, a figura 14 confirma a formação o produto 5a.

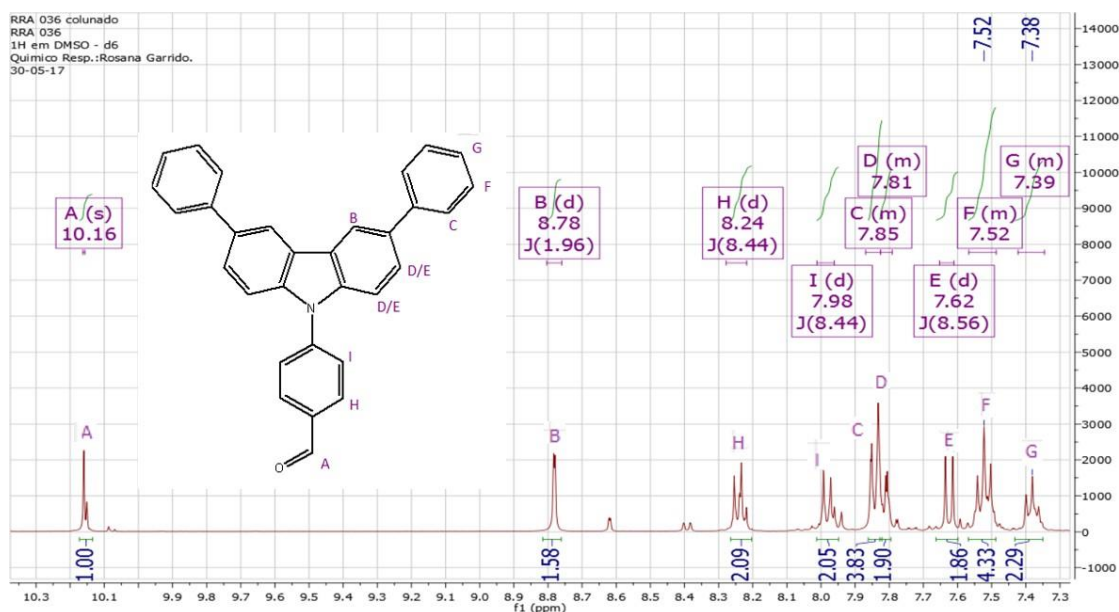


Figura 15: Espectro de RMN-¹H (400 MHz) em DMSO-d₆ de 5a.

Este espectro torna-se mais facilmente interpretável por analogia ao espectro do 3,6-difenil carbazol (figura 9). O hidrogênio em campo mais baixo é o do aldeído, enquanto o hidrogênio B, da posição 4 do carbazol, aparece agora em 8.78 ppm, tendo um deslocamento de 0.18 ppm para região de campo baixo devido à inserção de um grupo desativador no carbazol. O hidrogênio C, de integração 4, e o hidrogênio D encontram-se muito próximos e devido às pequenas impurezas, seus perfis de acoplamento não estão bem definidos. Contudo, ainda pode-se identificá-los por analogia. O hidrogênio E, pertencente ao carbazol, apresenta perfil claro de dubleto, como era de se esperar. F e G permanecem como tripletos, como no espectro anterior, mas devido às impurezas as constantes (*J*) não estão bem definidas. Por fim, há o



surgimento de dois dubletos, H e I, pertencentes ao anel aromático ligado ao nitrogênio do carbazol. Pode-se atribuir o sinal em campo mais baixo ao hidrogênio H, que é orto ao grupo desativador aldeído.

Em relação ao produto 5b, as figuras 16 e 17 e 18 demonstram a integração correta entre os sinais do aldeído e da metoxila, respectivamente em 10.16 ppm e 3.80

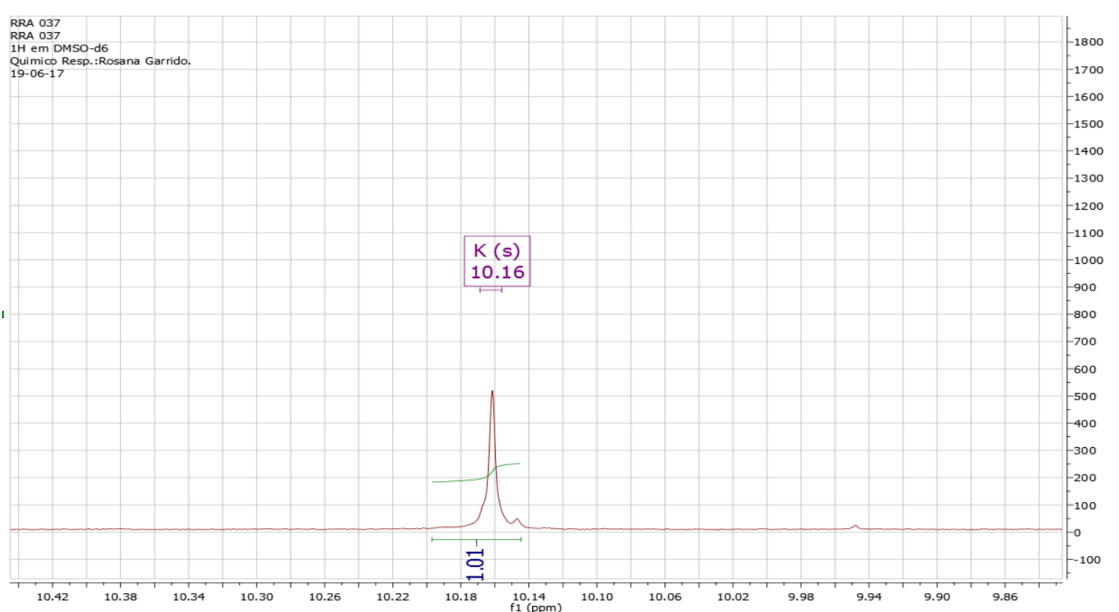


Figura 14: Sinal do aldeído no espectro de RMN-1H (400 MHz) em DMSO-d6 de 5b.

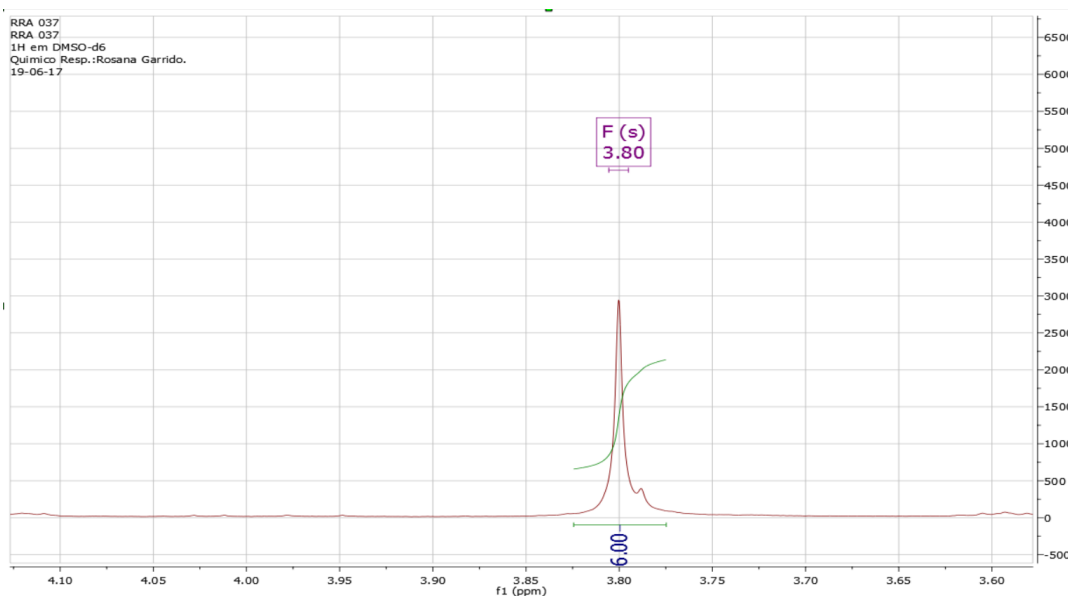


Figura 137: Sinal da metoxila no espectro de RMN-1H (400 MHz) em DMSO-d6 de 5b.

Para a interpretação dos outros sinais, também pode-se utilizar o espectro do 3,6-bis-(2-metoxifenil)-carbazol (figura 9) para fazer a analogia.

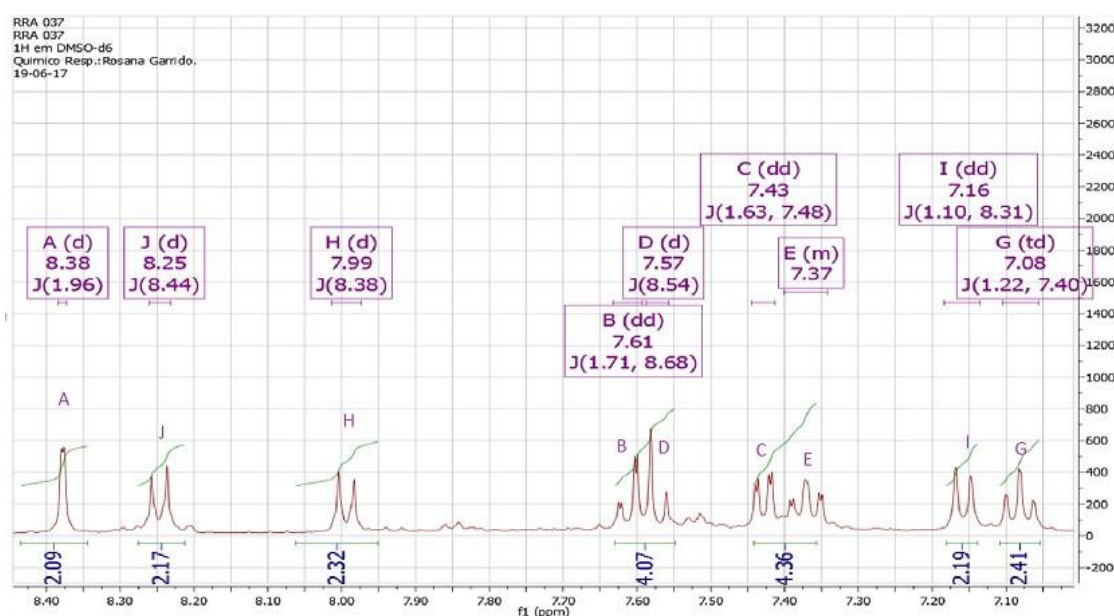


Figura 18: Espectro de RMN-1H (400 MHz) em DMSO-d₆ de 5b.

Os hidrogênios do carbazol (A, B e D) aparecem em 8.38, 7.61 e 8.54 ppm, respectivamente. Os dubletos J e H são os sinais do anel aromático ligado à formila e acoplam com $J \approx 8.41$ Hz. Dentre os sinais do *o*-anisol, os sinais G e I são os mais blindados, pois estão em posição *para* e *orto*

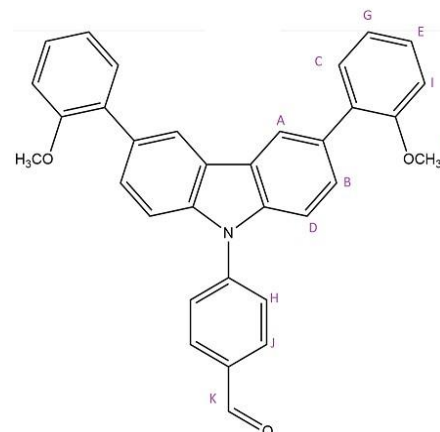


Figura 159: Produto 5b com hidrogênios correspondentes ao espectro da figura 17



respectivamente em relação à metoxila. O hidrogênio G é o mais desblindado dos dois e é facilmente identificado por ser um tripleto de dubletos. Por fim, tem-se os hidrogênios C e E, que podem ser identificados pelos seus padrões de acoplamento. C é um dubleto de dubletos e E tem formato de tripleto de dubletos, apesar de aparecer no espectro como multiplete.



7 Perspectivas futuras:

Como foi descrito, alguns trabalhos como o de (Lin et al., 2008) e (Justin Thomas et al., 2001) indicam que a região de absorção no espectro de UV-VIS pode ser regulada controlando-se a estrutura da molécula.

Assim, em um primeiro momento as moléculas sintetizadas devem ser caracterizadas fotoquimicamente por espectroscopia de fluorescência e de absorção no UV-VIS.

Uma vez feito isso, modificações nas moléculas podem ser feitas conforme a aplicação especificamente desejada.

Para isso, a metodologia desenvolvida fornece a possibilidade de variação do grupo doador facilmente através da escolha de diferentes ácidos borônicos para a reação de Suzuki.

Se, por outro lado, desejar-se aumentar a ponte de ligações pi entre o grupo ativador e o desativador, a presença do aldeído na molécula é bastante adequada, pois abre um leque de reações possíveis de aumento da cadeia de carbonos insaturados, como por exemplo realizando-se condensações aldólicas ou formando-se iminas ou enaminas.



8 Conclusão

Nesse trabalho desenvolveu-se uma metodologia com o catalisador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ na proporção de 10 mol% para realizar acoplamentos de Suzuki nas posições 3 e 6 do carbazol, partindo-se do 3,6-dibromocarbazol. Esta metodologia gerou rendimentos de 65%, superior ao rendimento utilizando $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Utilizando essa metodologia, sintetizou-se o composto 3,6-(bis)-o-metóxfenil-carbazol, que ainda não havia sido relatado na literatura

Identificou-se que o método descrito por (Z. Zhang et al., 2003) é eficiente para a realização de condensação aldólica em meio aquoso utilizando carbonato de sódio, desde que o tempo de reação seja ajustado para que ela seja completa. A partir dele, sintetizou-se a (E)-1-(4-bromofenil)-3-(4-nitrofenil)prop-2-en-1-ona.

A partir dos resultados obtidos pela tentativa da reação de Ullman entre carbazóis substituídos e chalconas bromadas, podem-se concluir que a síntese convergente não é um método eficiente para a síntese desejada e que provavelmente a realização da condensação aldólica como etapa final da síntese seria mais eficiente.

Por fim, foi possível sintetizar o 3,6-di(2-metoxifenil)-9-(4-formilfenil)carbazol e o 3,6-difenil-9-(4-formilfenil)carbazol a partir do acoplamento de Ullman-Goldberg utilizando carbazóis substituídos nas posições 3 e 6 e o bromobenzaldeído, que é um composto *push-pull* e pode ter aplicações eletroluminescentes, além de permitir reações futuras de forma a aumentar a cadeia de carbonos insaturados conforme aplicação desejada.



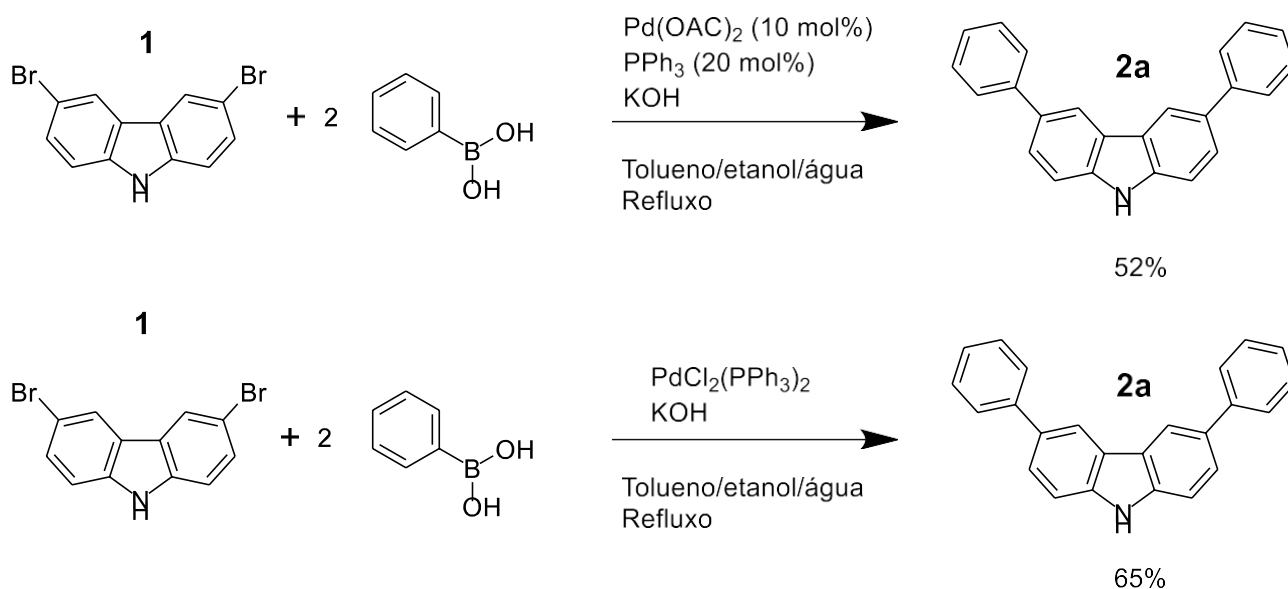
9. Materiais e métodos:

Os reagentes e solventes utilizados foram adquiridos da Sigma-Aldrich Co. ou Vetec Química Fina Ltda. O composto 3,6-dibromocarbazol foi sintetizado por outros integrantes do grupo de pesquisa da professora Camilla Buarque.

O acompanhamento das reações foi feito através da técnica de cromatografia em camada fina usando placas de alumínio com gel sílica 60-F254 da marca SiliCycle Inc.

Para identificação dos compostos sintetizados, os espectros de RMN-1H em solução foram obtidos em espectrômetro Bruker Avance III HD-400 MHz com 9,4 T de campo magnético, da Central Analítica do Departamento de Química da PUC-Rio ou Bruker Avance III HD-500 MHz, da central analítica da UFRJ. Cerca de 1 mg do composto foi dissolvido em CDCl₃ ou DMSO-d₆ num tubo de 5 mm o.d.

9.1. Otimização de catalisador para a reação de Suzuki no 3,6 dibromo carbazol e síntese do 3,6-difenil carbazol.





O procedimento adotado foi adaptado de (Jacquemard et al., 2004). Foram pesados dois lotes de 0,161 g (0.5 mmol) de 3,6-dibromocarbazol e 0,183 g (1.5 mmol) de ácido fenilborônico e cada um inserido em um balão de 50 mL diferente. Em ambos os balões foram adicionados 0,37 g de KOH, 5,5 mL de água, 8 mL de etanol e 13,5 mL de tolueno.

No primeiro balão foi adicionado acetato de paládio na proporção de 10 mol% (0,011 g) e trifenilfosfina na proporção de 20 mol% (0,026 g).

No segundo balão foi adicionado dicloreto de bis-trifenilfosfina-paládio (II), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ na proporção de 10 mol% (0,035 g).

Ambas as reações foram deixadas em refluxo por 24h. Passado esse tempo, as duas reações foram extraídas com diclorometano. À fase orgânica foi adicionado sulfato de sódio anidro. Após filtração, o diclorometano foi evaporado no rotaevaporador e formou-se um óleo escuro para ambas as reações.

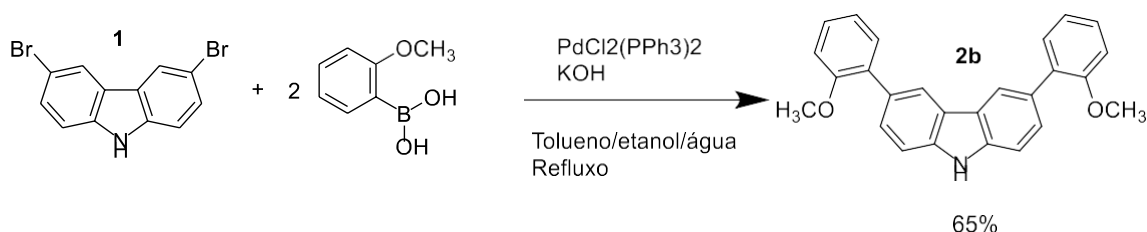
Cada produto foi purificado por coluna cromatográfica (fase móvel 5% acetato/hexano). Para a reação que utilizou como catalisador o acetato de paládio, obteve-se o 3,6-difenilcarbazol com rendimento de 52 % (0,83 g). Para a que utilizou o dicloreto de bis-trifenilfosfina-paládio (II), o rendimento foi de 65% (0,104 g).

Caracterização:

- RMN- ^1H (DMSO- d_6 , em ppm): 11.4 (s, 1H), 8.6 (s, 2H), 7.81 (d, 7.51 Hz, 4 H), 7.74 (d, 8.49 Hz, 2 H), 7.58 (d, 8.36 Hz, 2 H), 7.50 (t, 7.44 Hz, 4 H), 7.10 (t, 7.10 Hz, 2 H)



9.2. Síntese do 3,6-bis-(o-metóxfenil)-carbazol



Após a conclusão de que o dicloreto de bis-trifenilfosfina-paládio (II) funcionou melhor para a síntese do 3,6-difenil carbazol, esse procedimento foi adotado na síntese do 3,6-bis-(o-metóxfenil)-carbazol, apenas substituindo o ácido fenilborônico pelo ácido orto-metóxfenilborônico.

Após purificação com coluna cromatográfica (fase móvel 5% acetato/hexano), o produto foi obtido com 65% de rendimento (0,113 g).

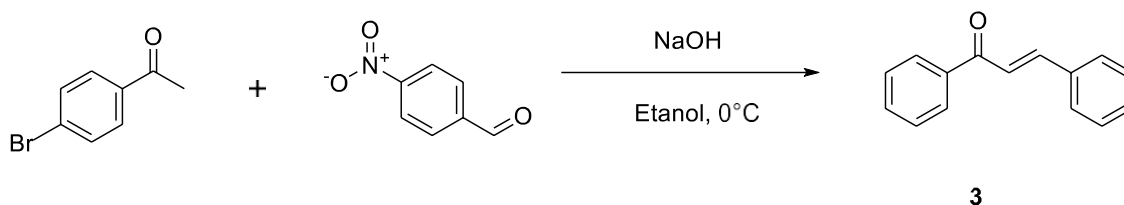
Caracterização:

- RMN- ^1H (CDCl_3 , em ppm): 8.23 (d, 1.71 Hz, 2 H), 8.12 (s, 1 H), 7.61 (dd, 1.71 Hz, 8.31 Hz, 2 H), 7.43 (dd, 1.72 Hz, 7.48 Hz, 4 H), 7.33 (ddd, 1.77 Hz, 7.4 Hz, 8.07 Hz, 2H), 7.07 (td, 1.22 Hz, 7.46 Hz, 2 H), 7.03 (dd, 1.22 Hz, 8.19 Hz, 2 H), 3.86 (s, 6 H)
- Ponto de fusão: 205 °C



9.3. Síntese da (E)-1-(4-bromofenil)-3-(4-nitrofenil)prop-2-en-1-ona

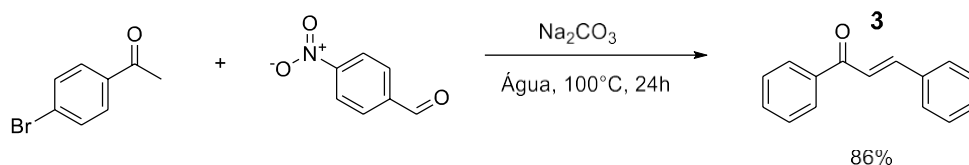
Procedimento 1)



Nesse procedimento, adaptou-se o protocolo do *Organic Synthesis* (“Benzalacetophenone,” 1922).

Foi preparada uma solução 5,5 mol/L de hidróxido de sódio e adicionado etanol na proporção 1:1. 0,101 g (0,5 mmol) de 4-bromoacetofenona foram adicionados à 0,5 mL da solução resultante e esta foi mantida com agitação em banho de gelo. 0,075 g (0,5 mmol) nitrobenzaldeído foram então adicionados de uma vez e a solução tornou-se avermelhada. Após duas horas, o precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com etanol. Houve a formação de dois produtos.

Procedimento 2)



Nesse caso, adaptou-se o procedimento descrito por (Z. Zhang et al., 2003).

Foram pesados 0,0755 g (0,5 mmol) de nitrobenzaldeído e 0,099 g (0,5 mmol) de 4-bromoacetofenona separadamente. Carbonato de potássio foi utilizado na proporção de 25 mol% (0,0173 mg). O K_2CO_3 e o nitrobenzaldeído foram diluídos em 10 mL de água destilada e o sistema levado à agitação e refluxo. Optou-se por adicionar a 4-bromoacetofenona de 5 em cinco minutos, dividida em 5 porções. Após 24 horas, o sistema foi desligado e resfriado à temperatura ambiente. O precipitado foi filtrado à vácuo, lavado com água destilada e 0,1425 g do produto foram obtidos puros (rendimento de 86%).

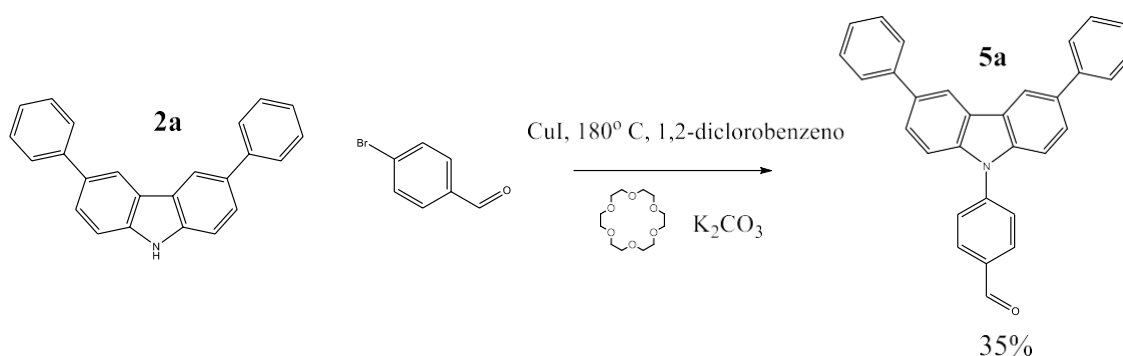
Caracterização:

- RMN- ^1H (CDCl_3 , em ppm): 8.29 (dd, 1.83 Hz, 8.85 Hz, 2H), 7.91 (dd, 1.83 Hz, 8.55 Hz, 2 H), 7.84 (d, 15.56 Hz, 1 H), 7.80 (dd, 1.68 Hz, 8.7 Hz, 2 H), 7.68 (dd, 1.68 Hz, 8.39 Hz, 2 H), 7.59 (d, 15.56 Hz, 1 H).

9.4. Síntese do 4-(3,6-difenil-9H-carbazol-9-il)benzaldeído e do 4-(3,6-bis(2-metóxfenil)-9H-carbazol-9-il)benzaldeído

Para essas sínteses, baseou-se no procedimento descrito por (Feng et al., 2016).

9.4.1. Síntese do 4-(3,6-difenil-9H-carbazol-9-il)benzaldeído



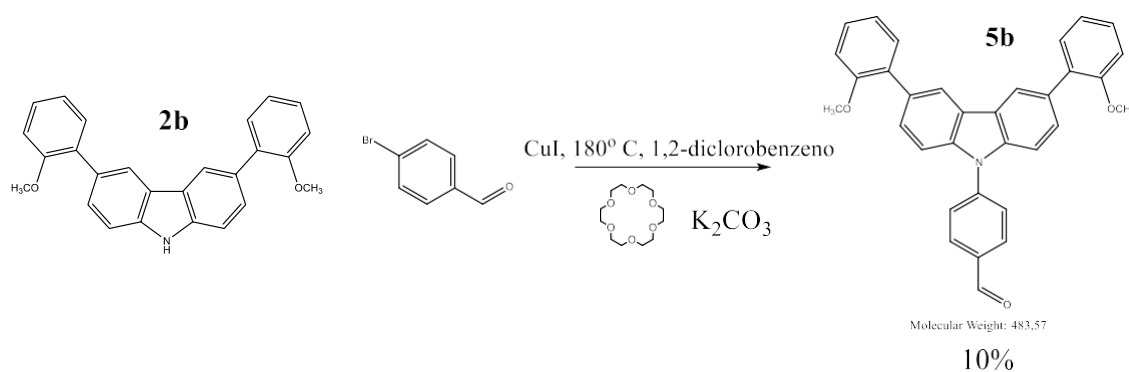
0,0435g (0,14 mmol) de 3,6-difenilcarbazol e 0,0284 g (0,14 mmol) de 4-bromo-benzaldeído foram pesados e inseridos em um tubo de Schlenk. 0,029 g de K₂CO₃ foram adicionados, assim como 0,007 g de iodeto de cobre (I). Por fim, 0,0025 g de 18-coroa-6 éter fora, adicionados e solubilizou-se o sistema com a mínima quantidade de 1,2-diclorobenzeno. A atmosfera foi trocada para N₂ e o sistema foi levado a temperatura de 180°C.

Após dois dias, o sistema foi resfriado, extraiu-se o produto com acetato de etila, adicionou-se sulfato de sódio anidro e filtrou-se. O acetato foi evaporado no rotaevaporador e formou-se um óleo escuro. Purificou-se o produto a partir de uma TLC preparativa (fase móvel 10% acetato/hexano) e obteve-se 0,02 g de produto, correspondente a 35% de rendimento.

Caracterização:

- RMN-¹H (CDCl₃, em ppm): 10.16 (s, 1H), 8.78 (d, 8.44 Hz, 2H), 8.24 (d, 8.44 Hz, 2 H), 7.98 (d, 8.44 Hz, 2 H), 7.85(m, 4 H), 7.81 (m, 2 H), 7.62 (d, 8.56 Hz, 2 H), 7.52 (m, 4 H), 7.39 (m, 2 H)

9.4.2. Síntese do 4-(3,6-bis(2-metóxfenil)-9H-carbazol-9-il)benzaldeído



0,042 g (0,121 mmol) de 3,6-bis-(o-metóxfenil)-carbazol e 0,0238 g (0,128 mmol) de 4-bromo-benzaldeído foram pesados e inseridos em um tubo de Schlenk. 0,025 g de K₂CO₃ foram adicionados, assim como 0,004 g de iodeto de cobre (I). Por fim, o 18-coroa-6 éter foi adicionado na quantidade de 0,002 g e solubilizou-se o sistema com a mínima quantidade de 1,2-diclorobenzeno. A atmosfera foi trocada para N₂ e o sistema foi levado a temperatura de 180°C.



Após dois dias, o sistema foi resfriado, extraiu-se o produto com acetato de etila, adicionou-se sulfato de sódio anidro e filtrou-se. O acetato foi evaporado no rotaevaporador e formou-se um óleo escuro. Purificou-se o produto a partir de uma TLC preparativa e obteve-se 0,0058 de produto, correspondente a 10% de rendimento.

Caracterização:

- RMN-¹H (DMSO-d₆, em ppm): 10.16 (s, 1H), 8.38 (d, 1.96 Hz, 2H), 8.25 (d, 8.44 Hz, 2 H), 7.99 (d, 8.38 Hz, 2 H), 7.61 (d, 1.71 Hz, 8.68 Hz, 2 H), 7.57 (d, 8.54 Hz, 2 H), 7.43 (dd, 1.63 Hz, 7.48 Hz, 2 H), 7.37 (m, 2 H), 7.16 (dd, 1.10 Hz, 8.31 Hz, 2 H), 7.08 (td, 1.22 Hz, 7.40 Hz, 2 H), 3.80 (s, 6 H)



10 Referências:

- Amatore, C., Le Duc, G., & Jutand, A. (2013). Mechanism of Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Reactions: Multiple and Antagonistic Roles of Anionic “Bases” and Their Counteranions. *Chemistry - A European Journal*, 19(31), 10082–10093. <http://doi.org/10.1002/chem.201300177>
- BENZALACETOPHENONE. (1922). *Organic Syntheses*, 2, 1. <http://doi.org/10.15227/orgsyn.002.0001>
- Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., & Wothers, P. (2001). Organic Chemistry. *The American Naturalist*, 40(d), 1990–1992. <http://doi.org/10.1086/278635>
- Duan, L., Qiao, J., Sun, Y., & Qiu, Y. (2011). Strategies to Design Bipolar Small Molecules for OLEDs: Donor-Acceptor Structure and Non-Donor-Acceptor Structure. *Advanced Materials*, 23(9), 1137–1144. <http://doi.org/10.1002/adma.201003816>
- Feng, C., Wang, K., Xu, Y., Liu, L., Zou, B., & Lu, P. (2016). Unique piezochromic fluorescence behavior of organic crystal of carbazole-substituted CNDSB. *Chem. Commun.*, 52(19), 3836–3839. <http://doi.org/10.1039/C5CC09152G>
- Jacquemard, U., Routier, S., Tatibouët, A., Kluza, J., Laine, W., Bal, C., ... Mourou, J.-Y. (2004). Synthesis of diphenylcarbazoles as cytotoxic DNA binding agents. *Org. Biomol. Chem.*, 2(10), 1476–1483. <http://doi.org/10.1039/B401445F>



- Justin Thomas, K. R., Lin, J. T., Tao, Y.-T., & Ko, C.-W. (2001). Light-Emitting Carbazole Derivatives: Potential Electroluminescent Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 123(38), 9404–9411.
<http://doi.org/10.1021/ja010819s>
- Jutand, A. (2008). Contribution of Electrochemistry to Organometallic Catalysis. *Chemical Reviews*, 108(7), 2300–2347. <http://doi.org/10.1021/cr068072h>
- Kurti, L., & Czako, B. (2005). *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis 1st Edition* (1st ed.).
- Lin, S.-L., Chan, L.-H., Lee, R.-H., Yen, M.-Y., Kuo, W.-J., Chen, C.-T., & Jeng, R.-J. (2008). Highly Efficient Carbazole- π -Dimesitylborane Bipolar Fluorophores for Nondoped Blue Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 20(20), 3947–3952. <http://doi.org/10.1002/adma.200801023>
- Strieter, E. R., Blackmond, D. G., & Buchwald, S. L. (2005). The Role of Chelating Diamine Ligands in the Goldberg Reaction: A Kinetic Study on the Copper-Catalyzed Amidation of Aryl Iodides. *Journal of the American Chemical Society*, 127(12), 4120–4121. <http://doi.org/10.1021/ja050120c>
- Suzuki, A. (1985). Organoboron compounds in new synthetic reactions. *Pure and Applied Chemistry*, 57(12). <http://doi.org/10.1351/pac198557121749>
- Telore, R. D., & Sekar, N. (2016). Carbazole-containing push/pull chromophore with viscosity and polarity sensitive emissions: Synthesis and photophysical properties. *Dyes and Pigments*, 129, 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.02.012>
- Thomas, A. A., & Denmark, S. E. (2016). Pre-transmetalation intermediates in the



- Suzuki-Miyaura reaction revealed: The missing link. *Science*, 352(6283), 329–332.
<http://doi.org/10.1126/science.aad6981>
- Thomas, A., Sujatha, A., & Anilkumar, G. (2014). Goldberg Reaction: Development, Mechanistic Insights and Applications. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 12(1), 3–23. <http://doi.org/10.2174/1570193X11666141029002910>
- Volz, D., Wallesch, M., Fléchon, C., Danz, M., Verma, A., Navarro, J. M., ... Baumann, T. (2015). From iridium and platinum to copper and carbon: new avenues for more sustainability in organic light-emitting diodes. *Green Chem.*, 17(4), 1988–2011. <http://doi.org/10.1039/C4GC02195A>
- Yang, J., Ye, T., Zhang, Q., & Ma, D. (2010). “Click” Synthesis of a Bipolar Dendrimer as a Host Material for Electrophosphorescent Devices. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211(18), 1969–1976. <http://doi.org/10.1002/macp.201000197>
- Zhang, T., Xu, D.-Q., Chen, J.-M., Zhang, P., & Wang, X.-C. (2016). Synthesis and characterization of carbazole-based dendrimers as bipolar host materials for green phosphorescent organic light emitting diodes. *Chinese Chemical Letters*, 27(3), 441–446. <http://doi.org/10.1016/j.cclet.2015.12.028>
- Zhang, Z., Dong, Y.-W., & Wang, G.-W. (2003). Efficient and Clean Aldol Condensation Catalyzed by Sodium Carbonate in Water. *Chemistry Letters*, 32(10), 966–967. <http://doi.org/10.1246/cl.2003.966>