



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Ciência e Tecnologia

Instituto de Química

Jorge Luiz Martins Ferreira

**Obtenção de carbazóis conjugados com potencial emprego como  
componentes de células solares**

Rio de Janeiro

2022

Jorge Luiz Martins Ferreira

**Obtenção de carbazóis conjugados com potencial emprego como  
componentes de células solares**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Química Orgânica.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jaqueline Dias Senra

Coorientador: Prof. Dr. Jorge Luiz De Oliveira Domingos

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

F383 Ferreira, Jorge Luiz Martins.

Obtenção de carbazóis conjugados com potencial emprego como componentes de células solares. – 2022.  
149 f.

Orientador (a): Jaqueline Dias Senra  
Coordenado (a): Jorge Luiz de Oliveira Domingos

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto de Química.

1. Células solares – Teses. I. Senra, Jaqueline Dias. II. Domingos, Jorge Luiz de Oliveira. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 621.383

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Jorge Luiz Martins Ferreira  
Assinatura

06.01.2023  
Data

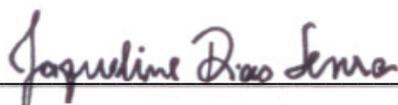
Jorge Luiz Martins Ferreira

**Obtenção de carbazóis conjugados com potencial emprego como componentes de células solares**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Química Orgânica.

Aprovado em 13 de Junho de 2022.

Banca Examinadora:



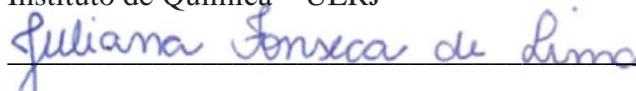
Prof.<sup>a</sup> Dra. Jaqueline Dias Senra (Orientadora)

Instituto de Química – UERJ



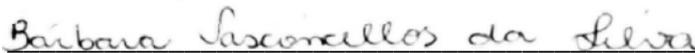
Prof. Dr. Jorge Luiz de Oliveira Domingos (Coorientador)

Instituto de Química – UERJ



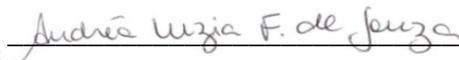
Prof.<sup>a</sup> Dra. Juliana Fonseca de Lima

Instituto de Química - UERJ



Prof.<sup>a</sup> Dra. Bárbara Vasconcellos da Silva

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof.<sup>a</sup> Dra. Andrea Luzia Ferreira de Souza

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2022

## DEDICATÓRIA

Ao meu irmão, Carlos Ferreira, por me mostrar o caminho e a importância da formação acadêmica e por me dar dois sobrinhos lindos, Davi e Lara, e ainda uma cunhada muito especial, Carla; à minha mãe, Maria, por todo carinho, força, paciência e preocupação; ao meu pai, Carlos, pelo esforço, sem limites, em financiar toda minha Educação Básica e minha Graduação.

## AGRADECIMENTOS

À professora e orientadora Jaqueline Dias, dedicação durante a elaboração e conclusão desta dissertação, amizade, confiança, força e conselhos, que foram fundamentais para conclusão deste trabalho de Pós-Graduação;

Ao professor e coorientador Jorge Domingos, por abrir seu laboratório de pesquisa, fornecer o equipamento de micro-ondas para a realização das reações e por sua paciência com meus horários ingratos;

Ao professor e amigo Leonardo Lauback por me oferecer a primeira oportunidade em sala de aula e por me incentivar a nunca trocar a minha formação acadêmica pelo dinheiro oferecido nos colégios e cursos particulares;

Aos professores Marlo Gomes, Perisson Oliveira e Victor Gianotti pelos momentos inúmeros momentos de diversão e carinho, pelos conselhos e “puxões de orelha” que contribuem para meu crescimento acadêmico e profissional;

À minha namorada Raquel Berco Machado pelo carinho, força e apoio nos momentos mais difíceis;

Aos alunos de Iniciação Científica do Grupo de Estudos em Síntese e Catálise (GESC) do Instituto de Química da UERJ, Douglas Lima e Lucas Leão pelos momentos de alegria, estudo e dificuldades e por aguentarem meus desabafos, estresses e surtos durante a Pós-Graduação;

Às alunas de doutorado do laboratório 314, Ana Paula Nazar e Arianne da Silva, pelo companheirismo, momentos de descontração e pelas análises nos equipamentos de Uv-Vis e DLS;

Ao técnico Rodrigo, da Central Analítica Fernanda Coutinho, pela paciência e pelas análises no equipamento de CGMS;

À professora de Inglês e amiga (desde o Ensino Médio) Priscila Isabel, do Centro de Cultura Anglo Americano (CCAA), pela imensa ajuda na elaboração do “Abstract”;

Ao meu irmão, Paschoal Demarque (in memoriam), por sempre me fazer enxergar que tudo era possível, mesmo nos momentos menos propícios e por nunca desistir de mim.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Você deve desaprender o que aprendeu.

*Mestre Yoda*

## RESUMO

FEREIRA, J. L. M. *Obtenção de carbazóis conjugados com potencial emprego como componentes de células solares*. 2022. 149 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

A obtenção de energia de forma eficiente, sustentável e abrangente continua sendo um desafio para a sociedade moderna. Células solares sensibilizadas por corantes são uma classe de dispositivos que envolvem a conversão de energia luminosa em energia elétrica a partir do efeito fotovoltaico, com o uso de compostos orgânicos como absorvedores. Frente a alguns sistemas convencionais, essa abordagem possui vantagens, tais como: menor custo, leveza, flexibilidade, facilidade na modulação das propriedades de transporte de carga, entre outras. Nesse âmbito, sistemas conjugados baseados no cerne do carbazol têm sido promissores quando empregados como sensibilizadores ou como transportadores de carga para a geração da fotocorrente. Tendo em vista a importância da catálise organometálica na formação de sistemas biarílicos e análogos, o trabalho apresentado teve como objetivo a síntese de 3,6-diarilcarbazóis, por meio da reação de Suzuki-Miyaura, catalisadas por nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por PEG-300. As reações catalíticas foram realizadas sob refluxo e irradiação de micro-ondas a 95°C (ou 130°C, em alguns casos). Análises de CG-EM indicaram altas conversões, em detrimento das seletividades. Com o emprego das condições de refluxo (2 mol% Pd(0), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 90°C e 24h), os produtos 3,6-difenil-9*H*-carbazol (**87**) e 3,6-di(naftalen-1-il)-9*H*-carbazol (**93**) foram obtidos em seletividade de 50,5% e 92%, respectivamente. Sob irradiação de micro-ondas nas mesmas condições reacionais, entretanto com tempo de reação de 2h, os produtos 3,6-difenil-9*H*-carbazol (**87**) e 3,6-di(tiofen-3-il)-9*H*-carbazol (**90**) foram obtidos com seletividade de 80,6% e 52,5%, respectivamente. Entretanto, o produto 3,6-di(naftalen-1-il)-9*H*-carbazol (**93**) apresentou menor seletividade (47,1%) nestas condições de microondas. A análise do sistema catalítico por espalhamento dinâmico de luz revelou que as condições de irradiação de micro-ondas levam a um aumento na distribuição de tamanho média das PdNPs. É possível que as baixas seletividades (ou ausência) observadas para a maior parte dos produtos de acoplamento cruzado estejam relacionadas a aspectos de solubilidade da base e de alguns reagentes, assim como a desativação parcial do sistema catalítico. Cabe destacar, que os produtos obtidos através das reações de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura deste trabalho serão empregados como corantes sensibilizadores em células solares.

Palavras-chave: Carbazol. Dicloroiodato de potássio. Suzuki-Miyaura. Nanopartículas de Pd.

## ABSTRACT

FEREIRA, J. L. M. *Obtaining conjugated carbazoles with potential use as components of solar cells*. 2022. 149 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

The energy generation in a broad, sustainable and efficient mode remains a challenge for the modern society. Dye-sensitized solar cells belong to a class of devices involving the conversion of light into electric current from photovoltaic effect by using organic compounds as absorbers. Comparing with some traditional systems, this approach has advantages, such as: lower cost, lightness, flexibility, tuning of charge transport properties, among others. In this context, conjugated systems based on the carbazole scaffold have been promising when used as sensitizers. Considering the importance of organometallic catalysis in the formation of biaryl systems and analogs, the present work aims for the synthesis of 3,6-diarylcarbazoles through Suzuki-Miyaura reactions catalyzed by Pd(0) nanoparticles stabilized by PEG-300. Catalytic reactions were carried out under reflux and microwave irradiation at 95°C (or 130°C in some cases). GCMS analyzes indicated high conversions in detriment of selectivities. Using reflux conditions (2 mol% Pd(0), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 90°C and 24h), the products 3,6-diphenyl-9*H*-carbazole (**87**) and 3,6-di(naphthalen-1-yl)-9*H*-carbazole (**93**) were obtained in yields of 50.5% and 92%, respectively. Under microwave irradiation and the same reaction conditions - with a reaction time of 2h - the products 3,6-diphenyl-9*H*-carbazole (**87**) and 3,6-di(thiophen-3-yl)-9*H*-carbazole (**90**) with obtained in yields of 80.6% and 52.5%, respectively. However, the product 3,6-di(naphthalen-1-yl)-9*H*-carbazole (**93**) showed the lowest yield (47.1%) under these microwave conditions. Analysis of the catalytic system by dynamic light scattering revealed that microwave irradiation conditions lead to an increase in the mean size distribution of PdNPs. It is possible that the low selectivities (or absence) observed for most of the cross-coupling products are related to aspects of base and reagents low solubilities, as well as the partial deactivation of the catalytic system. It should be noted that the products obtained through the Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions of this work will be used as sensitizing dyes in solar cells.

Keywords: Carbazole. Potassium Dichloroiodate. Suzuki-Miyaura. Pd Nanoparticles.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – 9 <i>H</i> -carbazol ( <b>1</b> ) .....	23
Figura 2 – Estrutura do complexo N719 ( <b>2</b> ).....	29
Figura 3 – Estrutura de uma DSSC e seu mecanismo de funcionamento .....	30
Figura 4 – Corte transversal de uma célula solar de junção <i>p-n</i> .....	33
Figura 5 – Estrutura de uma célula solar de CdTe .....	34
Figura 6 – Estrutura e funcionamento de uma DSSC.....	36
Figura 7 – PEDOT:PSS ( <b>3</b> ) .....	37
Figura 8 – Spiro-OMeTAD ( <b>4</b> ).....	38
Figura 9 – Estrutura de um PSC .....	38
Figura 10 – Corante sensibilizador IDB-1 ( <b>5</b> ).....	40
Figura 11 – Carbazóis com sistema $\pi$ estendido.....	41
Figura 12 – JK-24 ( <b>8</b> ), JK-25 ( <b>9</b> ), JK-26 ( <b>10</b> ), JK-27 ( <b>11</b> ), JK-28 ( <b>12</b> ) e JK-29 ( <b>13</b> ) .....	41
Figura 13 – DP-1 ( <b>14</b> ).....	42
Figura 14 – Corantes Car-Amin ( <b>15</b> ), Car-Cy ( <b>16</b> ) e Car-Mal ( <b>17</b> ) .....	43
Figura 15 – Corantes CBC0 ( <b>18</b> ), CBP1 ( <b>19</b> ) e CBP2 ( <b>20</b> ).....	44
Figura 16 – Grupos utilizados na funcionalização do CBP1 ( <b>19</b> ).....	44
Figura 17 – Funcionalização nas posições <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> no 9 <i>H</i> -carbazol ( <b>1</b> ) .....	45
Figura 18 – SGT-405 ( <b>34</b> ) .....	46
Figura 19 – SGT-411 ( <b>35</b> ) .....	47
Figura 20 – X51 ( <b>36</b> ) e do X19 ( <b>37</b> ).....	47
Figura 21 – GJ-pp ( <b>38</b> ), GJ-pm ( <b>39</b> ) e GJ-po ( <b>40</b> ).....	48
Figura 22 – Acoplamento de Suzuki-Miyaura .....	50
Figura 23 – Reação do iodobenzeno ( <b>44</b> ) com o 1-alquenilborano na presença ( <b>45</b> ) de Pd(0).... .....	51
Figura 24 – Acoplamento de Mozokori-Heck.....	52
Figura 25 – Reação do cloreto de fenilmercúrio ( <b>49</b> ) com o crotonato de metila ( <b>50</b> ) na presença de Pd(0).....	52
Figura 26 – Reação do iodobenzeno ( <b>44</b> ) com o etileno ( <b>52</b> ) na presença de Pd(II) .....	53
Figura 27 – Reação do iodobenzeno ( <b>44</b> ) com o estireno ( <b>53</b> ) na presença de Pd(II).....	53
Figura 28 – Acoplamento de Sonogashira.....	53
Figura 29 – Reação do iodobenzeno ( <b>44</b> ) com o fenilacetileno ( <b>57</b> ) na presença de Pd(II) ....	54

Figura 30 – Acoplamento de Buchwald-Hartwig.....	54
Figura 31 – Reação de um haleto de arila ( <b>61</b> ) e uma amina ( <b>62</b> ) na presença de Pd(0) ou Pd(II).....	55
Figura 32 – Reação de um haleto de arila ( <b>64</b> ) e uma amina ( <b>65</b> ) na presença de Pd(0) ou Pd(II).....	55
Figura 33 – Isomerização do intermediário $R_1\text{-Pd(II)L}_n\text{-R}_2$ .....	56
Figura 34 – 3,6-diiodo-9 <i>H</i> -fluoreno ( <b>69</b> ) .....	57
Figura 35 – Ciclo catalítico das reações de acoplamento cruzado catalisadas por Pd(0) .....	57
Figura 36 – Adição oxidativa de um haleto de arila na presença de $\text{PCH}_3$ como ligante.....	58
Figura 37 – Energia para adição oxidativa dos haletos de arila (Ph-Cl, Ph-Br e Ph-I) em ambas as rotas.....	59
Figura 38 – Reação de adição oxidativa de $\text{PdL}_2$ ao substrato 3,6-diiodo-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>70</b> ).....	60
.....	60
Figura 39 – Reação de transmetalção do intermediário coordenativamente insaturado ( <b>71</b> ).....	60
.....	60
Figura 40 – Transmetalção do intermediário coordenativamente insaturado ( <b>73</b> ) em excesso de base. ....	61
Figura 41 – Ciclo catalítico da reação de Suzuki-Miyaura evidenciando a formação do intermediário $\text{ArPdOH}$ .....	61
Figura 42 – Reação de eliminação redutiva do intermediário tetracoordenado ( $\text{PdL}_4$ ) ( <b>75</b> )....	62
Figura 43 – Equilíbrio entre as espécies $\text{PdL}_2$ ( <b>74</b> ) e $\text{PdL}_4$ ( <b>75</b> ).....	62
Figura 44 – Eritromicina ( <b>76</b> ).....	63
Figura 45 – Acetona ( <b>77</b> ).....	64
Figura 46 – PEG ( <b>78</b> ).....	69
Figura 47 – Reação de Suzuki-Miyaura em meio aquoso catalisadas por Pd .....	70
Figura 48 – Condensação sob irradiação de micro-ondas e aquecimento sob aquecimento convencional.....	70
Figura 49 – Cálculo das áreas (A) dos picos cromatográficos .....	73
Figura 50 – Reação de síntese do $\text{KICl}_2$ .....	75
Figura 51 – Síntese do 3,6-diiodo-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>70</b> ).....	76
Figura 52 – Síntese do 3,6-difenil-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>87</b> ) .....	76
Figura 53 – Síntese do 3,6-di(9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>88</b> ).....	77
Figura 54 – Síntese do 3,6-di(tiofen-2-il)-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>89</b> ) .....	78
Figura 55 – Síntese do 3,6-di(tiofen-3-il)-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>90</b> ).....	79

Figura 56 – Síntese do 3,6-di(piren-1-il)-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>91</b> ) .....	80
Figura 57 – Síntese do 3,6-bis(4-iodofenil)-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>92</b> ) .....	81
Figura 58 – Síntese do 3,6-di(naftalen-1-il)-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>93</b> ).....	82
Figura 59 – Síntese do 3,6-bis(9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>94</b> ).....	83
Figura 60 – Estrutura do Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ( <b>95</b> ) .....	85
Figura 61 – DLS das PdNPs em 24 horas em condições ambientes .....	86
Figura 62 – DLS das PdNPs em 24 horas em aquecimento convencional (95 °C) .....	86
Figura 63 – DLS das PdNPs em 2 horas em micro-ondas (95 °C).....	86
Figura 64 – Análise das PdNPs em UV-Vis.....	87
Figura 65 – Formação do iodo eletrofílico .....	89
Figura 66 – Mecanismo geral para a reação de iodação do 9 <i>H</i> -carbazol ( <b>1</b> ) com ICl .....	89
Figura 67 – Espectro de massas do 3,6-diiodo-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>70</b> ) .....	90
Figura 68 – Espectro de RMN <sup>1</sup> H (200 MHz, DMSO- <i>d</i> <sup>6</sup> ) do 3,6-diiodo-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>70</b> ).....	91
.....	91
Figura 69 – Condições reacionais para as reações de Suzuki-Miyaura.....	91
Figura 70 – Síntese do 3,6-difenil-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>87</b> ).....	94
Figura 71 – Produtos obtidos na síntese do ( <b>87</b> ) em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C).....	95
Figura 72 – CCD dos produtos obtidos na síntese do ( <b>87</b> ) em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C).....	95
Figura 73 – Cromatograma da síntese do produto ( <b>87</b> ) em aquecimento convencional .....	96
Figura 74 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de ( <b>87</b> ) em aquecimento convencional.....	96
Figura 75 – 3-fenil-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>107</b> ) .....	97
Figura 76 – Cromatograma da síntese do produto ( <b>87</b> ) em micro-ondas (95 °C).....	97
Figura 77 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de ( <b>87</b> ) em micro-ondas (95 °C).....	98
Figura 78 – Possível formação dos fragmentos <i>m/z</i> 241 e <i>m/z</i> 160.....	98
Figura 79 – Síntese do 3,6-di(9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>88</b> ).....	99
Figura 80 – Produtos obtidos na síntese do ( <b>88</b> ) em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).....	99
Figura 81 – CCD dos produtos obtidos na síntese do ( <b>88</b> ) em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).....	100
Figura 82 – Cromatograma da síntese do produto ( <b>88</b> ) em aquecimento convencional .....	100

Figura 83 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de <b>(88)</b> em aquecimento convencional.....	101
Figura 84 – Cromatograma da síntese do produto <b>(88)</b> em micro-ondas (95 °C).....	101
Figura 85 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de <b>(88)</b> em micro-ondas (95 °C).....	102
Figura 86 – Cromatograma da síntese do produto <b>(88)</b> em micro-ondas (130 °C).....	102
Figura 87 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de <b>(88)</b> em micro-ondas (130 °C).....	103
Figura 88 – Mecanismo de uma eliminação $\beta$ .....	103
Figura 89 – Síntese do 3,6-di(tiofen-2-il)-9 <i>H</i> -carbazol <b>(89)</b> .....	104
Figura 90 – Produtos obtidos na síntese do <b>(89)</b> em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).....	104
Figura 91 – CCD dos produtos obtidos na síntese do <b>(89)</b> em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).....	105
Figura 92 – Cromatograma da síntese do produto <b>(89)</b> em aquecimento convencional .....	106
Figura 93 – Espectro de massas da do produto majoritário da síntese de <b>(89)</b> em aquecimento convencional.....	106
Figura 94 – Cromatograma da síntese do produto <b>(89)</b> em micro-ondas (95 °C).....	107
Figura 95 – Espectro de massas do produto minoritário ( <i>m/z</i> 331) da síntese de <b>(89)</b> em micro-ondas (95 °C) .....	107
Figura 96 – Espectro de massas do produto majoritário ( <i>m/z</i> 293) da síntese de <b>(89)</b> em micro-ondas (95 °C) .....	108
Figura 97 – Cromatograma da síntese do produto <b>(89)</b> em micro-ondas (130 °C).....	108
Figura 98 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de <b>(89)</b> em micro-ondas (130 °C).....	109
Figura 99 – Síntese do 3,6-di(tiofen-3-il)-9 <i>H</i> -carbazol <b>(90)</b> .....	109
Figura 100 – Produtos obtidos na síntese do <b>(90)</b> em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C) .....	110
Figura 101 – CCD dos produtos obtidos na síntese do <b>(90)</b> em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C).....	110
Figura 102 – Cromatograma da síntese do <b>(90)</b> em aquecimento convencional.....	111
Figura 103 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de <b>(90)</b> aquecimento convencional.....	111
Figura 104 – 3-(tiofen-3-il)-9 <i>H</i> -carbazol <b>(112)</b> .....	112

Figura 105 – Espectro de massas do produto minoritário ( <i>m/z</i> 331) da síntese do <b>(90)</b> aquecimento convencional .....	112
Figura 106 – Cromatograma da síntese do <b>(90)</b> em micro-ondas (95 °C).....	113
Figura 107 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de <b>(90)</b> em micro-ondas (95 °C).....	113
Figura 108 – Espectro de massas do produto minoritário ( <i>m/z</i> 249) da síntese de <b>(90)</b> em micro-ondas (95 °C).....	114
Figura 109 – Síntese do 3,6-di(piren-1-il)-9 <i>H</i> -carbazol <b>(91)</b> .....	114
Figura 110 – Produtos obtidos na síntese de <b>(91)</b> em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).....	115
Figura 111 – CCD dos produtos obtidos na síntese do <b>(91)</b> em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).....	115
Figura 112 – Cromatograma da síntese do <b>(91)</b> em aquecimento convencional.....	116
Figura 113 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de <b>(91)</b> em aquecimento convencional.....	116
Figura 114 – Pireno <b>(113)</b> .....	117
Figura 115 – Proposta de mecanismo para a protodesborilação dos ácidos borônicos.....	117
Figura 116 – Cromatograma da síntese do <b>(91)</b> em micro-ondas (95 °C).....	117
Figura 117 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de <b>(91)</b> em micro-ondas (95 °C.....	118
Figura 118 – Cromatograma da síntese do <b>(91)</b> em micro-ondas (130 °C).....	118
Figura 119 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de <b>(91)</b> em micro-ondas (130 °C).....	119
Figura 120 – Síntese do 3,6-bis(4-iodofenil)-9 <i>H</i> -carbazol <b>(92)</b> .....	119
Figura 121 – Produtos obtidos na síntese do <b>(92)</b> em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).....	120
Figura 122 – CCD dos produtos obtidos na síntese do <b>(92)</b> em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).....	120
Figura 123 – Cromatograma da síntese do <b>(92)</b> em aquecimento convencional.....	121
Figura 124 – Espectro de massas do produto majoritário síntese de <b>(92)</b> em aquecimento convencional.....	122
Figura 125 – Cromatograma da síntese do <b>(92)</b> em micro-ondas (95 °C).....	122
Figura 126 – Espectro de massas do produto majoritário ( <i>m/z</i> 419) da síntese de <b>(92)</b> em micro-ondas (95 °C).....	123

Figura 127 – Espectro de massas do produto minoritário ( $m/z$ 204) da síntese de <b>(92)</b> em micro-ondas (95 °C).....	123
Figura 128 – Cromatograma da síntese do <b>(92)</b> em micro-ondas (130 °C).....	124
Figura 129 – Espectro de massas do produto majoritário ( $m/z$ 167) da síntese do <b>(92)</b> em micro-ondas (130 °C).....	124
Figura 130 – Síntese do 3,6-di(naftalen-1-il)-9 <i>H</i> -carbazol <b>(93)</b> .....	125
Figura 131 – Produtos obtidos na síntese do <b>(93)</b> em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).....	125
Figura 132 – CCD dos produtos obtidos na síntese do <b>(93)</b> em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).....	126
Figura 133 – Cromatograma da síntese do <b>(93)</b> em aquecimento convencional.....	126
Figura 134 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de <b>(93)</b> em aquecimento convencional.....	127
Figura 135 – 3-(naftalen-1-il)-9 <i>H</i> -carbazol <b>(116)</b> .....	127
Figura 136 – Cromatograma da síntese do <b>(93)</b> em micro-ondas (95 °C).....	127
Figura 137 – Espectro de massas do produto majoritário ( $m/z$ 293) da síntese de <b>(93)</b> em micro-ondas (95 °C).....	128
Figura 138 – Naftaleno <b>(117)</b> .....	128
Figura 139 – Espectro de massas do produto minoritário ( $m/z$ 128) da síntese de <b>(93)</b> em micro-ondas (95 °C).....	128
Figura 140 – Cromatograma da síntese do <b>(93)</b> em micro-ondas (130 °C).....	129
Figura 141 – Espectro de massas do produto majoritário ( $m/z$ 293) da síntese de <b>(93)</b> em micro-ondas (130 °C).....	129
Figura 142 – Espectro de massas do produto majoritário ( $m/z$ 293) da síntese de <b>(93)</b> em micro-ondas (130 °C).....	130
Figura 143 – Síntese do 3,6-bis(9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-9 <i>H</i> -carbazol <b>(94)</b> .....	130
Figura 144 – Produtos obtidos na síntese do <b>(94)</b> em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).....	131
Figura 145 – CCD dos produtos obtidos na síntese do <b>(94)</b> em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).....	131
Figura 146 – Cromatograma da síntese do <b>(94)</b> em aquecimento convencional.....	132
Figura 147 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de <b>(94)</b> em aquecimento convencional.....	132
Figura 148 – Cromatograma da síntese do <b>(94)</b> em micro-ondas (95 °C).....	133

Figura 148 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese do <b>(94)</b> em micro-ondas (95 °C).....	127
Figura 149 – 3-(9,9-dimetil-9 <i>H</i> -fluoren-2-il)-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>118</b> ) .....	127
Figura 150 – Cromatograma da síntese do <b>(94)</b> em micro-ondas (130 °C).....	128
Figura 151 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de <b>(94)</b> em micro-ondas (130 °C).....	128

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estruturas dos ácidos borônicos empregados e dos produtos esperados .....	91
Tabela 2 –Rendimento cromatográfico dos produtos esperados em aquecimento convencional (95 °C).....	93
Tabela 3 – Rendimento cromatográfico dos produtos esperados em micro-ondas (95 °C).....	94
Tabela 4 – Rendimento cromatográfico dos produtos esperados em micro-ondas (130 °C)....	94

## LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

ACS	<i>American Chemical Society</i>
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>
DSSC	<i>Dye-Sensitized Solar Cells</i>
ETL	<i>Electron Transport Layer</i>
FTO	<i>Fluorine doped Tin Oxide</i>
GCI	<i>Green Chemistry Institute</i>
HOMO	<i>Highest-Energy Occupied Molecular Orbital</i>
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
HTL	<i>Hole Transport Layer</i>
HTM	<i>Hole Transporting Material</i>
INCA	<i>Interuniversity Consortium, Chemistry for the Environment</i>
ITO	<i>Indium doped Tin Oxide</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LUMO	<i>Lowest-Energy Unoccupied Molecular Orbital</i>
m/z	massa/carga
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diodes</i>
OPEP	Organizao dos Países Exportadores de Petróleo
OUP	<i>Oxford University Press</i>
PdNPs	Nanoprculas de paládio
PQs	Pontos Qunticos
PSC	<i>Perovskite Solar Cells</i>
QDSSC	<i>Quantum Dot-Sensitized Solar Cells</i>
QV	Química Verde
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RSC	<i>Royal Society of Chemistry</i>
TBA	Tetrabutilamnio

TR	Tempo de Retenção
UN	<i>United Nations</i>
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta Visível

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	22
1.	<b>OBJETIVOS</b> .....	25
2.	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	26
2.1	<b>Histórico das células solares</b> .....	26
2.2	<b>Células solares: princípios gerais</b> .....	31
2.3	<b>Corantes sensibilizadores baseados no sistema carbazólico</b> .....	39
2.4	<b>Reações de Acoplamento Cruzado Catalisadas por Metais de Transição</b> .....	49
2.4.1	<u>Acoplamento de Suzuki-Miyaura</u> .....	50
2.4.2	<u>Acoplamento de Mizokori-Heck</u> .....	51
2.4.3	<u>Acoplamento de Sonogashira</u> .....	53
2.4.4	<u>Acoplamento de Buchwald-Hartwig</u> .....	54
2.5	<u>Considerações Mecanísticas: Reações de Acoplamento Cruzado</u> .....	55
2.6	<u>Considerações Mecanísticas: Reações de Suzuki-Miyaura com 9H-Carbazol (1)</u> .....	60
2.7	<u>Síntese Orgânica Ambientalmente Sustentável</u> .....	63
3.	<b>MATERIAS E MÉTODOS</b> .....	72
3.1	<b>Materiais</b> .....	72
3.1.1	<u>Reagentes e Solventes Utilizados nas Sínteses</u> .....	72
3.2	<b>Instrumentação</b> .....	72
3.2.1	<u>Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)</u> .....	72
3.2.2	<u>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H (RMN <sup>1</sup>H)</u> .....	73
3.2.3	<u>Espectroscopia no UV-Vis</u> .....	73
3.2.4	<u>Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)</u> .....	74
3.2.5	<u>Reator de Microondas</u> .....	74
3.2.6	<u>Métodos Cromatográficos</u> .....	74
3.3	<b>Procedimentos Experimentais</b> .....	75
3.3.1	<u>Síntese das nanopartículas de paládio estabilizadas por PEG-300</u> .....	75
3.3.2	<u>Síntese do dicloriodato(I) de potássio</u> .....	75
3.3.3	<u>Síntese do 3,6-diiodo-9H-carbazol (70)</u> .....	76
3.3.4	<u>Síntese do 3,6-difenil-9H-carbazol (87)</u> .....	76
3.3.5	<u>Síntese do 3,6-di(9H-fluoren-2-il)-9H-carbazol (88)</u> .....	77
3.3.6	<u>Síntese do 3,6-di(tiofen-2-il)-9H-carbazol (89)</u> .....	78

3.3.7	<u>Síntese do 3,6-di(tiofen-3-il)-9H-carbazol (90)</u> .....	79
3.3.8	<u>Síntese do 3,6-di(piren-1-il)-9H-carbazol (91)</u> .....	80
3.3.9	<u>Síntese do 3,6-bis(4-iodofenil)-9H-carbazol (92)</u> .....	81
3.3.10	<u>Síntese do 3,6-di(naftalen-1-il)-9H-carbazol (93)</u> .....	82
3.3.11	<u>Síntese do 3,6-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)-9H-carbazol (94)</u> .....	83
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	85
4.1	<b>Síntese e caracterização das nanopartículas de paládio</b> .....	85
4.2	<b>Estudo da reatividade das nanopartículas de Pd em PEG-300 para obtenção de 3,6-diarilcarbazóis</b> .....	88
4.2.1	<u>Síntese do dicloriodato(I) de potássio (KICl<sub>2</sub>) e do precursor halogenado 3,6-diiodo-9H-carbazol (70)</u> .....	88
4.3	<b>Análise comparativa das reações de Suzuki-Miyaura em aquecimento convencional e micro-ondas</b> .....	93
4.3.1	<u>Rendimentos Cromatográficos</u> .....	93
4.3.2	<u>Reação de síntese do 3,6-difenil-9H-carbazol (87)</u> .....	94
4.3.3	<u>Reação de síntese do 3,6-di(9H-fluoren-2-il)-9H-carbazol (88)</u> .....	98
4.3.4	<u>Reação de síntese do 3,6-di(tiofen-2-il)-9H-carbazol (89)</u> .....	104
4.3.5	<u>Reação de síntese do 3,6-di(tiofen-3-il)-9H-carbazol (90)</u> .....	109
4.3.6	<u>Reação de síntese do 3,6-di(piren-1-il)-9H-carbazol (91)</u> .....	114
4.3.7	<u>Reação de síntese do 3,6-bis(4-iodofenil)-9H-carbazol (92)</u> .....	119
4.3.8	<u>Reação de síntese do 3,6-di(naftalen-1-il)-9H-carbazol (93)</u> .....	124
4.3.9	<u>Reação de síntese do 3,6-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)-9H-carbazol (94)</u> .....	130
4.4	<b>Discussão sobre a seletividade das reações</b> .....	135
	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	137
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	138

## INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis foram responsáveis pelo funcionamento da máquina a vapor nas indústrias têxteis da Inglaterra, ocasionando o surgimento da Primeira Revolução Industrial (1760 – 1850). Esse período foi marcado por inúmeras transformações econômicas e sociais no mundo, mas principalmente no continente europeu. Os combustíveis fósseis são formados a partir da decomposição de matéria orgânica. Entretanto, é um processo que acarreta milhares de anos para acontecer. Por isso, são considerados fontes não renováveis, ainda que continuem sendo formados na natureza.

A sociedade, desde a Primeira Revolução Industrial, tem utilizado os combustíveis fósseis para sanar a demanda de energia. Contudo, com a redução e a escassez cada vez maior das reservas de combustíveis fósseis, foi necessário investir no desenvolvimento de fontes renováveis e “limpas” de energia, já que a queima de combustíveis fósseis produz o anidrido carbônico (CO<sub>2</sub>), o metano (CH<sub>4</sub>) e o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), que são “gases estufa”, ou seja, responsáveis pelo efeito estufa e, conseqüentemente, pelo aquecimento global.

Para Zweibel (2010), em virtude disso, a demanda mundial por fontes renováveis e “limpas” de energia elétrica tem encorajado uma ampla gama de atividades de pesquisa e desenvolvimento no campo das células fotovoltaicas nos últimos vinte anos.

Segundo Raphael et al. (2018), a energia solar fotovoltaica pode ser considerada umas das fontes de energia renováveis mais promissora, pois provém de uma fonte abundante, limpa e segura, não gera ruídos e ainda permite a geração de energia elétrica em áreas remotas.

Em especial, estratégias que possibilitem o fornecimento de energia elétrica com eficiência e menor custo, visando o atendimento das necessidades de toda a população do Brasil, tem sido um grande desafio, embora renomados grupos de pesquisas brasileiros vêm empregando esforços nesse sentido. Segundo Costa (2015), o Brasil tem empregado, desde 2008, cerca de R\$ 1,2 bilhão objetivando a melhoria dos sistemas alternativos de geração de energia. As fontes hidrelétricas, tão amplamente empregadas no país, acarretam restritas possibilidades de expansão, o que tem estimulado a busca por fontes alternativas devido as crescentes demandas do país.

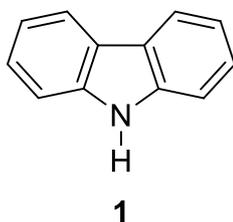
Dados estatísticos, publicados pelo Departamento de Monitoramento do Sistema Elétrico, corroboram fortemente o incentivo da ampliação de sistemas alternativos de geração de energia. Apenas cerca de 0,1% da energia elétrica do Brasil é gerada por fonte solar, fato

que comprova o enorme desperdício de tal fonte energética, dada incidência de radiação solar, tão favorável do país (Brasil, 2015).

Sonai et al. (2015), Raphael et al. (2017) e Vitoreti et al. (2016) descrevem que as células fotovoltaicas (células solares) pressupõem o efeito fotovoltaico que ocorre em uma junção *pn* de semicondutores dopados, com consequente passagem de corrente por um circuito externo a partir da iluminação desta junção. Atualmente, as células solares são diferenciadas em função dos materiais e tecnologias de processamento que são utilizados na sua fabricação e são divididas em três grupos: Células solares de primeira (ou *Wafer*), segunda (ou de filmes comerciais à base de silício amorfo) e terceira geração (ou filmes finos emergentes). As células solares sensibilizadas por corante (DSSC, do inglês “*Dye-Sensitized Solar Cells*”) – terceira geração – utilizam como semicondutores compostos orgânicos conjugados na função de absorvedor/doador.

O 9*H*-carbazol (**1**), frequentemente denominado de carbazol, representado na Figura 1, é uma molécula tricíclica que pode ser obtida a partir de fontes naturais. Foi obtida pela primeira vez através da fração de antraceno de alcatrão de carvão destilado. Os químicos e biólogos possuem grande interesse pelos carbazois em virtude das suas propriedades farmacológicas. Maegawa et al. (2006) descrevem que os carbazois halogenados (funcionalizados) tem desempenhado um papel de destaque na área de OLEDs (do inglês, “*Organic Light-Emitting Diodes*”).

Figura 1 – 9*H*-carbazol (**1**).



Fonte: O autor, 2021.

Para Kumar e Tao (2015), a funcionalização e a extensão da conjugação, ou seja, o aumento da complexidade do anel do carbazol podem ser analisadas através das reações de acoplamento cruzado catalisadas por paládio, amplamente exploradas no âmbito da química sintética contemporânea. Ainda, de acordo com Batalha, Sagrillo e Gama (2014), as reações de acoplamento cruzado passaram a ter destaque na década de 70, com as publicações dos trabalhos de Mizoroki-Heck, Miyaura-Suzuki, Sonogashira, Stille, Negishi, Kumada-Tamao-Corriu e na década de 80, com Hiyama. Em 2010, Richard Heck, Ei-Ichi Negishi e Akira

Suzuki foram laureados com o Prêmio Nobel de Química, por suas contribuições à química de acoplamento cruzado catalisada por paládio.

Senra (2012) e Santos (2018) relatam que outros metais de transição (especialmente Ni, Cu, Ru, Au e Ir) podem ser utilizados como catalisadores nas reações de acoplamento cruzado. Entretanto, os rendimentos e seletividades empregando catalisadores a base de paládio [Pd(0)] são usualmente superiores. Diversos sistemas catalíticos vêm sendo estudados com o intuito de avaliar como os padrões de reatividade podem ser modulados e/ou alterados, principalmente como uma tentativa de diminuir os altos custos da catálise por paládio.

Desse modo, de acordo com Sankar et al. (2012), sistemas catalíticos nanoestruturados e bimetálicos envolvendo a combinação entre Pd e metais da primeira série de transição podem oferecer algumas vantagens frente aos sistemas convencionais homogêneos, tais como: reatividades e seletividades superiores em função da morfologia e de efeitos eletrônicos sinérgicos. Além disso, o uso de condições catalíticas brandas (ex: solventes aquosos ou biocompatíveis, temperaturas baixas) tende a reforçar o caráter sustentável, cada vez mais exigido para processos químicos em pequena ou grande escala.

Nas seções a seguir, será apresentada uma breve inserção em alguns dos temas citados acima dentro do contexto de estratégias catalíticas visando o desenvolvimento de derivados carbazólicos com potencial aplicação em células solares sensibilizadas por corantes.

## 1 OBJETIVOS

O presente trabalho possui como objetivo a síntese eficiente, e em condições ambientalmente corretas, de sistemas com conjugações  $\pi$ -extendidas derivados do 9*H*-carbazol com potencial utilização em células solares sensibilizadas por corantes. Os ácidos arilborônicos possuem destacada aplicação na obtenção desses sistemas, em especial, na funcionalização do cerne carbazólico através de reações de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura, catalisadas por nanopartículas de paládio.

Em virtude disso, em função da estrutura do 9*H*-carbazol, o desenho sintético de seus derivados foi planejado para a funcionalização nas posições 3,6 do cerne carbazólico.

Como o objetivo específico, propõe-se:

→ Síntese dos derivados  $\pi$ -extendidos a partir de reações de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol e ácidos arilborônicos catalisadas pelas nanopartículas de paládio.

→ Comparação entre os modos de ativação convencional (95 °C) e sob irradiação de micro-ondas (95 °C e 130 °C) para a obtenção dos derivados carbazólicos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Histórico das Células Solares

A busca por fontes renováveis de energia, tais como: a energia solar, a energia eólica e a energia geotérmica têm ganhado cada vez mais importância nos dias de hoje em decorrência da crescente preocupação ambiental. Nas últimas décadas, o aquecimento global tem se intensificado em virtude do crescimento das emissões antrópicas dos gases estufa. Por isso, esse fenômeno passou a integrar as inúmeras mesas de discussões de toda sociedade e comunidade científica.

Em 2016, em torno de 86% de toda matriz energética mundial era constituída de fontes não renováveis de energia. As fontes não renováveis de energias, como o carvão, o petróleo e o gás natural (combustíveis fósseis) e o desmatamento são os maiores responsáveis pela emissão dos gases do efeito estufa (IEA, 2021).

Segundo Ambrogi (2018), a energia produzida a partir de fontes fósseis alcançará, provavelmente, em 2023, seu pico máximo. Esse pico seria o segundo estágio de transição para a utilização de fontes renováveis em detrimento das fontes fósseis. O terceiro estágio se iniciaria em 2030 e nele, as fontes renováveis iriam prevalecer sobre as fontes fósseis. O quarto e último estágio se iniciaria em 2050 e nele, mais de 50% da energia global seria produzida por fontes renováveis. Contudo, a Carbon Tracker destaca que o primeiro estágio dessa transição, ou seja, a inovação está sendo vivido atualmente, em decorrência da eficiência energética e do barateamento das fontes renováveis, em especial, a solar e a eólica.

Nesse contexto, Raphael et al. (2018) descrevem que a energia solar aparece como uma opção promissora. O sol fornece a Terra aproximadamente 10.000 vezes mais energia que o necessário para o consumo diário da humanidade. Essa energia pode ser convertida em eletricidade, a partir do efeito fotovoltaico, nas células solares.

De acordo com Fraas e Partian (2010), a história da criação das células solares é bastante interessante e curiosa. O físico francês Alexandre-Edmond Becquerel foi o pioneiro no estudo das células solares. Becquerel ficou conhecido por seus inúmeros trabalhos sobre luminescência e fosforescência. Em um dos seus experimentos, em 1839, imergiu duas placas de latão [liga metálica construída de cobre (Cu) e zinco (Zn)] em um recipiente contendo um

eletrólito líquido. Através do experimento, ele verificou que as placas eram capazes de produzir uma pequena diferença de potencial, ou seja, corrente elétrica quando expostas à luz solar. Esse fenômeno foi batizado por Becquerel e recebeu o nome de efeito fotovoltaico.

Ainda, segundo os autores, a descoberta do efeito fotovoltaico por Becquerel possibilitou que Willoughby Smith, engenheiro elétrico inglês, na década de 1870 e através de experimentos, verificasse que barras de selênio (Se), quando expostas à luz solar, também geravam corrente elétrica. Em 1873, em um artigo publicado na Revista Nature, descreveu o “*Effect of light on selenium during the passage of an electric current*”. Essa descoberta de Smith resultou na elaboração das primeiras células fotovoltaicas.

Em 1877, o físico inglês William Grylls Adams, professor do King’s College London, e seu aluno, Richard Evans Day aplicaram as propriedades fotocondutoras do selênio para criar o primeiro dispositivo sólido capaz de gerar corrente elétrica quando exposto à luz solar, sem a necessidade de estruturas móveis ou aquecimento.

Fraas e Partian (2010) e Vallêra e Brito (2006) citam que, impulsionado pelos resultados obtidos por Smith, Adams e Day, o inventor americano Charles Edgar Fritts, em 1883, construiu o primeiro painel solar (bateria solar) utilizando folhas de selênio amorfo em um suporte de metal, que foi revestido com um filme de ouro transparente e extremamente fino. Fritz propôs que essa estrutura produzia uma corrente elétrica “*contínua, constante e de força considerável*” quando exposta à luz solar. No século XIX, existia uma enorme descrença na possibilidade de conversão de energia solar em energia elétrica. Por isso, Fritts encaminhou um fragmento do seu painel para o inventor alemão Ernst Werner von Siemens, que na época, era considerado um dos especialistas mais respeitados em eletricidade do mundo. Siemens corroborou as observações feitas por Fritts. Contudo, descreveu que a eficiência de conversão do painel solar construído por Fritts era inferior a 1%. Apesar da baixa eficiência, o painel de Fritts gerou uma grande repercussão, já que naquela época, a única maneira de geração de eletricidade era a partir da queima de fontes fósseis.

Vallêra e Brito (2006) relatam que, em 1954, cerca de 70 anos após a construção do painel solar de Fritts, a Bell Telephone Laboratories (Bell Labs) elaborou a estrutura da primeira célula solar, que foi desenvolvida pelos físicos americanos Gerald Leondus Pearson, Daryl Muscott Chapin e Calvin Souther Fuller. A celular solar da Bell Labs era formada de silício monocristalino e mostrou uma eficiência de apenas 6%. Contudo, com o passar do tempo, foi observado que o custo para a fabricação das células solares era bastante elevado, e

que sua utilização só seria economicamente viável em circunstâncias específicas, como, por exemplo, para geração de energia elétrica no espaço.

Ainda, de acordo com os autores, que os satélites utilizavam pilhas químicas ou pilhas formadas de isótopos radioativos. Para a NASA, as células solares eram pouco expressivas, ou seja, despertavam apenas uma “certa curiosidade”. Mesmo após grande resistência, optaram por integrar um painel solar como backup de uma pilha química no Vanguard 1, quarto satélite lançado pelos Estados Unidos, em março de 1958. Todavia, a pilha química no Vanguard 1, de forma inesperada, não funcionou da maneira adequada e o pequeno painel solar (cerca de 100 cm<sup>2</sup>) foi acionado e capaz de produzir em torno de 0,1 W, garantindo assim, o funcionamento do transmissor de 5 mW desse satélite. Ainda, de acordo com os autores, o Vanguard 1 foi o primeiro satélite artificial alimentando por energia solar e permaneceu em funcionamento por oito anos. Após essa demonstração, o programa espacial dos Estados Unidos passou a adotar os painéis solares como fonte de energia elétrica em seus satélites. Em maio de 1958, dois meses após o lançamento do Vanguard 1, o programa espacial da União Soviética lançou o satélite Sputnik-3, já tendo como principal fonte de energia as células solares.

A corrida espacial durante a Guerra Fria entre os EUA e URSS foi um marco histórico, que possibilitou o estudo e o desenvolvimento de células solares, sobretudo, mais resistentes e eficientes. Contudo, no campo econômico, o custo para a construção desses dispositivos continuava bastante elevado, o que culminou no desinteresse por sua fabricação.

Esse contexto muda de figura em 6 de outubro de 1973. O Egito e a Síria, estados Árabes, atacam de maneira inesperada o estado de Israel, dando início ao quarto conflito militar Árabe-Israelense, que foi batizado de “Guerra do Yom Kippur”. O “Yom Kipur” é uma das datas mais importantes do calendário judaico, que simboliza o “Dia do Perdão”.

A Guerra do Yom Kipur teve duração de 20 dias e a principal consequência desse conflito militar foi o embargo petrolífero (primeira crise do petróleo) promovido pelos países árabes membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), que quadruplicou o preço do barril de petróleo, subindo de 3 dólares para 12 dólares.

O pânico gerado pelo embargo petrolífero de 1973 resgatou o interesse no estudo, no desenvolvimento e na fabricação de células solares. Nesse período, ocorreu um abrupto investimento em projetos de pesquisa, com o objetivo de reduzir o custo de produção desses dispositivos, tornando-a uma fonte de energia mais acessível.

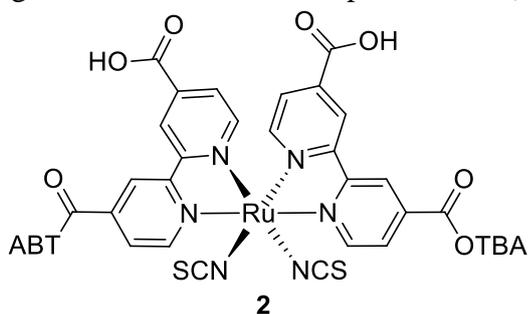
Vallêra e Brito (2006) citam que esses investimentos foram essenciais e remodelaram o processo de elaboração das células solares. Eles permitiram a produção do silício policristalino (em detrimento ao silício monocristalino) e do silício em lâminas (ao invés dos lingotes de silício). Além disso, foi nesse período, que a eficiência de conversão das células solares ultrapassou a barreira dos 20%. Além disso, relatam que esses e outros avanços foram responsáveis pela redução do custo da energia solar de 80 \$/Wp para 12 \$/Wp em menos de 10 anos.

Yun et al. (2018) coloca que, nos anos 80 e 90, houve um aporte financeiro ainda maior em projetos de pesquisas sobre células solares, em função das mudanças climáticas causadas pela queima de combustíveis fósseis. Vallêra e Brito (2006) destacam, mais uma vez, que esse aporte financeiro estimulou a criação da primeira usina solar (parque solar) na Califórnia, em 1982 e a instalação dos “telhados solares”, em 1990, na Alemanha e em 1993, no Japão.

As usinas de energia solar são sistemas fotovoltaicos desenvolvidos para produção e venda de energia elétrica, ao contrário dos sistemas fotovoltaicos residenciais, que são desenvolvidos para o autoconsumo.

Em 1991, Brian O'Regan e Michael Grätzel desenvolveram a primeira célula solar sensibilizada por corante (DSSC) utilizando materiais de relativo baixo custo, por exemplo, o óxido de titânio (II) -  $\text{TiO}_2$  - como fotoanodo, e complexos a base de rutênio (Ru) como corantes sensibilizadores. Este dispositivo ficou conhecido como “Célula de Grätzel”, que impulsionou o desenvolvimento na área de pesquisa envolvendo a obtenção de corantes sensibilizadores análogos (contendo ou não metais de transição) de eficiência similar ou superior. Grätzel utilizou o complexo *cis*-bis(isotiocianato)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)-rutênio (II), representado na Figura 2 sob a forma de sal de amônio (TBA=Tetrabutylamônio) e descrito pelo código N719 (2).

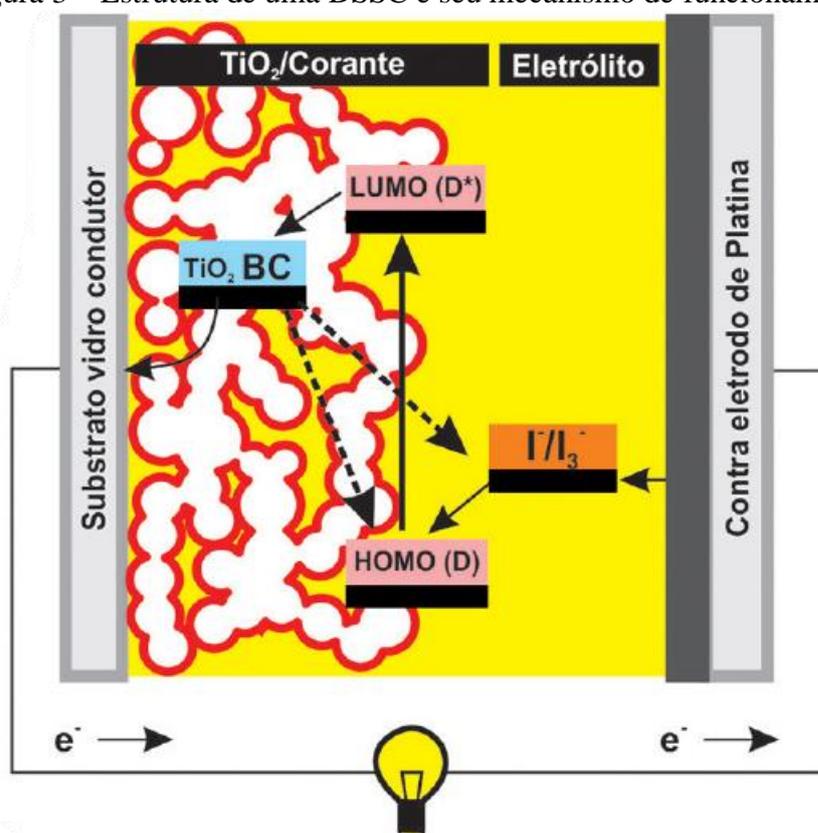
Figura 2 – Estrutura do complexo N719 (2).



Fonte: O'REGAN; GRÄTZEL, 1991, p. 738.

Sonai et al. (2015) descrevem que o mecanismo de funcionamento de uma DSSC é semelhante ao processo de fotossíntese realizado pelas plantas. Na fotossíntese, as plantas absorvem luz solar (energia solar) e a convertem em energia química através de pigmentos fotossensíveis (corantes), como alguns carotenoides (xantofila, fucoxantina e beta-caroteno) e a clorofila, cujo anel fitol possui um átomo de magnésio em seu centro. A estrutura de uma DSSC, com seus principais componentes e seu mecanismo de funcionamento são representados na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura de uma DSSC e seu mecanismo de funcionamento.



Fonte: SONAI et al, 2015, p. 1358.

A busca por sistemas mais eficientes que envolvam a conversão da energia solar em energia elétrica tem incentivado vários grupos de pesquisas a desenvolver estruturas híbridas envolvendo a junção de dispositivos integrados com materiais orgânicos-inorgânicos, que vão muito além do silício.

As células solares de terceira geração (filmes finos emergentes), por exemplo, podem ser constituídas por pontos quânticos (QDSSC, do inglês, “*Quantum Dot-Sensitized Solar Cells*”) ou por perovskitas (PSC, do inglês, “*Perovskite Solar Cells*”), entre outras estruturas. Essas células solares são associadas às células solares sensibilizadas por corante com o

objetivo de maximizar o efeito fotovoltaico através da integração entre seus múltiplos componentes.

## 2.2 Células Solares: princípios gerais

Fonash (2010) e Paterno (2015) descrevem que um dispositivo típico é formado por um material absorvedor, que pode ser um semiconductor ou um corante, orgânico ou inorgânico, com estrutura monocristalina, policristalina, amorfa ou nanocristalina, localizado entre os dois eletrodos e tem a função de absorver a energia solar. Entretanto, um dos aspectos importantes para que o processo de conversão fotovoltaica seja eficiente exige que o material absorvedor apresente energia do orbital LUMO (no caso de um corante) próximo à energia da banda de condução do semiconductor, o que poderá permitir o transporte dos elétrons através do circuito externo no sentido do contra-eletrodo.

Ainda, destaca que o processo de conversão fotovoltaica pode ser descrito em quatro etapas. Na etapa I, o material absorvedor coleta a energia solar, que provoca a transição eletrônica, do estado fundamental para o estado excitado. Na etapa II, o estado excitado é transformado em um par de portadores de carga opostas, ou seja, um portador de carga positiva e outro de carga negativa. É importante ressaltar que a etapa I e a etapa II dependem intrinsecamente da estrutura e da morfologia do material absorvedor. Já na etapa III, os portadores de carga, de forma separada, se deslocam para o cátodo e para o ânodo, através de um mecanismo de transporte adequado. Por fim, na etapa IV, os elétrons que atravessam o circuito externo, podem fornecer energia elétrica para outros dispositivos. No cátodo, esses elétrons se recombinam com os portadores de carga positiva, permitindo a regeneração do material absorvedor.

Para Vitoreti et al. (2016), as células solares de primeira geração, que são baseadas em uma “junção *p-n*” e constituídas de silício monocristalino ou policristalino são os dispositivos fotovoltaicos mais encontrados no nosso cotidiano e apresentam as maiores eficiências de conversão fotovoltaica.

Segundo Mori, Santos e Sobral (2007), as células constituídas por silício monocristalino apresentam eficiência de conversão fotovoltaica característica, com valores dentro de um intervalo de 12-15%. Em laboratório, o valor máximo de conversão atingido foi

de 24%. Ainda, segundo os autores, a célula construída de monocristais de silício pode alcançar eficiência máxima de 22,7%. Já as células preparadas com silício policristalino possuem valores típicos de eficiência de conversão entre 11% e 14%.

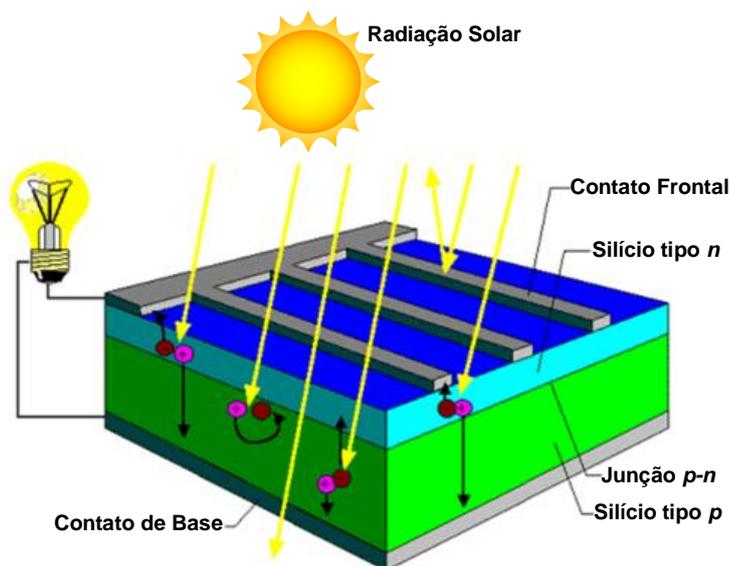
Em contrapartida, para a construção de uma célula de junção  $p-n$ , os cristais de silício precisam apresentar alto grau de pureza. O processo de purificação do silício realizado em várias etapas, acarreta um alto custo de produção e instalação, o que dificulta a disseminação desse conversor fotovoltaico.

Smart e Moore (2005) citam que as células de junção  $p-n$  apresentam um semicondutor de duas camadas, onde uma camada possui carga positiva ( $p$ ) e a outra camada apresenta carga negativa ( $n$ ), que é responsável por produzir corrente elétrica quando exposta a energia solar. Para a construção da camada de silício do tipo  $p$ , um átomo de silício é substituído por um átomo do grupo 13, que apresenta três elétrons nos subníveis de valência ( $ns^2np^1$ ). O átomo substituinte (grupo 13) é um aceptor de elétrons, sendo o material denominado de semicondutor do tipo  $p$ . Contudo, para a construção da camada de silício do tipo  $n$ , um átomo de silício é substituído por um átomo do grupo 15, que apresenta cinco elétrons nos subníveis de valência ( $ns^2np^5$ ). O átomo substituinte (grupo 15) é um doador de elétrons e o material constitui-se como um semicondutor do tipo  $n$ . O processo de substituição de um átomo de silício por um átomo do grupo 13 ou grupo 15 é denominado de dopagem.

Segundo Machado e Miranda (2015), a migração de um elétron do átomo de silício para o elemento do grupo 13 origina a formação de “buracos”. Já Guimarães et al. (2004) descreve que os elétrons livres da camada do tipo  $n$  se deslocam para a camada do tipo  $p$ , cancelando os buracos existentes. Em virtude disso, ocorre um aumento de elétrons na camada do tipo  $p$ , que fica carregada negativamente; em contrapartida, a camada do tipo  $n$  fica carregada positivamente.

Quando a célula de junção  $p-n$  é exposta a uma fonte de luz que possua maior energia que a banda proibida, denominada de *bandgap* (BG), ocorre a formação de buracos e o transporte de elétrons. O acúmulo de cargas presente na célula de junção  $p-n$  gera um campo elétrico, que permite o transporte dos elétrons para a camada de silício do tipo  $n$  e a movimentação de buracos para a camada de silício do tipo  $p$ . Dessa maneira, segundo Guimarães et al. (2004), a corrente elétrica é formada na célula de junção  $p-n$ , dando origem a uma diferença de potencial (ddp), ou seja, ao efeito fotovoltaico. A Figura 4 mostra a estrutura da célula solar de junção  $p-n$ .

Figura 4 – Corte transversal de uma célula solar de junção  $p-n$ .



Fonte: Adaptado de GUIMARÃES et al, 2004.

As células solares de segunda geração são baseadas em filmes finos, que são produzidos a partir de substâncias inorgânicas. Vários compostos inorgânicos podem ser utilizados na construção desses dispositivos fotovoltaicos. Contudo, os mais empregados são o silício amorfo ( $\alpha$ -Si), o telureto de cádmio (CdTe) e as ligas de cobre-índio-gálio-selênio (CIGS) e cobre-zinco-estanho-selênio (CZTS). Segundo Marques (2014), a eficiência máxima de conversão fotovoltaica para essas estruturas são: 13% ( $\alpha$ -Si), 17% (CdTe) e 20% (CIGS). Já Wang et al. (2014), descreve que a eficiência máxima de conversão para a célula constituída de CZTS é de 12,6%. Em geral, para Machado e Miranda (2015), as células solares de segunda geração apresentam eficiência característica em torno de 11%. Ainda, segundo o autor, a utilização de filmes finos inorgânicos permitiu a redução da espessura e a quantidade de semicondutor empregado na construção da célula solar de segunda geração, acarretando, portanto, numa diminuição do custo de produção e instalação desse tipo de conversor fotovoltaico. Além disso, ao contrário dos cristais de silício, os filmes finos inorgânicos podem ser depositados em áreas com grande extensão, da ordem de  $m^2$ . A redução da espessura e a deposição em grandes áreas dos filmes finos inorgânicos permite a fabricação desse tipo de célula solar em diferentes substratos, como vidros, metais e plásticos.

Entretanto, apesar das vantagens, a eficiência de conversão e a vida útil das células solares de filmes finos inorgânicos (segunda geração) são menores que as células solares de junção  $p-n$  (primeira geração). Vitoreti et al. (2016) e Marques (2014) descrevem que a menor eficiência e a maior degradação das células solares de segunda geração estão atreladas aos

defeitos presentes nos filmes finos. Para Vitoreti et al. (2016), a preparação de filmes sem defeitos é extremamente difícil. A estrutura de uma célula de CdTe é representada na Figura 5.



Fonte: Adaptado de MACHADO e MIRANDA, 2015, p. 135.

Segundo Machado e Miranda (2015), a célula solar de CdTe é formada por filmes finos justapostos, que configuram uma junção *p-n*, denominadas de “camada janela” e “camada absorvente”. A camada janela possui um bandgap de alta energia, que possibilita a propagação da luz solar para a camada absorvente, na qual ocorre o efeito fotovoltaico.

De acordo com Bosio et al. (2011), Colombo et al. (2009) e Machado e Miranda (2015), o contato frontal da célula solar de CdTe é constituído por uma camada de óxido condutor transparente (TCO), composta por óxido de índio dopado com estanho (ITO), contendo uma camada de ZnO (óxido de zinco), que é depositada na superfície de um vidro. A camada posterior é formada por CdS (sulfeto de cádmio), que é um semiconductor transparente do tipo *n*, que realiza a função de camada janela. A camada seguinte é formada por CdTe, que é um semiconductor do tipo *p*, que desempenha o papel de camada absorvente, dando origem a heterojunção (junção *p-n*). O contato posterior, última camada que constitui esse dispositivo fotovoltaico é formado por um metal. Ainda, de acordo com Marques (2014), o EVA é empregado na colagem das camadas com o vidro e na vedação da célula solar, não permitindo o contato dessa célula com o meio ambiente, garantindo sua eficiência de conversão.

Entretanto, Marques (2014) descreve, que o cádmio é um elemento extremamente tóxico, e assim como o mercúrio, pode ser acumulado ao longo da cadeia trófica (cadeia alimentar) e conseqüentemente, ser absorvido pelo corpo humano. Por conta disso, existe uma grande resistência para sua utilização em larga escala. É importante ressaltar que muitos filmes finos inorgânicos são compostos por elementos tóxicos, como o cádmio e por elementos com baixa abundância relativa, como o gálio e o telúrio.

Com o intuito de associar alta eficiência de conversão fotovoltaica e baixo custo na criação de dispositivos fotovoltaicos, diferentes materiais, entre os quais, destacam-se, os corantes (orgânicos ou inorgânicos), os compostos orgânicos, os pontos quânticos e as

perovskitas vem sendo empregados na construção da terceira geração de sistemas fotovoltaicos, que atualmente, compreendem as tecnologias mais estudadas pelos grupos de pesquisa, mas ainda não estão disponíveis no amplo mercado. Por isso, são denominadas de filmes finos emergentes.

As células solares de terceira geração mais comuns são as de materiais orgânicos (células orgânicas), as sensibilizadas por corantes (DSSCs, do inglês "*Dye-Sensitized Solar Cells*"), as sensibilizadas por pontos quânticos (QDSSCs, do inglês "*Quantum Dot-Sensitized Cells*") e as de perovskita (PSC, do inglês "*Perovskite Solar Cells*").

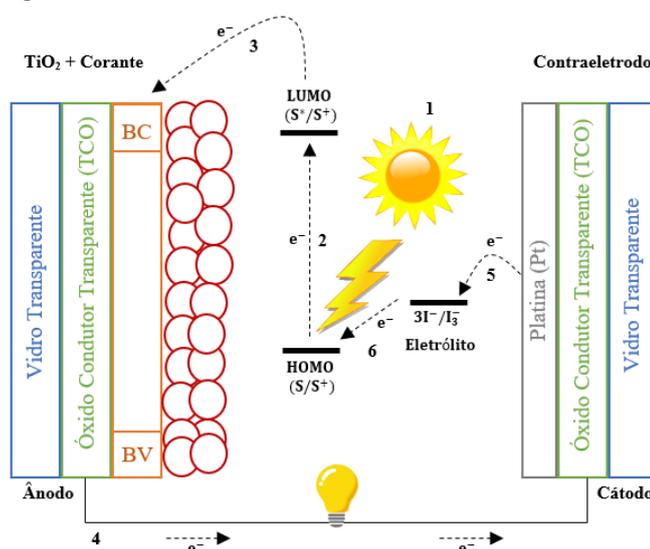
Raphael et al. (2018) descrevem que a história das DSSCs se inicia em 1887, após a descrição do primeiro episódio de fotossensibilização observado em corantes orgânicos. Entretanto, somente em 1991, ou seja, 104 anos depois do relato da fotossensibilização por corantes orgânicos, que Grätzel e O'Regan construíram uma DSSC com eficiência de conversão fotovoltaica de 7,1%. Vitoreti et al. (2016) mostraram que as DSSCs possuem boa estabilidade, baixo custo de montagem e eficiência máxima de conversão fotovoltaica de 11,9%, certificada pela NREL (National Renewable Energy Laboratory/EUA). Vale destacar, que Kakiage et al. (2015), relataram eficiência de conversão de 14% para uma DSSC, que porém, ainda não foi confirmada pelo NREL.

A estrutura de uma DSSC é constituída por um fotoanodo formado por um vidro condutor transparente, que contém óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês, "*Fluorine doped Tin Oxide*") ou óxido de índio dopado por estanho (ITO, do inglês, "*Indium doped Tin Oxide*"), onde é depositado um filme transparente de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) nanocristalino contendo um corante sensibilizador impregnado ou imobilizado. O fotoanodo é mantido em contato com uma solução composta por um eletrólito, que geralmente é um par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  e um contra eletrodo, que geralmente é formado por platina. Os componentes que constituem as DSSCs estão organizados em uma estrutura tipo "sanduíche". A estrutura típica de uma DSSC foi representada na Figura 3, no item 2.1.

Segundo Machado e Miranda (2015) e Vitoreti et al. (2016), com relação ao mecanismo de funcionamento de uma DSSC, assume-se que, no momento em que o dispositivo fotovoltaico é exposto à radiação solar (1), o corante sensibilizador absorve os fótons provenientes da luz solar e os elétrons localizados no orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO, do inglês, "*Highest-Energy Occupied Molecular Orbital*") são excitados (2) para o orbital molecular de desocupado de menor energia (LUMO, do inglês, "*Lowest-Energy Unoccupied Molecular Orbital*"). O orbital LUMO deve possuir energia

ligeiramente superior à banda de condução (BC) do semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ). Dessa maneira, os elétrons excitados são inseridos na banda de condução do semicondutor (3) e conduzidos por um fio metálico até o contra eletrodo, originando corrente elétrica (4) e promovendo a redução do eletrólito (5). O par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  é responsável por regenerar o corante sensibilizador com os elétrons recebidos do contra eletrodo (6). A Figura 6 mostra o funcionamento, passo a passo, de uma DSSC.

Figura 6 – Estrutura e funcionamento de uma DSSC.



Fonte: Adaptado de MACHADO e MIRANDA, 2015, p. 137; TRACTZ et al., 2020, p. 753.

Como já descrito no item 2.1, os corantes sensibilizadores empregados nas DSSCs apresentam fotoestabilidade, estabilidade térmica, ampla faixa de absorção na região do visível, energia do orbital LUMO compatível ou mais elevada que a banda de condução do semicondutor e grupos funcionais que possibilitam a absorção do corante na superfície do semicondutor.

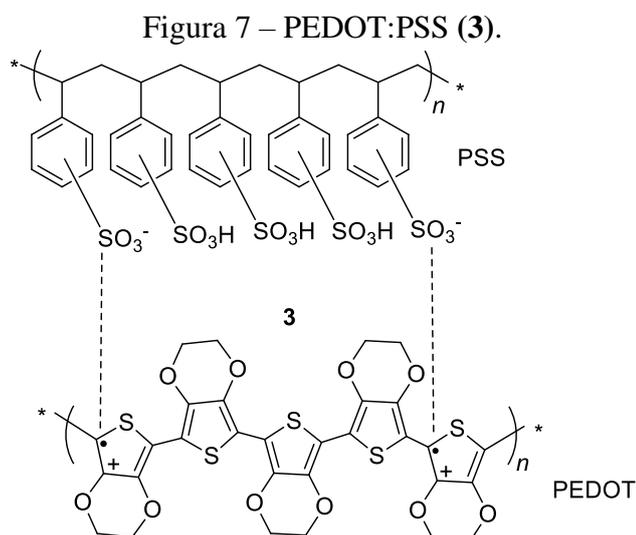
As QDSSCs apresentam estrutura e modo de operação relativamente similares às DSSCs. Entretanto, os corantes sensibilizadores utilizados como semicondutores nas DSSCs são substituídos por pontos quânticos (PQs) nas QDSSCs.

Segundo Nozik e Micic (1998) e Vitoreti et al. (2016), os PQs são nanocristais que possuem diâmetro entre 1 e 10 nm e podem ser classificados de acordo com os grupos da Tabela Periódica: II-IV (elementos dos grupos 12 e 15), III-IV (elementos dos grupos 13 e 15), IV-VI (elementos dos grupos 14 e 16) e I-III-VI<sub>2</sub> (elementos dos grupos 11, 13 e 16). Já de acordo com Raphael et al. (2018), os PQs possuem propriedades ópticas e eletrônicas características, que os distinguem dos demais semicondutores, tais como: estabilidade

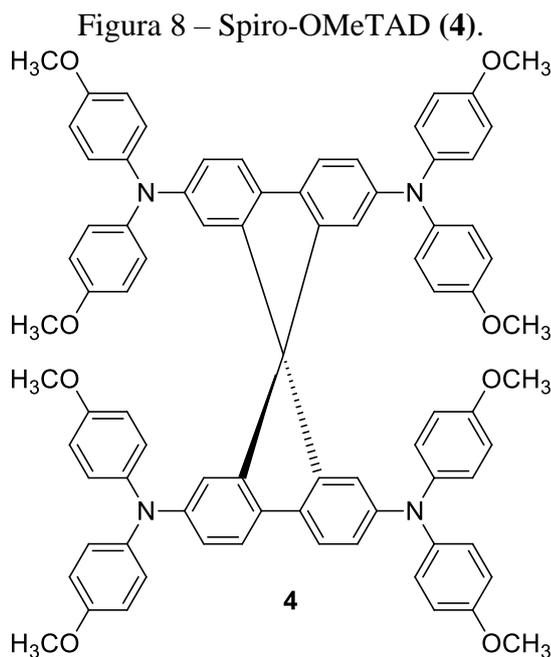
química, *bandgap* dependente do diâmetro (tamanho) do nanocristal, alto coeficiente de absorção de luz e alta intensidade de luminescência.

Pan et al. (2014) construíram uma QDSSC com os PQs constituídos por  $\text{CuInS}_2$  (denominado pela sigla CIS) e  $\text{ZnS}$  (denominado pela sigla Z) com eficiência máxima de conversão fotovoltaica de 7,04%. No entanto, foi certificada uma eficiência de 6,66%.

Nas PSCs, os semicondutores são baseados na estrutura cristalina da titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), tipicamente conhecido de perovskita mineral. A perovskita mais comum empregada nesse tipo de célula solar é constituída por materiais orgânico-inorgânicos, denominados de híbridos, que apresentam fórmula geral  $\text{APbX}_3$ , em que A é um cátion orgânico (por exemplo,  $\text{H}_3\text{CNH}_3^+$ ) e X é um ânion derivado do grupo 17, ou seja, os íons haleto. Segundo Sum e Mathews (2014), Park (2015) e Raphael et al. (2018), os haletos orgânico-inorgânicos com chumbo na sua composição podem ser preparados a partir de metodologias e matérias-primas de baixo custo, o que em tese, facilitaria sua difusão no mercado em grande escala. Todavia, a estabilidade das perovskitas dificultam o emprego desse tipo de dispositivo fotovoltaico. Polman et al. (2016) relataram que a perovskita do tipo  $\text{APbX}_3$ , em que A é o cátion metilamônio ( $\text{H}_3\text{CNH}_3^+$ ) e X é o ânion iodeto ( $\text{I}^-$ ), com pequenas frações dos ânions cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e brometo ( $\text{Br}^-$ ) apresentou eficiência máxima de conversão fotovoltaica certificada de 21%. Ball et al. (2013), Lv et al. (2014) e Raphael et al. (2018) descrevem que nas PSCs, a perovskita está posicionada entre a camada transportadora de elétrons (ETL, do inglês, “*Electron Transport Layer*”), constituída de  $\text{TiO}_2$  ou fulereno, e a camada transportadora de buracos (HTL, do inglês, “*Hole Transport Layer*”), composta por PEDOT:PSS (3) ou Spiro-OMeTAD (4), representadas nas Figuras 7 e 8:



Fonte: BARRA; AMARAL; IZUMI, 2019, p. 1099.



Fonte: ZHANG et al, 2020, p. 1590.

Ainda, de acordo com os autores, uma das camadas transportadoras, ou seja, HTL ou ETL é aplicada sobre um vidro (eletrodo) condutor transparente, que pode ser FTO ou ITO; sobre a outra camada transportadora é colocado um metal, que pode ser Au, Ag ou Al. Vale destacar que a perovskita é o material responsável por captar a radiação solar proveniente do ambiente. A estrutura de uma PSC típica é representada na Figura 9.



Fonte: Adaptado de PARK, 2015, p. 5.

Os dispositivos fotovoltaicos de terceira geração descritos com mais ênfase neste item, ou seja, DSSCs, QDSSCs e PSCs são os mais relatados na literatura. Contudo, além dessas estruturas, existem outras células solares que integram o grupo da terceira geração, tais como: células de multijunções, conhecidas como “*tandem*”, células com portadores quentes, conhecidas como “*hot carriers*”, células com geradores de múltiplos éxcitons, células híbridas e células poliméricas.

Shockley e Queisser (1961) calcularam que as células solares de primeira geração, construídas com semicondutores de silício monocristalino ou policristalino, baseadas em uma “junção *p-n*”, possuem uma eficiência teórica máxima de conversão fotovoltaica de 30%.

Inúmeras tentativas de extrapolar esse limite de 30%, descrito na literatura como limite de Shockley e Queisser, têm sido estudados por vários grupos de pesquisa no Brasil e no mundo. Os dispositivos fotovoltaicos que apresentam eficiências de conversão da radiação solar em energia elétrica acima limite de Shockley e Queisser são denominados, justamente, de terceira geração.

Cabe destacar que grande parte dos sistemas fotovoltaicos de terceira geração em estudo atualmente empregam tecnologias híbridas, com o intuito de aumentar a eficiência de conversão fotovoltaica e a estabilidade das células solares. Permitem, ainda, a absorção em ampla faixa espectral e a utilização de diversos compostos orgânicos conjugados, que vêm sendo muito explorados com o propósito de melhorar o coeficiente de absorvidade dos dispositivos fotovoltaicos e diminuir os custos relativos.

### **2.3 Corantes Sensibilizadores Baseados no Sistema Carbazólico**

Segundo Grätzel (2003), os sistemas orgânicos empregados como corantes que possuam ampla faixa de absorção na região do visível (400 nm e 700 nm) são considerados promissores na composição de células solares. Além disso, como já mencionado, outras características devem ser levadas em consideração para o emprego desses compostos em células solares: i) a presença de grupos funcionais que permitam a adsorção na superfície de um semicondutor; ii) o nível de energia do orbital LUMO deve ser compatível com o limite inferior da banda de condução do óxido; iii) o potencial redox deve ser suficiente para que ocorra a regeneração estrutural a partir do par redox eletrolítico.

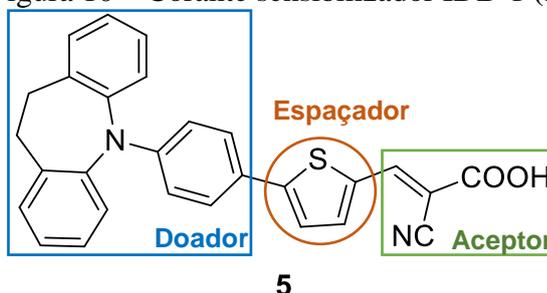
Para Mishra, Fischer e Bäuerle (2009), como uma tentativa de reduzir o custo operacional, algumas abordagens recentes vêm sendo direcionadas para a síntese de corantes orgânicos livres de metais, já que existe a possibilidade de modulação da absorção para uma determinada faixa espectral, através de modificações estruturais específicas. Ooyama e Harima (2009), relataram que muitos desses corantes possuem uma estrutura que segue uma arquitetura doador–espaçador–aceptor, com o objetivo de melhorar as propriedades de transporte de carga.

Em geral, as cumarinas, as indolinas, as trifenilaminas, as tetrahydroquinolinas e os carbazóis têm sido empregados como sistemas doadores de bom desempenho. Por outro lado,

os ácidos carboxílicos, os cianoacrílicos e as rodaminas são cernes frequentemente empregados aos sistemas orgânicos como aceptores eletrônicos. Segundo Babu, Naik e Keremone (2020), os ácidos carboxílicos são fortes grupos retiradores de elétrons por efeito polar; já o grupo carboxila ( $-\text{COOH}$ ) apresenta uma notável capacidade de formar ligações na superfície do  $\text{TiO}_2$ . Por fim, os doadores e aceptores estão interligados por espaçadores como políenos, oligofenilenoquinídeos, tiofenos e seus derivados. Ainda, de acordo com os autores, o tiofeno e seus derivados proporcionam aos corantes orgânicos uma boa estabilidade, alta polarizabilidade e destacada capacidade de transporte de carga.

Wang et al. (2012) relataram a síntese de um corante sensibilizador, de boa eficiência (5,83% de conversão fotovoltaica) denominado IDB-1 (**5**), representado na Figura 10, em que o grupo 10,11-diidrocarbamazepínico é o cerne doador, o tiofeno é o cerne espaçador, e o grupo terminal (ácido cianoacrílico) é o cerne aceptor e denominado de grupo ancorador.

Figura 10 – Corante sensibilizador IDB-1 (**5**).

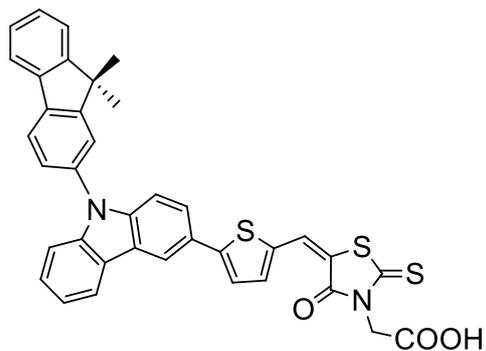


Fonte: Adaptado de WANG et al, 2012, p.41.

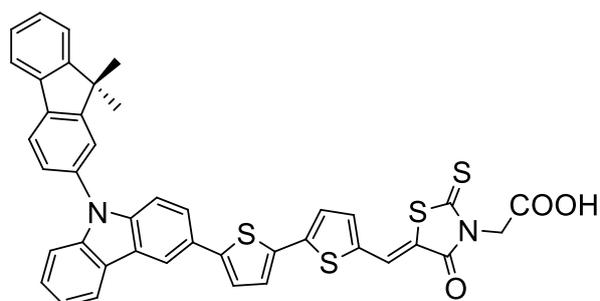
No IDB-1 (**5**), a ligação carbono-nitrogênio (*N*-arilação) do grupo doador foi formada através da reação de acoplamento cruzado de Ullmann, empregando um haleto de arila e complexos de cobre como catalisadores. A ligação carbono-carbono entre o grupo doador e o grupo espaçador foi formada a partir da reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura, empregando um ácido borônico e o complexo  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  como catalisador.

Lu et al. (2017) descreveram que, nos últimos anos, o interesse por estruturas derivadas do cerne carbazólico tem atraído a atenção de vários grupos de pesquisa, em virtude das suas aplicações na área de dispositivos eletrônicos. O interesse nos derivados carbazólicos pode ser explicado devido as suas características estruturais, tais como: estabilidade química e térmica, versatilidade na introdução de grupamentos funcionais, em especial, nas posições 3 e 6, que pode potencializar suas habilidades no transporte de carga e nas propriedades fotofísicas de seus derivados. Ademais, o material de partida, ou seja, o carbazol, apresenta baixo custo comercial, sendo um atrativo para seu emprego em síntese orgânica.

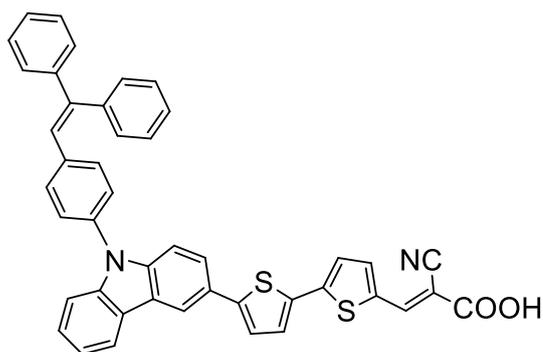




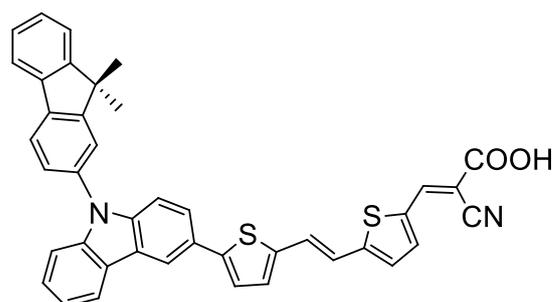
10



11



12

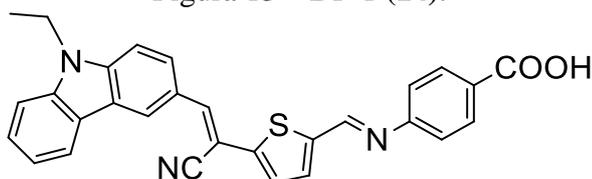


13

Fonte: Adaptado de KIM et al, 2007, p. 1914.

Badu, Naik e Keremone (2020) projetaram um novo corante sensibilizador denominado de DP-1 (**14**), representado na Figura 13, para ser empregado na construção de células de DSSCs. O DP-1 (**14**) apresenta em sua estrutura o *N*-etilcarbazol como grupo doador, o tiofeno como grupo espaçador e um grupo aceptor formado a partir do ácido 4-aminobenzoico. Neste estudo, relataram que a presença do grupo etil no cerne carbazólico reduz o estado de agregação do corante e a recombinação indesejada do eletrólito. Além disso, sugeriram que as pontes de conjugação  $\pi$  são essenciais para a estabilidade do corante.

Figura 13 – DP-1 (**14**).

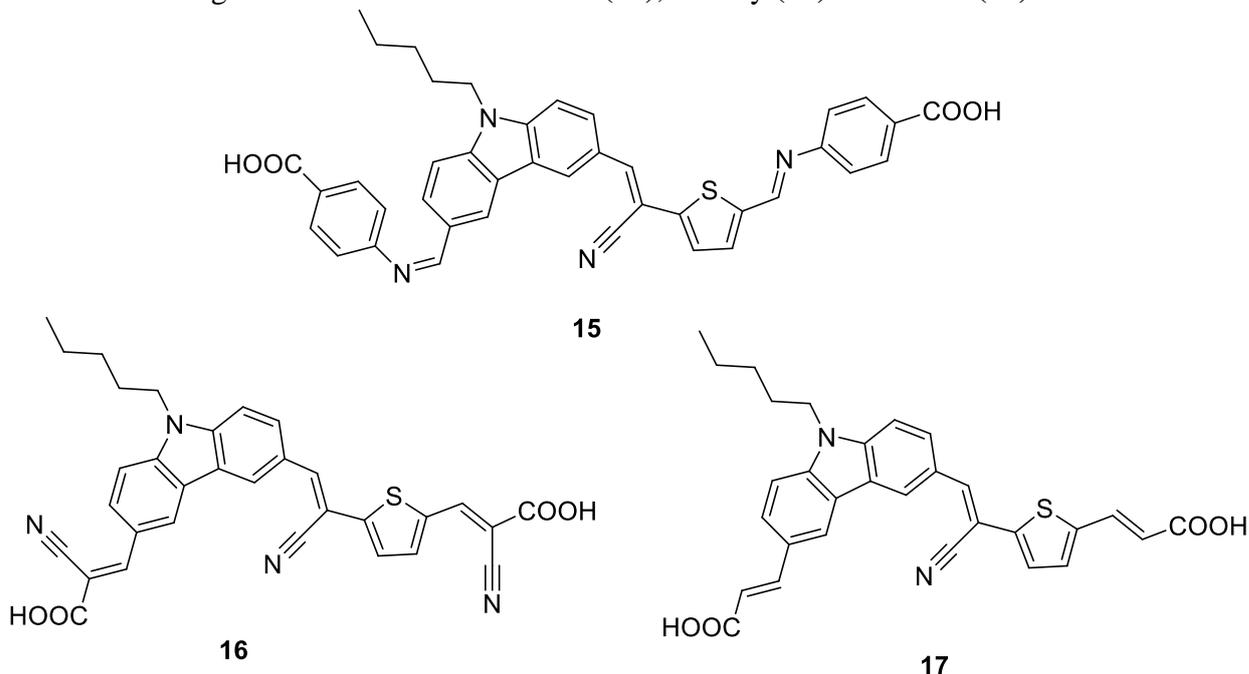


14

Fonte: BADU; NAIK; KEREMONE, 2020, p. 2.

Neshile et al. (2020) planejaram três novos corantes sensibilizadores contendo dois grupos aceptores de elétrons e um grupo doador de elétrons. Em virtude dessas duas unidades aceptoras, a abordagem foi denominada di-ancoragem e esses corantes sensibilizadores foram batizados de Car-Amin (**15**), Car-Cy (**16**) e Car-Mal (**17**). A Figura 14 mostra as estruturas dos corantes.

Figura 14 – Corantes Car-Amin (**15**), Car-Cy (**16**) e Car-Mal (**17**).

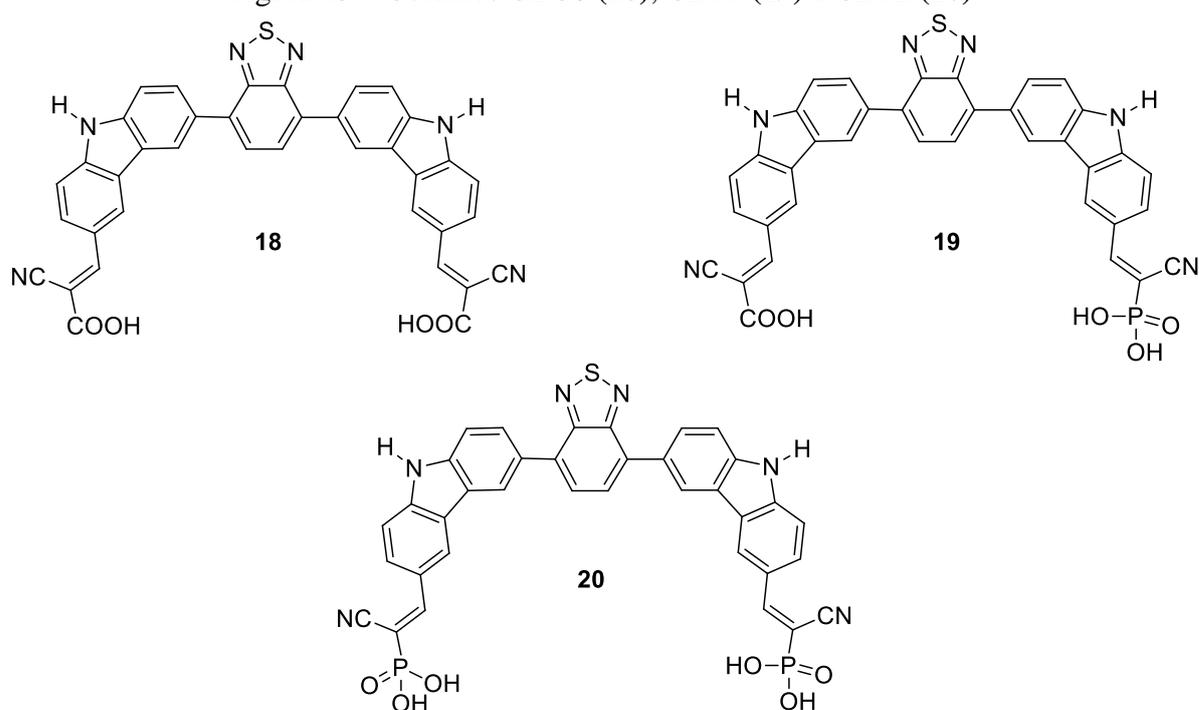


Fonte: NESHILE et al, 2020, p. 2.

Nas estruturas Car-Amin (**15**), Car-Cy (**16**) e Car-Mal (**17**), a unidade doadora é o *N*-pentilcarbazol, a unidade espaçadora é um fragmento conjugado  $\pi$  formado pelos grupos ciano, vinileno e tiofeno e a unidade aceptora, que são derivadas dos ácidos 2-cianoacético (Car-Cy), 4-aminobenzoico (Car-Amin) e o malônico (Car-Mal).

Kusumawati e Pamungkas (2020) construíram, a partir do cerne carbazólico, três novos corantes sensibilizadores hábeis para di-ancoragem denominados de CBC0 (**18**), CBP1 (**19**) e CBP2 (**20**). Na estrutura do CBP0 (**18**), as unidades aceptoras são dois grupos carboxila. A substituição de um grupo carboxila por um grupo fosfônico origina a estrutura do CBP1 (**19**), enquanto a troca dos dois grupos carboxila por dois grupos fosfônico forma a estrutura do CBP2 (**20**). Nas estruturas dos CBP0 (**18**), CBP1 (**19**) e CBP2 (**20**), representadas na Figura 15, o átomo conectado ao cerne carbazólico é o hidrogênio.

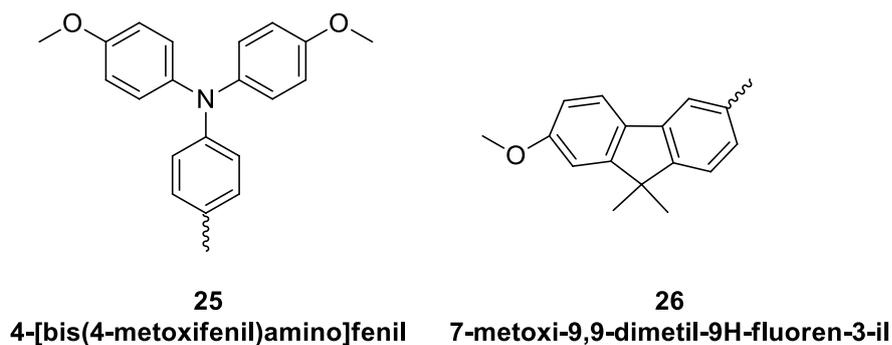
Figura 15 – Corantes CBC0 (18), CBP1 (19) e CBP2 (20).

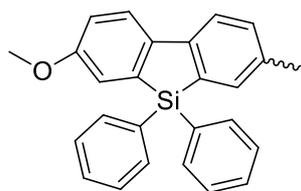


Fonte: KUSUMAWATI ; PAMUNGKAS, 2020, p. 2.

A troca do grupo carboxila pelo grupo fosfônico proposta pelos autores tem o objetivo de investigar o efeito nas propriedades eletrônicas nessas estruturas. Ainda, com a finalidade de melhorar as propriedades eletrônicas do corante CBP1 (19), os autores realizaram a funcionalização do átomo de nitrogênio presente na estrutura do 9*H*-carbazol (1) com dez grupos doadores de elétrons distintos, conforme representado na Figura 16:

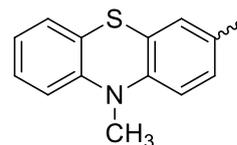
Figura 16 – Grupos utilizados na funcionalização do CBP1 (19).





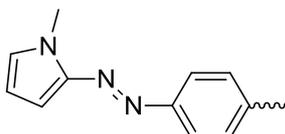
27

7-metoxi-5,5-difenil-5H-dibenzo[b,d]silol-3-il



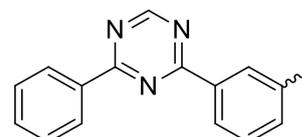
28

10-metil-10H-fenotiazin-3-il



29

4-[(E)-(1-metil-1H-pirrol-2-il)diazenil]fenil



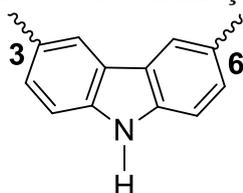
30

3-(4-fenil-1,3,5-triazin-2-il)fenil

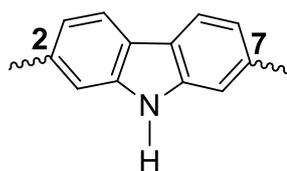
Fonte: Adaptado de KUSUMAWATI; PAMUNGKAS, 2020, p. 3.

Sathian et al. (2016) propuseram a síntese de polímeros sensibilizadores utilizados nas células de DSSCs baseados no cerne carbazólico. Os polímeros derivados foram preparados pela funcionalização nas posições 3,6 (**31**), 2,7 (**32**) e 1,8 (**33**), de acordo com a Figura 17.

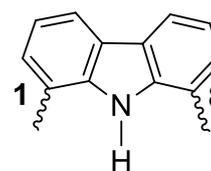
Figura 17 – Funcionalização nas posições *orto* (**31**), *meta* (**32**) e *para* (**33**) no 9H-carbazol.



31



32



33

Fonte: Adaptado de SATHIYAN et al, 2016, p. 245.

Michinobu, Osako e Shigehara (2010) relataram que a substituição nas posições 1 e 8 nos polímeros derivados do cerne carbazólico com um grupo alcino ( $C\equiv C$ ) originou a estrutura de polímero com elevada fluorescência, com um longo comprimento de onda e propriedades eletroquímicas. Entretanto, a funcionalização de alguns polímeros nas posições 1 e 8 criou sistemas orgânicos com grande impedimento estérico e consequentemente, de menor estabilidade, comparando-as aos produtos funcionalizados nas posições 2,7 e 3,6.

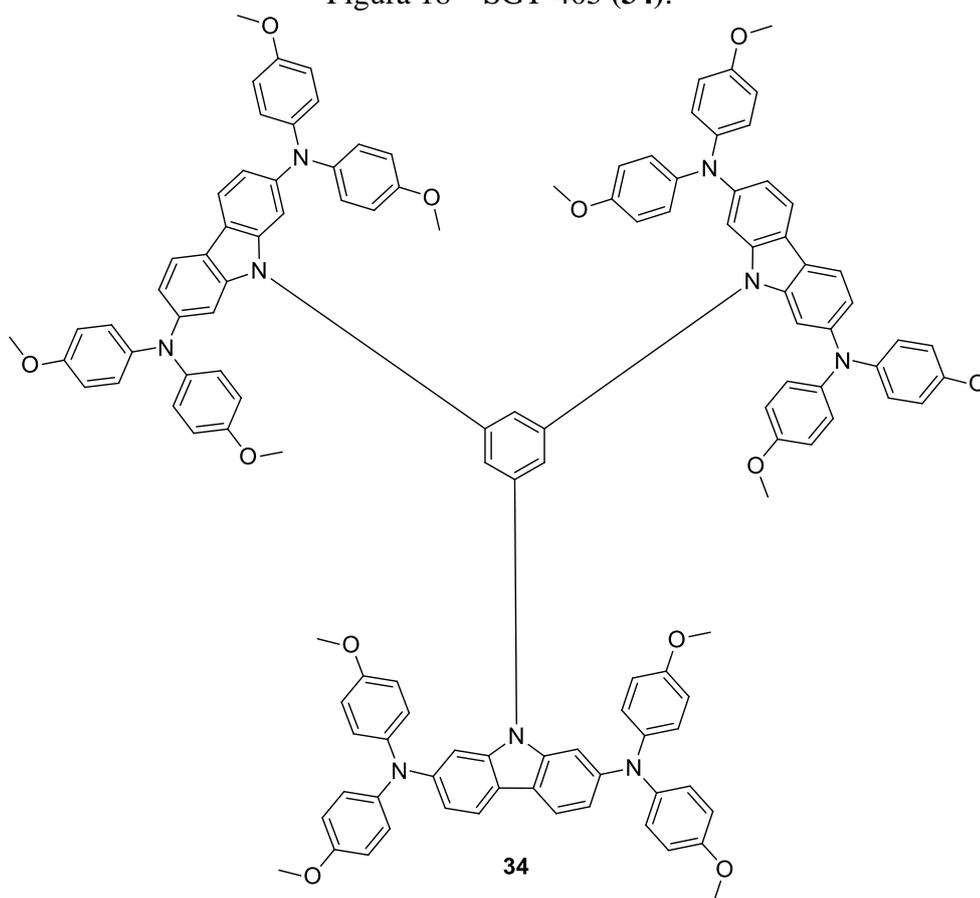
Wang et al. (2010) e Park et al. (2013) descrevem que a substituição nas posições 3,6 e 2,7 nos polímeros derivados do cerne carbazólico favorecem a formação de estruturas conjugadas planares. Contudo, a funcionalização nas posições 3 e 6 ocorre com maior facilidade do que nas posições 2 e 7. O átomo de nitrogênio na estrutura do carbazol ativa as

posições 3 e 6 e, assim, contribui para uma maior densidade eletrônica nas respectivas posições, devido a conjugação da estrutura. Sendo assim, os carbazóis substituídos nas posições 3 e 6 são cernes com maior capacidade doadora de elétrons, pois o átomo de nitrogênio está na posição *para* aos respectivos centros.

O átomo de nitrogênio na estrutura do carbazol também pode ser funcionalizado por uma variedade de grupos, tais como: alquila, alquenila, arila, dentre outros, com o intuito de aumentar a solubilidade e estabilidade do cerne carbazólico. Pode ainda, estar associada a um aumento nas propriedades de transporte de carga, além da modulação do nível do orbital LUMO.

Lu et al. (2017) e Kang et al. (2015) descreveram que as estruturas SGT-405 (**34**), Figura 18, e SGT-411 (**35**), Figura 19, derivados do cerne carbazólico substituído nas posições 2,7, que possuem três cernes carbazólicos conectados por ligações do tipo *N*-fenil exibiram um bom desempenho fotovoltaico quando empregados como sólidos transportadores de buracos (HTM, do inglês *hole transporting material*) para células do tipo PSCs.

Figura 18 – SGT-405 (**34**).



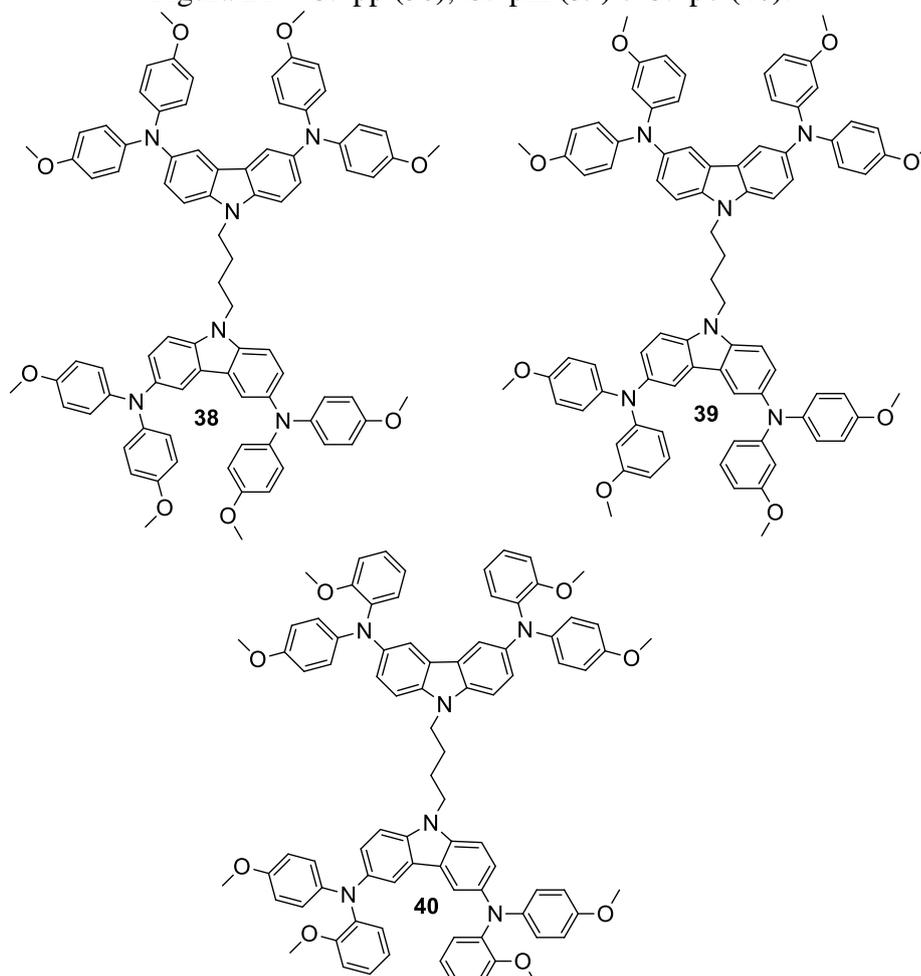
Fonte: LU et al. (2017), p. 5.



O X19 (**37**) possui em sua estrutura uma bifenila ligada ao átomo de nitrogênio (região central), que conecta os dois cerne carbazólicos, substituídos nas posições 3 e 6 pelo grupo (4-metoxifenil)amino. Segundo Naqvi e Patra (2021), a densidade de carga do orbital HOMO na estrutura do X19 (**37**) está distribuída sobre o cerne carbazólico e os grupos (4-metoxifenil)amino; já a densidade de carga do orbital LUMO está distribuída sobre a bifenila.

Gao et al. (2021) relataram que os cerne carbazólicos ramificados são importantes por suas aplicações como HTMs em células do tipo PSCs, além de apresentarem baixo custo e alta eficiência. Ademais, ressaltaram que ligantes que não apresentam conjugação são pouco eficientes na síntese de semicondutores orgânicos e consequentemente, podem dificultar o transporte de carga. Assim, prepararam três HTMs, denominados de GJ-pp (**38**), GJ-pm (**39**) e GJ-po (**40**), que apresentaram em suas estruturas dois núcleos carbazólicos conectados por um grupo butila e quatro ligantes derivados da difenilamina nas posições 3 e 6 dos cerne carbazólicos. As estruturas dos três HTMs são representadas na Figura 21.

Figura 21 – GJ-pp (**38**), GJ-pm (**39**) e GJ-po (**40**).



Fonte: GAO et al, 2021, p. 3.

Com base em algumas propriedades citadas e nos trabalhos supracitados, o cerne carbazólico parece adequado para a exploração de efeitos de substituição e aumento de conjugação visando aplicações como corantes sensibilizadores/transportadores da carga em dispositivos fotovoltaicos.

## 2.4 Reações de Acoplamento Cruzado Catalisadas por Metais de Transição

O emprego de catalisadores é um dos doze princípios da Química Verde (“Green Chemistry”) e é, em várias situações, é o “ponto chave” no avanço de inúmeros processos químicos. Além disso, a catálise é uma área de pesquisa consolidada nos meios acadêmico e industrial e uma comprovação disto é que, entre 2000 e 2010, primeiros anos deste milênio, quatro prêmios Nobel em química foram na área de catálise e três desses trabalhos envolvem complexos de metais de transição.

Em 2001, os químicos Willian S. Kowles (Monsanto Company/EUA), K. Barry Sharpless (The Scripps Research Institute/EUA) e Ryoji Noyori (Nagoya University/Japão) foram laureados com o prêmio Nobel em química por suas contribuições na área de catálise assimétrica empregando complexos de rutênio, molibdênio e titânio com ligantes quirais como catalisadores. Em 2005, os químicos Yves Chauvin (French Institute of Petroleum/França), Robert H. Grubbs (California Institute of Technology /EUA) e Richard R. Schrock (Massachusetts Institute of Technology/EUA) foram laureados com o prêmio Nobel em química em virtude dos seus avanços em metátese de olefinas utilizando complexos de tungstênio, molibdênio e rutênio como catalisadores. Schrock (tungstênio e molibdênio) e Grubbs (rutênio) foram responsáveis pela síntese dos catalisadores; já Chauvin foi determinante para elucidar o mecanismo da metátese. Em 2010, os químicos Richard F. Heck (University of Delaware/EUA), Ei-ichi Negishi (Purdue University/EUA) e Akira Suzuki (Hokkaido University/Japão) foram laureados com o Prêmio Nobel em química em função do desenvolvimento de reações de acoplamento cruzado catalisadas por complexo de paládio.

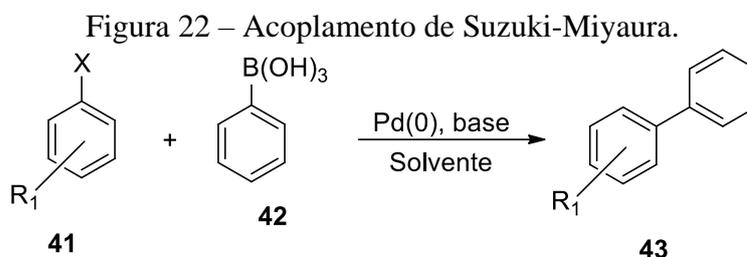
Santos e Lago (2007) descrevem que os trabalhos desenvolvidos por esses químicos causaram uma grande revolução na área de síntese orgânica, tanto no meio acadêmico, com os prêmios Nobel descritos anteriormente, como no meio industrial, nos setores de fragrâncias, fármacos, polímeros, agroquímica, eletrônica etc. A utilização de complexos de metais de

transição como catalisadores proporcionaram rotas sintéticas práticas e muito eficientes para a síntese de compostos orgânicos de alta complexibilidade. As reações de acoplamento cruzado catalisadas por complexos de metais de transição são um método de grande destaque na síntese orgânica contemporânea, pois são, em geral, rotas versáteis para a formação de ligações carbono-carbono, carbono-nitrogênio, etc. Alguns metais de transição (Ni, Cu, Ru, Au e Ir) podem ser utilizados como catalisadores. Entretanto, como já citado anteriormente, os catalisadores que são constituídos por complexos de paládio apresentam melhor rendimento e seletividade.

A seguir estão descritas as principais reações de acoplamento cruzado catalisadas por complexos de paládio, que serão empregadas neste projeto, considerando mecanismos tipicamente homogêneos. Comumente, as condições reacionais envolvem o uso de Pd(AcO)<sub>2</sub> em combinação com ligantes (tais como fosfinas), bases orgânicas [tais como (*n*-Bu)<sub>3</sub>N] e solventes orgânicos.

#### 2.4.1 Acoplamento de Suzuki-Miyaura

O acoplamento de Suzuki-Miyaura envolve a reação entre um haleto de arila (**41**) e um ácido arilborônico (**42**) (ou éster arilborônico) e na presença de uma base orgânica e de quantidades catalíticas de Pd(0), levando a formação de biarilas (**43**), conforme mostra a reação geral, representada na Figura 22.

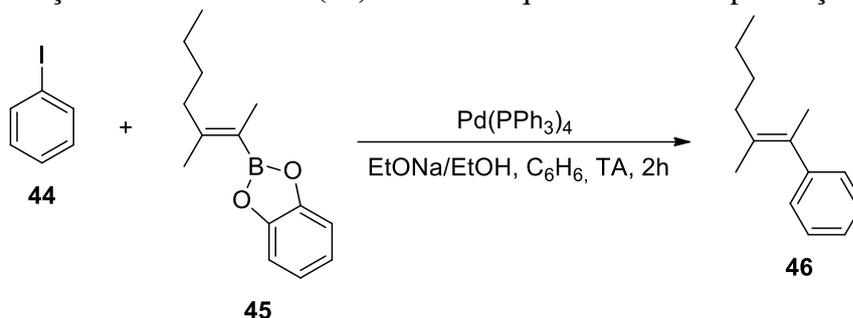


Fonte: O autor, 2021.

De acordo com Seechurn et al. (2012), a utilização de organoboranos nas reações de acoplamento cruzado carbono-carbono era desconhecida até a década de 1970. Em 1975, Heck relatou que os organoboranos eram reagentes adequados para a formação da ligação carbono-carbono quando se empregava quantidades estequiométricas de Pd(0).

Em 1979, os químicos japoneses Akira Suzuki (Hokkaido University/Japão) e Norio Miyaura (Hokkaido University/Japão) propuseram a reação de acoplamento cruzado carbono-carbono empregando iodobenzeno (**44**) e 1-alquenilboranos (**45**), na presença de quantidades catalíticas de Pd(0), conforme representado na Figura 23. Essas reações foram denominadas de acoplamento de Suzuki-Miyaura.

Figura 23 – Reação do iodobenzeno (**44**) com o 1-alquenilborano na presença (**45**) de Pd(0).



Fonte: MIYAURA; SUZUKI, 1979, p.867.

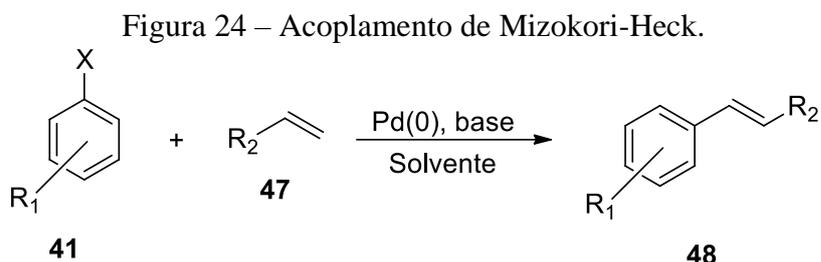
A metodologia empregada no acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura é muito prática e vantajosa, e permite que essas reações sejam realizadas em condições suaves. Além disso, os ácidos borônicos são estruturas estáveis ao ar e à umidade. Em virtude disso, as reações de acoplamento de Suzuki-Miyaura são bastante empregadas no setor industrial.

#### 2.4.2 Acoplamento de Mizokori-Heck

Segundo Seechurn et al. (2012), após a conclusão do seu pós-doutorado, Richard Heck aceitou o convite da Hercules Powder Company para trabalhar com metais de transição. Seu primeiro trabalho foi com compostos que apresentavam em sua estrutura cobalto e grupos carbonila. Entretanto, apesar da grande expectativa que cercava esses compostos, não encontrou aplicações economicamente viáveis para essas estruturas. Influenciado por Pat Henry (seu colega na Hercules Powder Company) e seus estudos sobre a oxidação de Wacker, direcionou suas pesquisas para a compreensão da química dos compostos de arilpaládio.

Classicamente, o acoplamento de Mizokori-Heck envolve a reação entre um haleto de arila (**41**), benzila ou estirila, e um alqueno mono ou dissustituído (**47**), em relativamente altas temperaturas, na presença de uma base orgânica e quantidades catalíticas de Pd(0).

Nessas condições, há a formação de um produto substituído na posição terminal (**48**), conforme mostra a reação geral, representada na Figura 24.

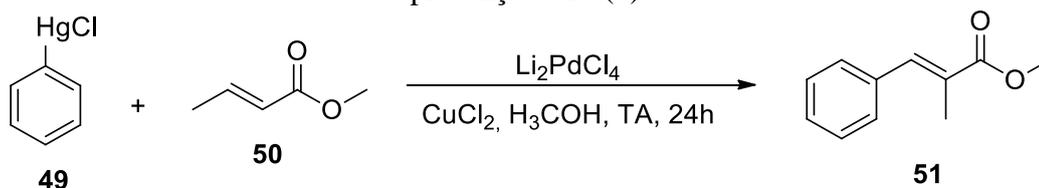


Fonte: O autor, 2021.

Vale ressaltar, que nesse momento, em função das inúmeras tentativas frustradas de sintetizar compostos como dimetilpaládio, dimetilníquel, metilcobalto e trimetilferro, acreditava-se que a ligação metal de transição-carbono era extremamente fraca e facilmente decomposta por clivagem homolítica. Porém, para Heck, não era a ligação metal de transição-carbono que era fraca, mas sim o mecanismo de decomposição que acontecia de maneira diferente. Tanto que, em 1968, buscando entender esse mecanismo, reagiu o acetato de fenilmercúrio (**49**) na presença de tetracloropaladato de lítio [ $\text{Li}_2(\text{PdCl}_4)$ ] em acetonitrila, sob agitação, atmosfera de eteno (etileno) e temperatura de 0 °C e observou que a reação química se processou de maneira imediata.

As observações descritas por Heck sobre esse processo, resultou, ainda em 1968, em sete comunicações no Journal of the American Chemical Society, de sua própria autoria acerca das reações de compostos organomercúrio com alcenos na presença de quantidades catalíticas de  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$ , conforme representada na Figura 25.

Figura 25 – Reação do cloreto de fenilmercúrio (**49**) com o crotonato de metila (**50**) na presença de Pd(0).



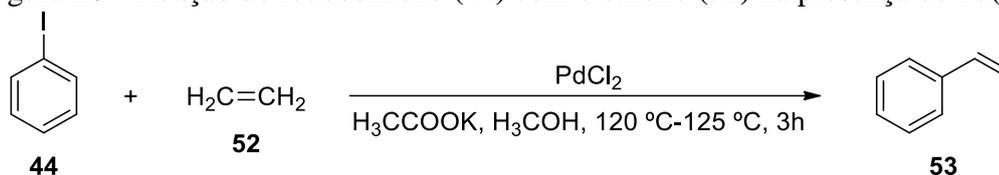
Fonte: HECK, 1968, p. 5521.

Fitton, Jonhson e McKeon (1968) empregaram um substrato de haleto de alquila em substituição ao substrato de mercúrio, que são extremamente tóxicos, na reação com o alceno na presença de quantidades catalíticas de  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ .

Em relatos independentes e quase que simultâneos, Mizoroki, Mori e Ozaki (1971) e Heck e Nolley (1972) divulgaram que as reações de acoplamento cruzado de haletos de arila (**41**), benzila e estirila com olefinas (**52**) na presença de quantidades catalíticas de Pd(II) era um método prático para a formação da ligação carbono-carbono.

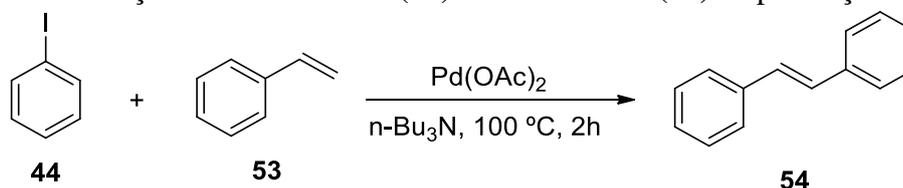
As reações, representadas nas Figuras 26 e 27, respectivamente, foram denominadas de acoplamento cruzado de Mizoroki–Heck.

Figura 26 – Reação do iodobenzeno (**44**) com o etileno (**52**) na presença de Pd(II).



Fonte: MIZOROKI, 1971, p. 581.

Figura 27 – Reação do iodobenzeno (**44**) com o estireno (**53**) na presença de Pd(II).

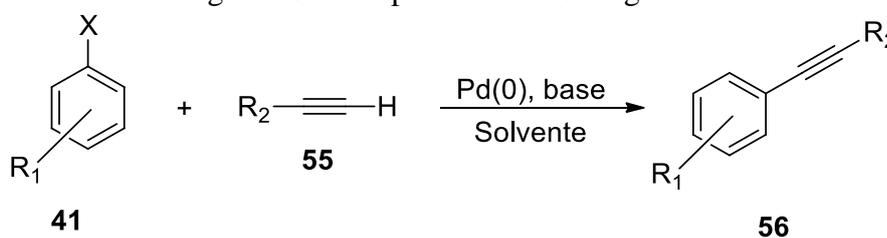


Fonte: HECK; NOLLEY, 1972, p. 2322.

### 2.4.3 Acoplamento de Sonogashira

O acoplamento de Sonogashira envolve a reação entre um haleto de arila (**41**) ou vinila, e um alquino terminal (**55**), na presença de uma base orgânica e de quantidades catalíticas de Pd(0), levando a formação de um produto substituído na posição terminal (**56**), conforme mostra a reação geral, representada na Figura 28.

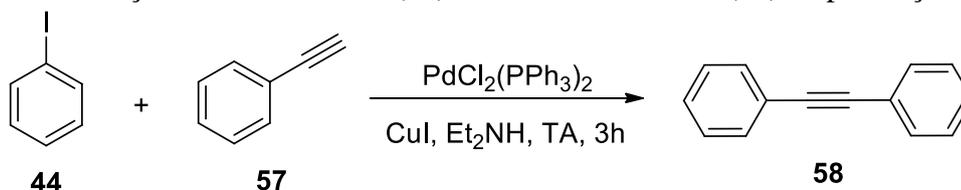
Figura 28 – Acoplamento de Sonogashira.



Fonte: O autor, 2021.

Seechurn et al. (2012) cita que, em 1975, o químico japonês Kenkichi Sonogashira (Osaka University/Japão) propôs uma reação de acoplamento cruzado para formação da ligação carbono-carbono catalisada por Pd(II) empregando compostos acetilênicos com haletos de arila (**41**) ou vinila. Para tornar o meio reacional mais brando e melhorar o rendimento da reação, se utiliza um co-catalisador, que normalmente é o iodeto de cobre (I) - CuI, conforme mostra a Figura 29. É importante ressaltar que o acoplamento de Sonogashira pode ser realizado a temperatura ambiente.

Figura 29 – Reação do iodobenzeno (**44**) com o fenilacetileno (**57**) na presença de Pd(II).

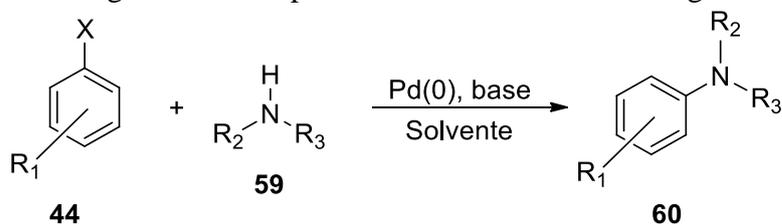


Fonte: SONOGASHIRA, 1975, p .4467.

#### 2.4.4 Acoplamento de Buchwald-Hartwig

O acoplamento de Buchwald-Hartwig envolve a reação entre um haleto de arila (**44**) e uma amina (**59**), alifática ou aromática, na presença de quantidades catalíticas de Pd(0) e uma base forte, levando a formação de um produto com ligação  $\sigma$  carbono-nitrogênio (**60**), conforme mostra a reação geral, representada na Figura 30.

Figura 30 – Acoplamento de Buchwald-Hartwig.

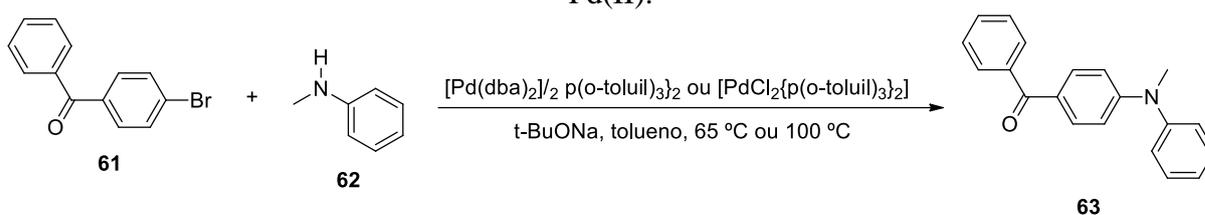


Fonte: O autor, 2021.

Os acoplamentos de Mizokori-Heck, Sonogashira e Suzuki-Miyaura envolvem a formação da ligação carbono-carbono catalisadas por Pd(0). Essas reações revolucionaram a área de síntese orgânica, principalmente, em virtude as suas aplicações na indústria. Contudo, de acordo com Dias, Aguiar e Dimas (2011), os acoplamentos que envolvem a formação da

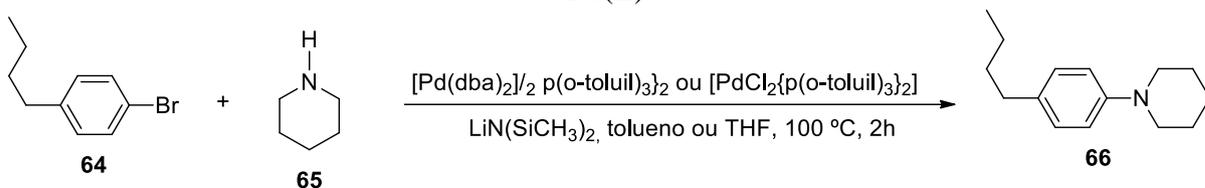
ligação carbono-heteroátomo catalisadas por metais de transição têm também apresentado um papel de destaque na área de síntese orgânica. Em especial, as reações que envolvem a formação da ligação carbono-nitrogênio, que representa um método eficaz e versátil na preparação de compostos nitrogenados. Em 1995, de forma independente, os químicos americanos Stephen L. Buchwald (Massachusetts Institute of Technology/EUA) e John F. Hartwig (California University/EUA) empregaram Pd(0) ou Pd(II) e uma amina simples no acoplamento cruzado carbono-nitrogênio, representadas nas Figuras 31 e 32.

Figura 31 – Reação de um haleto de arila (**61**) e uma amina (**62**) na presença de Pd(0) ou Pd(II).



Fonte: GURAM; RENNELS; BUCKWALD, 1995, p.1349.

Figura 32 – Reação de um haleto de arila (**64**) e uma amina (**65**) na presença de Pd(0) ou Pd(II).



Fonte: LOUIE; HARTTING, 1995, p.3609.

É importante ressaltar que a reação de acoplamento cruzado carbono-nitrogênio já era uma reação conhecida, em função os trabalhos do químico alemão Fritz Ullmann. Entretanto, a metodologia empregada por Ullmann utilizava cobre como metal de transição e exigia condições adversas, principalmente, na purificação dos produtos.

## 2.5 Considerações Mecanísticas: Reações de Acoplamento Cruzado C–C

As reações de acoplamento cruzado que envolvem a formação da ligação carbono-carbono e carbono-nitrogênio catalisadas por paládio podem ser generalizadas pela ligação entre um eletrófilo ( $R_1-X$ ) e um nucleófilo ( $R_2-M$ ). Excetuando-se o acoplamento de Heck-

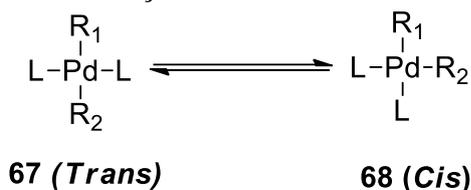
Mizoroki, o mecanismo geral pelo qual as reações de acoplamento cruzado se desenvolvem é descrito por de três etapas consecutivas no ciclo catalítico: adição oxidativa, transmetalção e eliminação reductiva.

De maneira geral, o mecanismo das reações de acoplamento cruzado catalisadas por paládio possui similaridades nas principais etapas do ciclo catalítico. Senra (2012) cita que a adição oxidativa (etapa inicial do ciclo catalítico) consiste na adição de um haleto orgânico (arila ou vinila, representado por  $R_1X$ ) à espécie de Pd(0), que leva à oxidação da espécie metálica e acarreta a síntese de um intermediário organometálico de Pd(II), representado por  $R_1Pd(II)L_2X$ .

Na transmetalção (segunda etapa do ciclo catalítico), o átomo de halogênio é substituído por um grupo  $R_2$  na esfera de coordenação do paládio. Esta metátese de ligações  $\sigma$  permite a formação da estrutura M-X (que é imediatamente eliminado do ciclo catalítico) e do intermediário  $R_1-Pd(II)L_2-R_2$ , que passa por um processo de isomerização de *trans* para *cis* (Figura 33) para que a eliminação reductiva (terceira etapa do ciclo catalítico) possa acontecer.

Nesta última etapa do ciclo catalítico, ocorre da síntese do composto orgânico ( $R_1-R_2$ ) com a ligação C-C ou ligação C-N e a regeneração da espécie no ciclo catalítico.

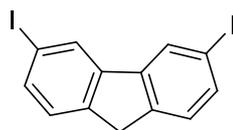
Figura 33 – Isomerização do intermediário  $R_1-Pd(II)L_n-R_2$ .



Fonte: O autor, 2021.

Um fator que interfere na velocidade da reação é o átomo de halogênio empregado como substituinte no 9*H*-carbazol (**1**). A ordem de reatividade para os íons halogênios é descrita por:  $I > Br > Cl$ . O átomo de iodo possui maior raio atômico e menor valor de eletronegatividade em relação aos demais elementos do grupo 17, o que acarreta num menor valor de energia de ligação entre o átomo de iodo e o carbono  $sp^2$  do 9*H*-carbazol (**1**).

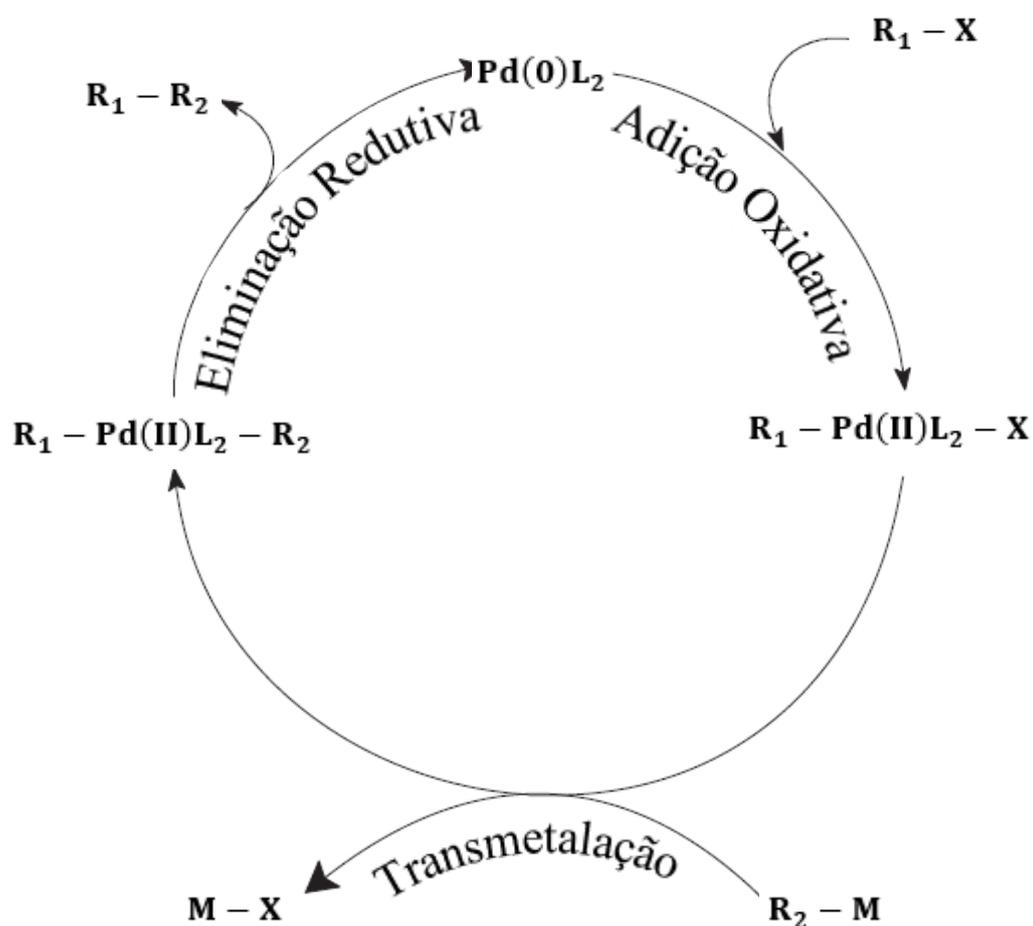
O grupo amino presente na estrutura do carbazol é um grupo doador de densidade eletrônica. Em virtude disso, acredita-se que velocidade da reação seja menor em relação a uma reação com o 3,6-diiodo-9*H*-fluoreno (**69**), representado na Figura 34.

Figura 34 – 3,6-diidodo-9H-fluoreno (**69**).**69**

Fonte: O autor, 2021.

A figura 35 mostra, de uma maneira geral, as etapas para uma reação de acoplamento cruzado catalisada por Pd(0), em condições (semi)homogêneas, na presença de ligantes.

Figura 35 – Ciclo catalítico das reações de acoplamento cruzado catalisadas por Pd(0).



Fonte: Adaptado de TEIXEIRA; BARBOSA; VELOSO, 2007, p.1704.

A síntese do intermediário organometálico de Pd(II), representado por  $R_1Pd(II)L_2X$  (Figura 34), que apresenta a ligação Pd(II)-X pode ser descrita pela teoria de ácidos e bases duros e moles (HSAB, do inglês, “*hard and soft acids and bases*”) de Pearson.

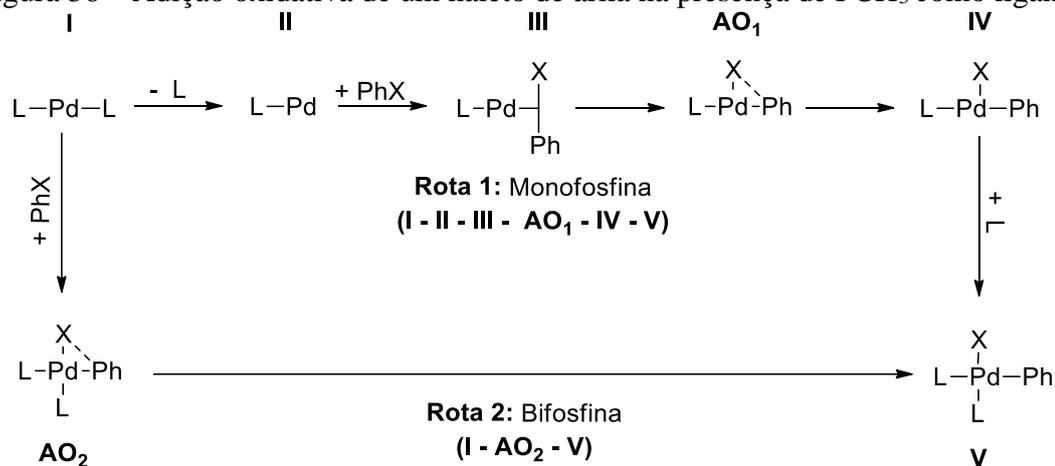
Pearson (1987) descreve que espécies duras, tanto ácidos como bases, tende a ser espécies pequenas e pouco polarizáveis; espécies macias, tanto ácidos como bases, são

espécies grandes e bastante polarizáveis. O princípio HSAB (princípio de Pearson) permite prever a estabilidade dos complexos formados entre os ácidos e bases. Os ácidos duros formam complexos mais estáveis com bases duras, enquanto ácidos moles mostram uma preferência por bases moles.

O cátion Pd(II) possui raio iônico caracterizado como grande; sendo assim, é classificado como um ácido mole (ou macio). O ânion iodeto possui raio iônico também caracterizado como grande; sendo assim é classificado como uma base mole (ou macia). Portanto, como os íons Pd(II) e iodeto são classificados como moles (ou macios) supõe-se a formação do intermediário descrito no Figura 34.

Lam, Marder e Lin (2007) mostram que a etapa de adição oxidativa de haletos de arila a complexos de Pd(0) pode ser uma etapa crítica nas reações de acoplamento cruzado descritas no anteriormente. Por exemplo, a natureza do átomo de halogênio é determinante para a ocorrência destas reações em velocidades razoáveis. Os autores, com auxílio de cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês “*Density Functional Theory*”), buscaram compreender a influência dos haletos de arila (Ph–Cl, Ph–Br e Ph–I) na etapa de adição oxidativa empregando o composto trimetilfosfina (PCH<sub>3</sub>) como ligante (“L”), conforme mostra a Figura 36.

Figura 36 – Adição oxidativa de um haleto de arila na presença de PCH<sub>3</sub> como ligante.

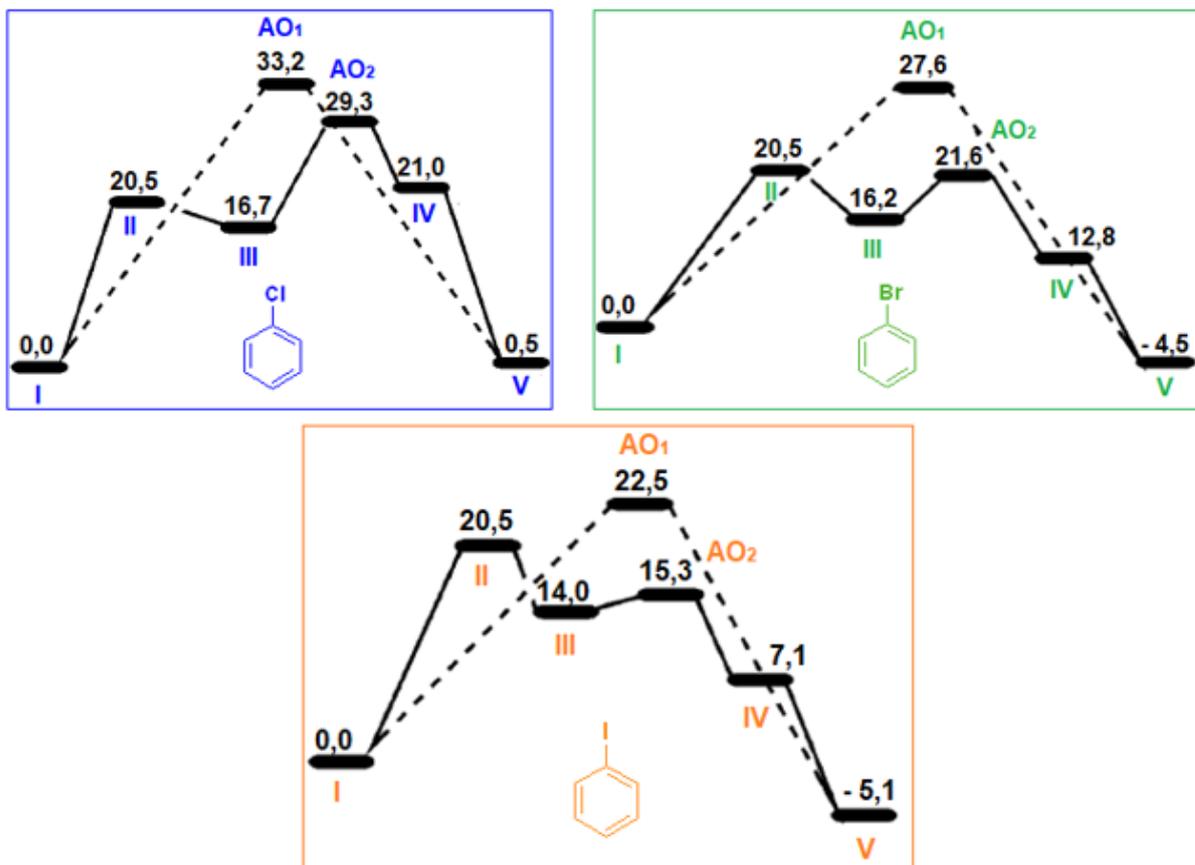


Fonte: Adaptado de LAM; MARDER; LIN, 2007, p. 759.

A partir da Figura 37 é possível analisar que os diferentes valores de energia (kcal.mol<sup>-1</sup>) envolvidos na etapa de adição oxidativa (“AO”) entre III e AO<sub>1</sub> (“Rota 1”, empregando monofosfina) e entre I e AO<sub>2</sub> (“Rota 2”, empregando bifosfina) estão diretamente relacionados às forças da ligação C–X nos haletos de arilas empregados. A força de ligação C–Cl é mais forte no Ph–Cl, acarretando barreiras energéticas mais altas. Por outro lado, a

força de ligação C–I é mais fraca no Ph–I, acarretando barreiras energéticas mais baixas e tornando a espécie mais reativa. Portanto, os dados supracitados justificam a escolha do 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) como substrato halogenado nas reações de acoplamento cruzado descritas neste trabalho.

Figura 37 – Energia para adição oxidativa dos haletos de arila (Ph–Cl, Ph–Br e Ph–I) em ambas as rotas.



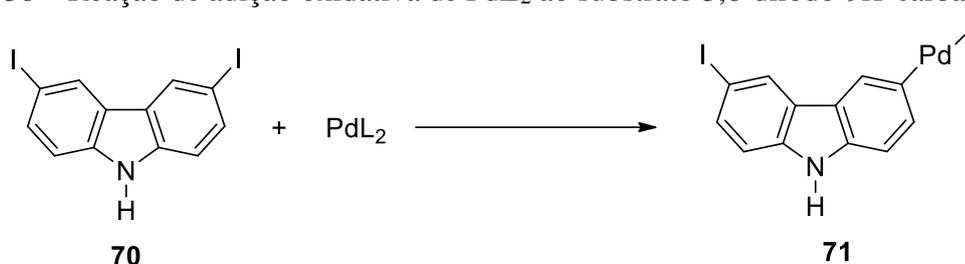
Fonte: Adaptado de LAM; MARDER; LIN, 2007, p. 760.

Neste trabalho, as reações de acoplamento de Suzuki-Miyaura na presença de ligantes serão tratadas com maior detalhamento em relação as demais reações de acoplamento cruzado descritas anteriormente. Miyaura e Suzuki (1979) e Senra (2012) relatam que as condições reacionais destas reações são muito simples, o que torna seu estudo bastante propagado em diversos grupos de pesquisa em escala mundial. Ainda, de acordo com os autores, o mecanismo descrito para o acoplamento de Suzuki-Miyaura apresenta as três etapas mencionadas neste subitem: adição oxidativa, transmetalção e eliminação redutiva.

## 2.6 Considerações Mecanísticas: Reações de Suzuki-Miyaura com 9H-carbazol (1)

Na etapa de adição oxidativa, espécies de Pd(0) coordenativamente insaturadas ( $\text{PdL}_2$ ), ligam-se ao substrato 3,6-diiodo-9H-carbazol (**70**), havendo a inserção do metal na ligação carbono-iodo, originando um intermediário coordenativamente insaturado (**71**), conforme mostra a Figura 38.

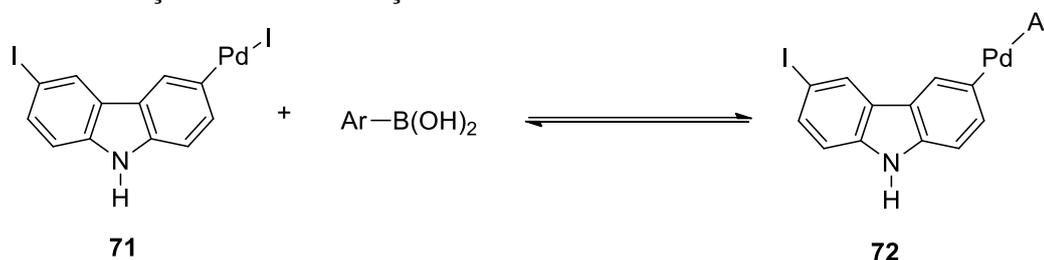
Figura 38 – Reação de adição oxidativa de  $\text{PdL}_2$  ao substrato 3,6-diiodo-9H-carbazol (**70**).



Fonte: O autor, 2021.

Na etapa de transmetalção, o intermediário coordenativamente insaturado (**71**) formado na etapa de adição oxidativa, reage com o ácido arilborônico em meio básico, conforme representado na Figura 39.

Figura 39 – Reação de transmetalção do intermediário coordenativamente insaturado (**71**).

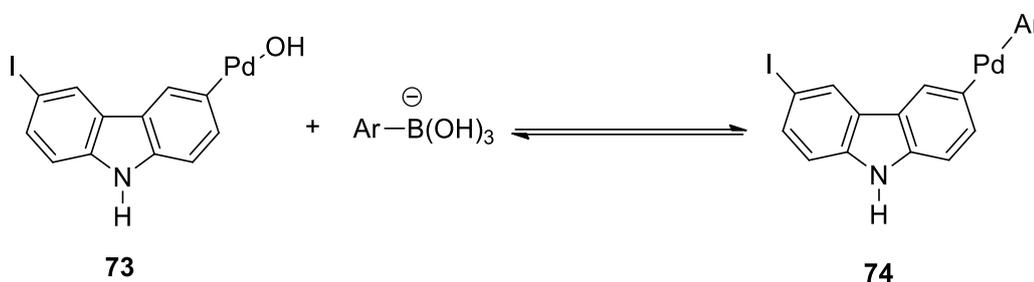


Fonte: O autor, 2021.

É importante destacar que o excesso de base permite a coordenação do complexo de Pd(II) por íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ )  $\text{meOH}^-$  diante a saída do íon iodeto ( $\text{I}^-$ ) da esfera de coordenação do Pd(II), acarretando a formação de um sal. Esta troca de ligantes na esfera de coordenação do Pd(II) é uma reação prévia à transmetalção, a qual proporciona a ativação do intermediário formado na adição oxidativa, que pode reagir com o ácido arilborônico já ativado pelo meio básico.

Hall (2005) destaca que essas condições são essenciais para provocar a metátese das ligações covalentes “Pd–OH” e “Ar–B”, que dão origem ao intermediário (coordenativamente insaturado) que contém a ligação “Pd–Ar”, conforme mostra a Figura 40.

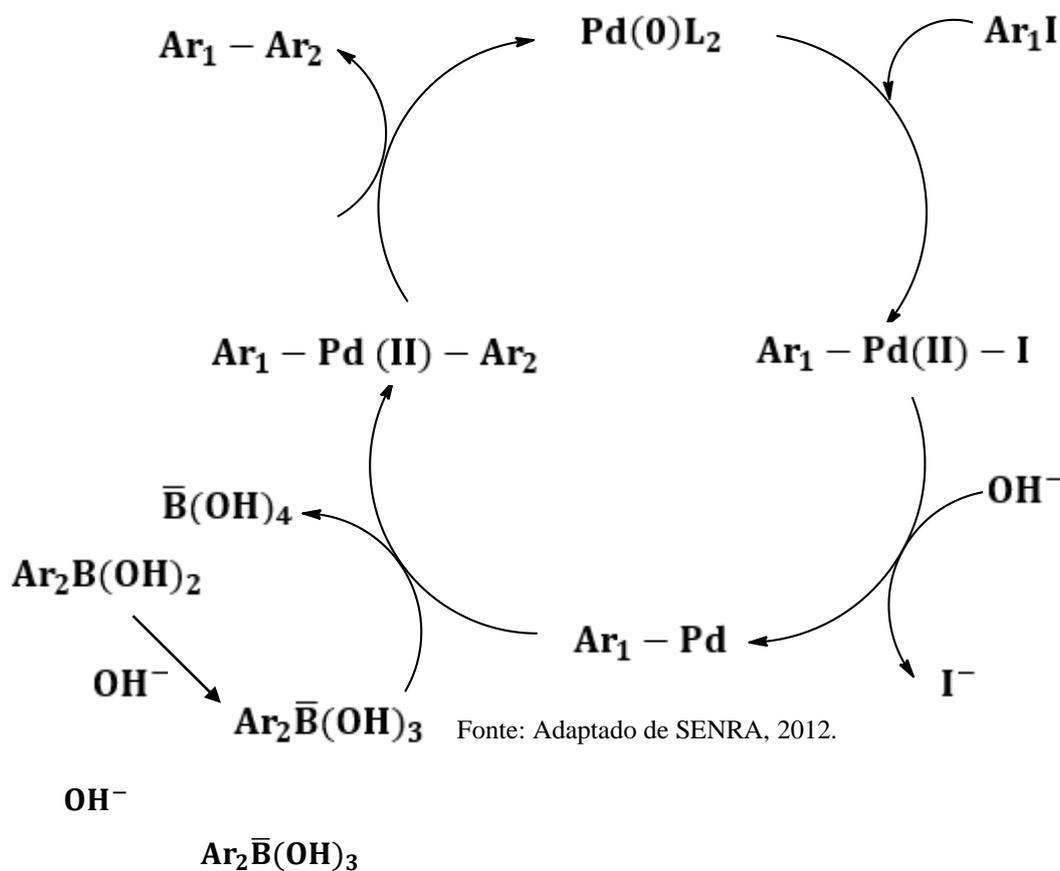
Figura 40 – Transmetalção do intermediário coordenativamente insaturado (**73**) em excesso de base.



Fonte: O autor, 2021.

A formação da ligação Pd-OH é a força motriz para que a etapa de transmetalção aconteça no ciclo catalítico. A transmetalção pode ser explicada pela ótica da teoria HSAB de Pearson. O intermediário da adição oxidativa contém na sua estrutura o íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ )  $\text{OH}^-$  que, segundo a teoria HSAB de Pearson, é classificado como uma base dura. O íon Pd(II), segundo a teoria HSAB de Pearson é classificado como um ácido macio.

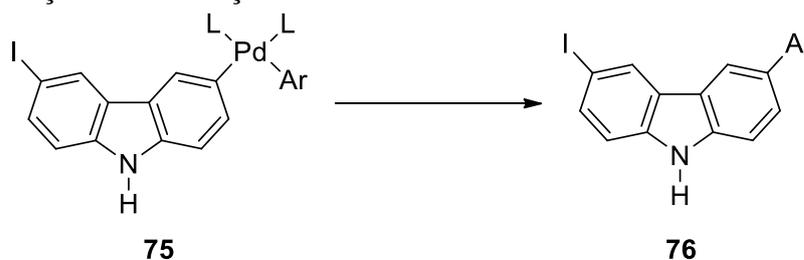
Figura 41 – Ciclo catalítico da reação de Suzuki-Miyaura evidenciando a formação do intermediário ArPdOH.



Foi descrito no item 2.5 que os ácidos duros apresentam afinidade pelas bases duras; já os ácidos macios possuem afinidade pelas bases macias. A ligação entre o íon Pd(II), um ácido macio e o íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ )  $\text{OH}^-$ , uma base dura, na estrutura do intermediário da adição oxidativa possui baixa energia de ligação. Admite-se, à luz da teoria HSAB de Pearson, que a etapa de transmetalização é um processo espontâneo. Portanto, o sítio de Pd(II) irá se ligar a uma espécie mais macia, formando a espécie  $\text{Ar}_2\text{Pd(II)Ar}_1$  e o íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ )  $\text{OH}^-$  irá se ligar a uma espécie mais dura,  $[\text{Ar}_2\text{B(OH)}_3]$ , conforme representado anteriormente na Figura 41. Após a etapa de transmetalização, verifica-se o processo de isomerização do intermediário coordenativamente insaturado obtido nesta etapa do ciclo catalítico.

Miyaura e Suzuki (1995) relatam que a isomerização é processo essencial para o início da última etapa do ciclo catalítico, ou seja, a eliminação redutiva. Ainda, segundo os autores, na reação de eliminação redutiva, o íon Pd (II) recebe um par eletrônico, que permite a sua volta ao estado de oxidação zero  $[\text{Pd}(0)]$ . O produto da reação de Suzuki-Miyaura (biarilado), que contém a ligação carbono-carbono, é formado nesta etapa do ciclo catalítico, conforme representado na Figura 42.

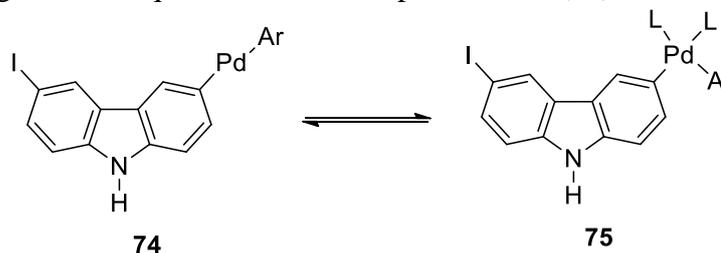
Figura 42 – Reação de eliminação redutiva do intermediário tetracoordenado ( $\text{PdL}_4$ ) (**75**).



Fonte: O autor, 2021.

É essencial destacar que no ciclo catalítico coexistem espécies com menor número de coordenação (p.e,  $\text{PdL}_2$ ) em equilíbrio com espécies com maior número de coordenação (p.e,  $\text{PdL}_4$ ), como mostra a Figura 43.

Figura 43 – Equilíbrio entre as espécies  $\text{PdL}_2$  (**74**) e  $\text{PdL}_4$  (**75**).



Fonte: O autor, 2021.

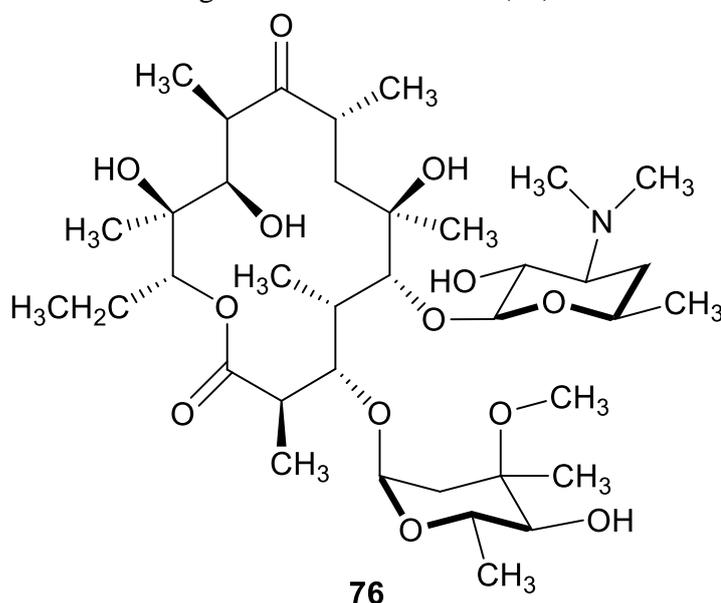
O processo de isomerização está diretamente relacionado com as espécies com maior número de coordenação, ou seja, PdL<sub>4</sub> (**75**). Admite-se que, no equilíbrio, exista um enriquecimento da espécie tetracoordenada que proporciona a isomerização do intermediário e favorece a etapa de eliminação redutiva.

Embora, as reações de Suzuki-Miyaura tenham sido realizadas na presença de PdNPs estabilizadas por PEG-300, assume-se um mecanismo tipicamente (semi)homogêneo, para fins de simplificação. Santos (2018), destaca que o PEG-300, além de estabilizar as PdNPs, é capaz de controlar as distribuições de tamanho e forma das PdNPs, que é fundamental na determinação de suas propriedades catalíticas.

## 2.7 Síntese Orgânica Ambientalmente Sustentável

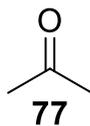
Segundo Prado (2003), a química, enquanto ciência, é responsável, na atualidade, por diversos processos indispensáveis para os seres humanos. Está presente na criação de alimentos, cosméticos, medicamentos, combustíveis e outros tantos processos do nosso cotidiano; não só na construção de moléculas complexas, como por exemplo, a eritromicina (**76**), representada na Figura 44, mas também presente na construção de moléculas simples, como a acetona (**77**), representada na Figura 45.

Figura 44 – Eritromicina (**76**).



Fonte: O autor, 2021.

Figura 45 – Acetona (77).



Fonte: O autor, 2021.

Entretanto, em muitos processos de síntese uma miríade de caminhos reacionais adversos pode ser observada, como por exemplo, a produção de resíduos (subprodutos) que podem acarretar a contaminação do meio ambiente e dos seres vivos. Sanseverino (2000) indicou que a preocupação com o caráter sustentável dos processos químicos teve origem no final dos anos 60 e cresceu bastante na década de 1970, devido ao grande consumo de petróleo e seus derivados pelos países desenvolvidos.

Por conta disso, nesses países, foram formados movimentos com o intuito de discutir questões ambientais, com atenção direcionada aos altos níveis de concentração de gás carbônico na atmosfera, as alterações climáticas e como os fatores associados a degradação do meio ambiente poderiam impactar a humanidade como um todo ambientais, com atenção direcionada aos altos níveis de concentração de gás carbônico na atmosfera, as alterações climáticas e a degradação do meio ambiente poderiam causar a humanidade como um todo.

Moradillo e Oki (2009) descrevem que essas preocupações foram expostas, em 1972, pelo Clube de Roma, através da publicação do relatório “Os Limites de Crescimento” (do inglês, *"The Limits to Growth"*). Vale destacar, que o Clube de Roma foi fundado pelo ilustre filantropo e industrial Aurelio Peccei e pelo notável químico escocês Alexandre King, que reuniu intelectuais da década de 70 com o intuito de debater questões relacionadas ao meio ambiente e o desenvolvimento sustentável. Em 1976, em Paris, a Europa vivenciou a criação do movimento Tecnologia e Produção Sem Resíduos (do inglês, *"Non-Waste Technology and Production"*), que buscava a implementação de processos sem resíduos.

Farias e Fávoro (2011) retratam que, somente a partir da década de 90, houve uma aceitação sobre a necessidade de prevenção da poluição ao meio ambiente. Através de iniciativas de setores industriais e governamentais foi possível estabelecer o conceito de Química Verde. Tanto que, em 1990, foi elaborada a Lei de Prevenção à Poluição, nos EUA, com o objetivo de prevenir a poluição do meio ambiente por meio da diminuição da produção de poluentes através de alterações econômicas na produção, operação e utilização da matéria-prima.

Lenardão et al. (2003) descreveram que a química verde tem seu início em 1991, nos EUA, através do programa “Rotas Sintéticas Alternativas para a Prevenção de Poluição”,

criado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, do inglês, “*United States Environmental Protection Agency*”), com a finalidade de subsidiar projetos de pesquisa que incorporasse metodologias de prevenção de resíduos em rotas sintéticas. Em 1995, a US EPA criou o prêmio “Presidential Green Chemistry Challenge”, com o intuito de laurear projetos de pesquisa que contribuíssem com novas metodologias para a redução de resíduos em todas as etapas de produção, diretamente na fonte.

A US EPA, atualmente, denomina o prêmio como “Green Chemistry Challenge” e escolhe, anualmente, trabalhos dentro do ramo da química verde para serem premiados, que são divididos em cinco categorias: (1) Vias Sintéticas Mais Ecológicas (do inglês, “*Greener Synthetic Pathways*”), (2) Condições Reacionais Mais Ecológicas (do inglês, “*Greener Reaction Conditions*”), (3) O Design de Produtos Químicos Mais Ecológico (do inglês, “*The Design of Greener Chemicals*”), (4) Pequenos Negócios (do inglês, “*Small Business*”), (5) Acadêmico (do inglês, “*Academic*”) e (6) Benefício Ambiental Específico (do inglês, “*Specific Environmental Benefit*”) (US EPA, 2020).

Em junho de 1992, no Brasil, foi realizada na cidade do Rio de Janeiro, pelas Nações Unidas (UN, do inglês, “*United Nations*”), a Eco-92 (Rio-92 ou Cúpula do Tempo). Essa Conferência contou mais de 100 chefes de Estado para discutir abertamente o impacto da evolução socioeconômica sobre o meio ambiente e a utilização sustentável dos recursos naturais.

A Eco-92 aconteceu 20 anos depois da Conferência das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento e Meio Ambiente Humano, realizada em Estocolmo, na Suécia. A Conferência de Estocolmo, como ficou conhecida, foi um marco histórico, que reuniu 113 países para debater problemas ambientais, promover ações para proteger os recursos naturais e reconhecer o conceito de desenvolvimento sustentável. É a partir dessa Conferência que se inicia a preocupação com o meio ambiente e com o desenvolvimento ambientalmente sustentável.

Ainda, de acordo com Lenardão et al. (2003), em 1993, cerca de trinta universidades italianas promoveram o Consórcio Universitário Química para o Ambiente (INCA, do inglês “*Interuniversity Consortium, Chemistry for the Environment*”) com a finalidade de conectar grupos de pesquisa cujas atividades fossem voltadas para o meio ambiente, com essência na química verde. Em 1997, nos EUA, foi fundado o Instituto de Química Verde (GCI, do inglês “*Green Chemistry Institute*”).

O GCI foi criado através de uma parceria entre governo, universidades e indústrias químicas dos Estados Unidos com o objetivo de impulsionar e implementar práticas sustentáveis em toda sociedade e empresas químicas globais. Em 1999, devido ao crescimento do número de publicações na área de química verde, a Sociedade Real de Química Britânica (RSC, do inglês “*UK Royal Society of Chemistry*”) lançou o periódico “Green Chemistry”, voltado para trabalhos que descrevem os aspectos da química sustentável, ou seja, o emprego de tecnologias limpas em processos químicos.

Lenardão et al. (2003) destacam que, em janeiro de 2001, o GCI, foi integrado a Sociedade Americana de Química (ACS, do inglês “*American Chemical Society*”), com a finalidade de abordar questões globais que relacionassem a química e o meio ambiente. É importante destacar que o GCI é uma instituição sem fins lucrativos. Também em 2001, em junho, nos EUA, a União internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês, “*International Union of Pure and Applied Chemistry*”), a ACS e o GCI organizaram a XIV Conferência de Química Aplicada às Necessidades de Mundo (CHEMRAWN, do inglês “*Chemical Research Applied To World Needs*”) e o tema proposto foi “A Procura por Processos e Produtos Benignos ao Meio Ambiente” (do inglês, “*Toward Environmentally Benign Products and Processes*”).

Essa Conferência estabeleceu recomendações, metas e objetivos para implantação da química verde. Ressalta ainda, que pesquisa, educação, disseminação de informações, reconhecimento e a concessão de prêmios são áreas essenciais para o desenvolvimento e implementação da química verde. Além disso, a CHEMRAWN XIV destacou ações promovidas por Japão, Itália, Reino Unido, China, Austrália, Índia e EUA voltadas para a área da química sustentável. Também em 2001, em setembro, a IUPAC realizou, em Veneza, sua Primeira Conferência Internacional em Química Verde.

Prado (2003) relata que a química verde é meramente um conjunto de princípios com o intuito de prevenir danos causados ao meio ambiente pela poluição descontrolada. Contudo, a prevenção não depende somente desses princípios, mas também de aspectos sociais, científicos e econômicos. Sem a integração dessas áreas, a adoção da química verde será comprometida não só em escala industrial, mas também nos currículos de instituições de ensino e na prática científica, em grupos de pesquisa.

Nesse contexto, de acordo com Machado (2012), existem doze princípios que norteiam a implantação da química verde (QV). Esses princípios foram inseridos pelos químicos americanos Paul Thomas Anastas e John Charles Warner, em 1998, no artigo

“Química Verde – Teoria e Prática” (do inglês, “*Green Chemistry – Theory and Practice*”), que foi publicado na Oxford University Press (do inglês, OUP) e têm sido utilizados para guiar os químicos na busca por metodologias mais limpas, que procurem prevenir e reduzir os impactos causados no meio ambiente e na saúde dos seres vivos.

Ainda, de acordo com Lenardão et al. (2003) e Machado (2012), os doze princípios da química verde que devem ser almeçados pelas indústrias, instituições de ensino e grupos de pesquisa são: (1) busca pela prevenção; (2) busca pela economia de átomos; (3) introdução de rotas sintéticas com substâncias menos tóxicas; (4) desenvolvimento de compostos mais seguros; (5) redução de solventes e auxiliares; (6) busca pela eficiência energética; (7) emprego de compostos recicláveis; (8) evitar a formação de derivados; (9) uso da catálise; (10) preparação de substâncias que degradem; (11) diagnóstico em tempo real para a prevenção da poluição; (12) utilização da química segura para a prevenção de acidentes.

Um catalisador, segundo Bernardo-Gusmão, Pergher, Santos (2017, p.650), “*é uma substância química que, adicionada em pequenas quantidades, acelera uma reação química sem por ela ser intrinsecamente consumido*”. Ainda, de acordo com os autores, o emprego da catálise é fundamental nos processos químicos industriais, já que mais de 80% dos produtos obtidos industrialmente, possuem ao menos, uma etapa de sua síntese realizada pela presença de um catalisador. Ademais, citam que o mercado de catalisadores foi responsável por captar 25 bilhões de dólares em 2014 e apresenta uma perspectiva de crescimento anual de 4%, até 2024.

Como mencionado no item 2.4, o emprego de catalisadores, em várias situações, é o “ponto central” no avanço de diversos processos químicos. A catálise é uma área muito consolidada na indústria, na academia e em vários grupos de pesquisa ao redor do mundo, tanto que, entre 2000 e 2010, quatro trabalhos em catálise foram laureados com o Nobel em química e três desses trabalhos envolvem complexos de metais de transição.

Sahania, Yeb e Liu (2020) destacam que a catálise envolvendo complexos de metais de transição é responsável por desenvolver reações eficazes na funcionalização de olefinas, alcinos e anéis benzênicos de forma hábil e com baixo custo.

Harraz et al. (2012) apontam que nanopartículas de metais de transição são muito empregadas nas áreas de catálise, fotoquímica, eletrônica, óptica e magnetismo em função das suas propriedades físicas e químicas. Os autores ressaltam que as nanopartículas de paládio são um grupo particular de catalisadores semi-heterogêneos, muito utilizados e eficientes em inúmeras reações orgânicas, em virtude da alta proporção entre sua superfície e seu volume.

Contudo, reforçam que a presença de átomos na superfície ativa do sistema proporciona a agregação de nanopartículas de paládio (ou “paládio negro”), que provoca a redução da seletividade e da atividade catalítica dessas espécies.

Por isso, para o emprego das nanopartículas de paládio é essencial garantir sua estabilização. Uma das maneiras de estabilizar as nanopartículas é através da utilização de suportes. Inclusive, Harraz et al. (2012, p. 184), destacam que “*silica mesoporosa, surfactantes, dendrímeros, líquidos iônicos, copolímero em bloco e polivinilpiridina*” são alguns dos compostos aplicados como suporte para a estabilização das nanopartículas de paládio. Já Wu et al. (2009) construíram fibras de colágeno enxertadas com polifenol para serem empregadas com a mesma finalidade; e Sangeetha et al. (2009) e Domínguez-Domínguez (2008) fizeram uso de compostos inorgânicos (hidrotalcitas, MgO, zeólitas,  $\alpha$  e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

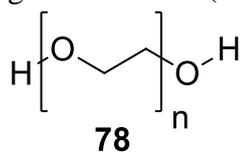
Contudo, Harraz et al. (2012) ressaltam que muitos dos suportes descritos apresentam alta complexidade ou alto custo. Ainda, que alguns não são ambientalmente sustentáveis e possuem baixa seletividade e reciclabilidade. Porém, realçam a importância do desenvolvimento de sistemas catalíticos que empreguem as nanopartículas de paládio em suporte (ou dispersos em um meio líquido apropriado), desde que esses sistemas sejam ativos, seletivos, estáveis, recicláveis e inofensivos aos seres vivos e ao meio ambiente.

Silvestre-Albero (2002) citam que a escolha do suporte adequado é fundamental no emprego das nanopartículas de paládio, já que a interação com a fase ativa do sistema desempenha papel essencial durante a catálise.

Nesse contexto, Luo, Zhang e Wang (2005) descrevem que o polietilenoglicol (**78**), representado na Figura 46, conhecido através da sigla PEG, é um sistema promissor no processo de estabilização das nanopartículas de paládio. Os sistemas de PEG são capazes de impedir a precipitação de partículas metálicas presentes no meio (“paládio negro”) devido as suas características estruturais estabilizadoras.

Além disso, Ma et al. (2008) e Silva et al. (2010) relatam que o PEG-300 é um solvente verde, não inflamável, de baixo custo e seguro, tanto que seu uso foi autorizado na indústria de alimentos. Ainda, Ma et al. (2008) destacam que suas propriedades podem ser modificadas manuseando apenas sua massa molar. Portanto, essas propriedades tornam o PEG-300 candidato ideal para a dispersão das nanopartículas de paládio e, conseqüentemente, sua aplicação em sistemas catalíticos.

Figura 46 – PEG (78).



Fonte: O autor, 2021.

Colacino et al. (2012) reforçam que as reações de acoplamento cruzado, mostradas no item 2.4, empregam o sistema catalítico (Pd/PEG-400), que pode ser reciclado e reutilizado, sem que a atividade do sistema catalítico seja reduzida. Ainda, descrevem que a presença do ligante ligado ao PEG torna o meio reacional bastante estável, o que permite a síntese das nanopartículas de paládio.

De acordo com Vu e Mark (2004), os sistemas catalíticos baseados na estrutura metal-polímero apresentam diversas vantagens em relação aos sistemas catalíticos tradicionais, pois permitem a estabilização mais eficiente das nanopartículas e o controle do tamanho e da forma das partículas (que pode ser feito através da troca do polímero). Além disso, os autores citam que presença de um polímero entre as partículas do metal pode aumentar a área de superfície e provocar o aumento da seletividade do sistema catalítico.

Um outro aspecto importante na consideração de estratégias “verdes” envolve o modo de ativação da reação. Segundo Prado (2003), o emprego da irradiação de micro-ondas tem se mostrado um método bastante eficiente nas reações orgânicas que envolvem catalisadores sólidos ou nanocatalisadores.

Herrero, Kremsner e Kappe (2008) aponta que a irradiação de microondas foi introduzida na síntese orgânica pelos grupos de pesquisa Joseph Giguere (Skidmore College/EUA)/George Majetich (University of Georgia/EUA) e Richard Gedye (Laurentian University/Canadá), em 1986. Além disso, destaca que as primeiras sínteses orgânicas foram realizadas em equipamentos de microondas domésticos, e que, apenas em 2001, foram construídos reatores específicos para as chamadas “sínteses controladas por micro-ondas” (do inglês, “*controlled microwave synthesis*”). Estes reatores apresentam agitadores magnéticos, sondas de fibras ópticas internas ou sensores de infravermelhos externos que possibilitam o controle direto da temperatura do meio reacional e software que permite a regulação online da temperatura e da pressão por meio da potência.

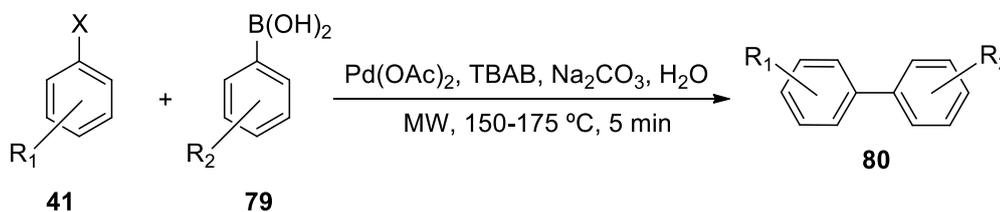
Ainda, descrevem que o aquecimento nas sínteses orgânicas tradicionais é realizado através de uma fonte de calor externa (uma manta de aquecimento ou um banho de óleo). Entretanto, apresenta que esse método é bastante lento e pouco eficaz para fornecer energia ao

meio reacional, pois depende das correntes de convecção e da condutividade térmica das substâncias a serem aquecidas, resultando numa diferença de temperatura entre fonte de calor externa (que apresentam maior temperatura) e o meio reacional (que apresenta menor temperatura). Esta diferença de temperatura pode levar ao superaquecimento do meio reacional, acarretando a degradação do produto, substrato ou reagente de partida. Em contrapartida, destacam os autores, o aquecimento realizado através do micro-ondas é bastante eficiente, pois fornece energia diretamente as moléculas que constituem o meio reacional.

Além disso, relatam que a irradiação de micro-ondas apresenta dois instrumentos de funcionamento: a polarização dipolar e a condução iônica. As moléculas polares presentes no meio reacional sentem os efeitos da polarização dipolar, enquanto os íons são afetados pela condução iônica. Na frequência irradiada pelo microondas, as moléculas polares ou os íons se alinham com o campo elétrico aplicado pelo equipamento. Conforme esse campo elétrico oscila, os dipolos ou os íons tentam se reorganizar com o campo alternado produzido pelo microondas. Nesse processo, liberam energia na forma de calor por atrito molecular e por perda dielétrica. É importante ressaltar que moléculas apolares são inertes a perda dielétrica na frequência do microondas. Esse processo permite que o tempo das reações orgânicas sejam reduzidos de dias para minutos. Os autores também especificam que o aumento da eficiência, da seletividade e a diminuição do tempo reacional são conceitos básicos em síntese orgânica que utilizam micro-ondas.

Kappe (2004) descreve que a reação de Suzuki-Miyaura é extremamente versátil e uma das reações de acoplamento cruzado carbono-carbono mais empregadas na síntese orgânica contemporânea. Além disso, relata que as reações de Suzuki-Miyaura podem ser realizadas em meio aquoso sob irradiação de micro-ondas. Já Leadbeater e Marco (2002) mostram que as reações de Suzuki-Miyaura em meio aquoso catalisadas por paládio são muito rápidas, mesmo sem a presença de ligantes no meio reacional, representada na Figura 47.

Figura 47 – Reação de Suzuki-Miyaura em meio aquoso catalisadas por Pd.  
X = Cl, Br e I

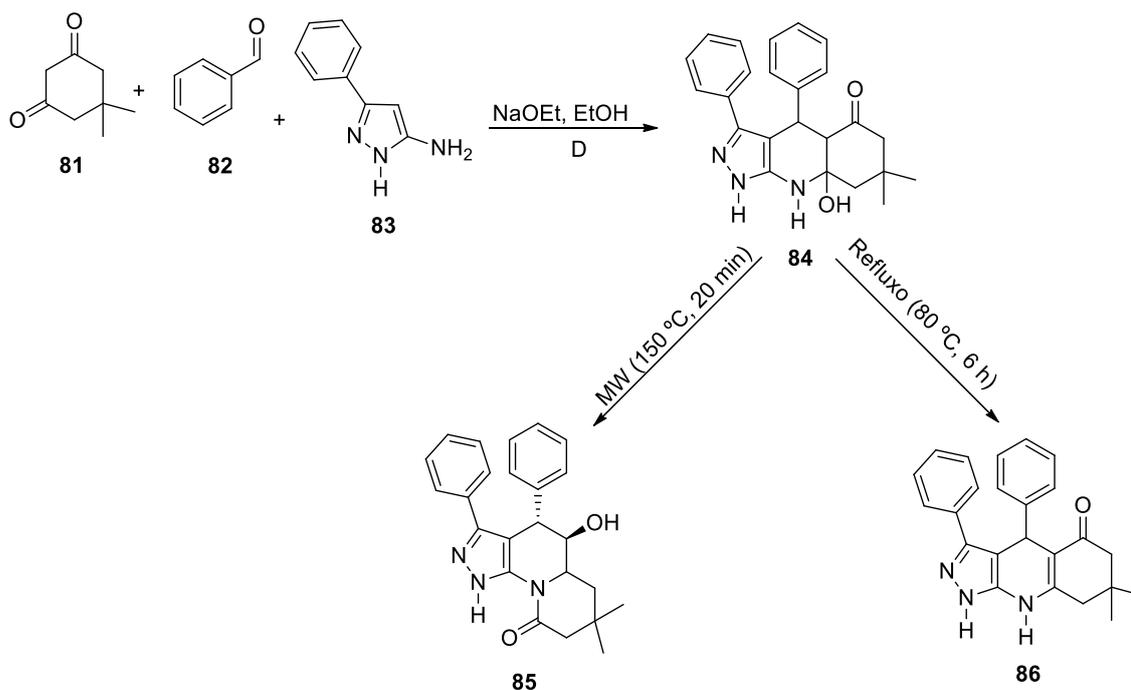


Fonte: KAPPE, 2008, p.6256.

Kappe (2008) expõe que a reação de condensação entre a 5,5-dimetilciclohexano-1,3-diona (**81**), o benzaldeído (**82**) e o 5-aminopirazol (**83**) em meio extremamente básico sob irradiação de micro-ondas (150 °C, 20 min) origina um produto diferente da reação sob aquecimento convencional (80 °C, 6 h).

A reação de condensação, representada na Figura 48, ilustra que a irradiação de micro-ondas realizada em altas temperaturas pode ocasionar a síntese de produtos inesperados, proporcionando rotas sintéticas alternativas não observadas sob aquecimento convencional, que é realizada em temperaturas mais baixas.

Figura 48 – Condensação sob irradiação de micro-ondas e aquecimento sob aquecimento convencional.



Fonte: KAPPE, 2008, p.1131.

Nesse contexto, a utilização de sistemas catalíticos baseados em nanopartículas de paládio, associadas ao emprego do PEG-300 e com o uso de irradiação de micro-ondas tornam as reações de acoplamento cruzado propostas neste trabalho com caráter ambientalmente mais sustentáveis e um interessante objeto para estudo de escopo sintético, já que a irradiação de micro-ondas pode originar produtos inéditos não previstos sob a não previstos quando se utiliza aquecimento sob aquecimento convencional.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Reagentes e Solventes Utilizados nas Sínteses

Os seguintes reagentes foram empregados nas sínteses descritas neste projeto: 9H-carbazol ( $\geq 95\%$ ), ácidos arilborônicos ( $\geq 95\%$ ) e tris(dibenzilidenoacetona)dipaládio(0) ( $\geq 95\%$ ) Sigma Aldrich (Brasil); sulfato de sódio anidro, iodeto de potássio, iodato de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio e bissulfito de sódio P.A./ACS NEON (Brasil); carbonato de potássio P.A./ACS ISO FAR (Brasil). Os seguintes solventes foram empregados nas sínteses descritas neste projeto: acetonitrila e hexano P.A VETEC (Brasil); acetato de etila P.A NEON (Brasil); polietileno glicol 300 P.A Sigma Aldrich (Brasil).

### 3.2 Instrumentação

#### 3.2.1 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)

As amostras foram preparadas para análise diluindo-se a mistura reacional obtida na respectiva reação em 10,0mL de diclorometano ou acetato de etila e retirando-se alíquota para análise. As análises de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas foram obtidas em um cromatógrafo Perkin Elmer, modelo Clarus 680 GC SQ, disponível na central analítica, no IQ/UERJ. As análises foram realizadas em uma coluna capilar HP-5MS (30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m) empregando-se as seguintes condições: temperatura do injetor = 250°C, temperatura do detector = 250°C, temperatura da coluna = 50°C - 300°C, com 10 min de retenção a 300°C, taxa de variação da temperatura da coluna = 10°C/min, volume de injeção = 1,0  $\mu$ L, tempo total de análise = 35 minutos. O gás de arraste utilizado foi o He

(pressão de 100,0 kPa) com um fluxo de 1,69 mL/min. A interface do CG com o detector seletivo de massas foi mantida a 300°C. O detector seletivo de massas foi operado no modo de impacto de elétrons e varredura de 45-600 unidades de massa atômica. Os fatores resposta para os reagentes e produtos foram assumidos apresentarem valores próximos a 1. As áreas (A) dos picos nos cromatogramas foi usada para o cálculo de conversão (C) e seletividade (S) segundo:

Figura 49 – Cálculo das áreas (A) dos picos cromatográficos.

$$C = \frac{A_{\text{produtos}}}{A_{\text{reagentes}} + A_{\text{produtos}}} * 100 ; S_a = \frac{A_{\text{produto.}\alpha}}{A_{\text{produtos}}} * 100$$

$$C = \frac{A_{\text{produtos}}}{A_{\text{reagentes}} + A_{\text{produtos}}} * 100 ; S_a = \frac{A_{\text{produto.}\alpha}}{A_{\text{produtos}}} * 100$$

Fonte: O autor, 2022.

### 3.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H (RMN <sup>1</sup>H)

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN <sup>1</sup>H) em fase líquida foram obtidos em um espectrômetro Bruker, modelo Bruker Avance III 11,75 T de 200 9. Os deslocamentos químicos (δ) foram referenciados pelo sinal do tetrametilsilano (TMS) (0 ppm) no espectro de RMN <sup>1</sup>H e obtidos em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-*d*<sup>6</sup>) e clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>). As análises foram realizadas no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do IQ/UFRJ.

### 3.2.3 Espectroscopia no UV-Vis

Os espectros na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram obtidos no espectrofotômetro do fabricante Agilent, modelo 8453, disponível no laboratório 314, no IQ/UERJ. As amostras de PdNPs foram diluídas em 100 mL de água destilada, obtendo uma concentração de 0,04 g.mL<sup>-1</sup>. As medidas foram realizadas em cubetas de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm no intervalo entre 200 nm e 1000 nm.

### 3.2.4 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

As medidas de espalhamento dinâmico de luz (DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*) foram realizadas em um analisador de tamanho de partículas com um diodo laser de luz visível de He-Ne (632,8 nm), modelo Zetasizer Nano S90 (Malvern Instruments). Os tamanhos de partículas observados foram um valor médio de medidas realizadas em triplicata. As funções de correlação foram tratadas a partir do método Contin e os resultados foram baseados na distribuição de tamanho por volume. As análises foram realizadas no laboratório 402, no IQ/UERJ.

### 3.2.5 Reator de Micro-ondas

As reações de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura foram realizadas em um reator de micro-ondas Anton Paar, modelo Monowave 300, disponível no laboratório 404 no IQ/UERJ. As reações foram realizadas em tubos de vidro selados com volume de 10 mL, nas seguintes condições: velocidade de rotação de 600 rpm, tempo de 2h e temperaturas de 90 ou 130 °C. Durante as reações, a pressão do sistema variou entre 0,7 – 5,1 bar e a potência entre 6- 14 W, após o primeiro minuto de reação. O tubo foi removido do reator após resfriamento a 50 °C.

### 3.2.6 Métodos Cromatográficos

Nos procedimentos de cromatografia em camada delgada foram utilizadas cromatoplasmas de sílica gel 60 F254 (SILICYCLE Ultra Pure), com espessura de 0,2 mm, suportadas em alumina. A revelação foi feita sob luz ultravioleta (254 nm) e/ou empregando-se iodo. A composição das misturas de eluente foi de hexano/acetato de etila (9:1) v/v.

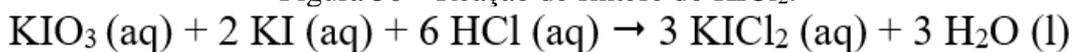
### 3.3 Procedimentos Experimentais

#### 3.3.1 Síntese das nanopartículas de paládio estabilizadas por PEG-300

A síntese foi realizada de acordo com Silva et al. (2010) e Arvelos et al. (2018). Em um balão de 10 mL foram adicionados Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (2,3 mg; 2,51.10<sup>-3</sup> mmol) e 9 mL de PEG 300. A mistura foi mantida em agitação por 5 minutos a 25 °C para homogeneização do complexo. Em seguida, a dispersão foi adicionada ao meio reacional.

#### 3.3.2 Síntese do dicloroiodato (I) de potássio

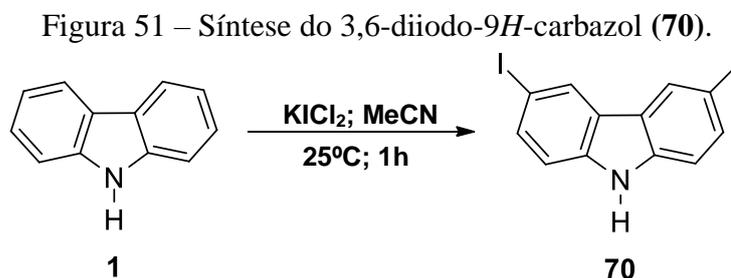
Figura 50 – Reação de síntese do KICl<sub>2</sub>.



Fonte: O autor, 2022.

Em um balão de fundo redondo de três bocas de 250 mL foram adicionados 50 mmol (11,0 g) de iodato de potássio (KIO<sub>3</sub>), 84 mmol (6,25 g) de cloreto de potássio (KCl) e 50 mL de água destilada. A mistura foi mantida em banho de gelo e sob agitação até a solubilização dos sais. Após essa etapa, foi adicionado, gota a gota, 9,6 mmol (0,78 mL) de ácido clorídrico (HCl) concentrado. Em seguida, com o auxílio 2 funis de adição, foram adicionados ao meio reacional, uma solução aquosa de iodeto de potássio (KI) (74,5 mmol (17,2 g) em 15,6 mL de água destilada) e 326 mmol (26,5 mL) de ácido clorídrico concentrado. O conteúdo de ambos os funis foi adicionado ao meio reacional simultaneamente, gota a gota, durante 3 horas. A solução final apresentou uma coloração laranja, tendo sido avolumada para 130 mL com água destilada. Em seguida, transferiu-se a solução para um frasco âmbar para uso posterior.

### 3.3.3 Síntese do 3,6-diiodo-9H-carbazol (70)

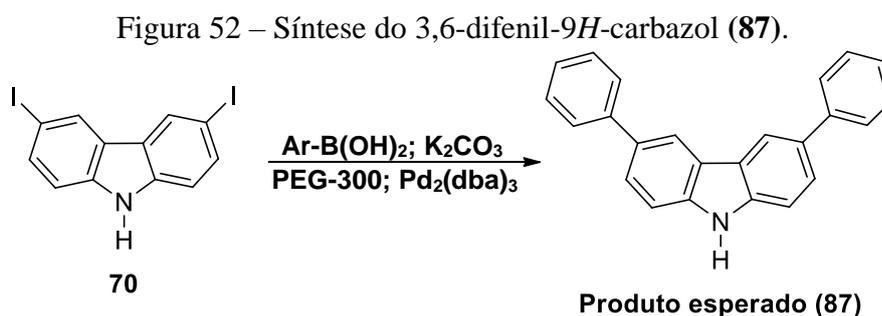


Fonte: O autor, 2021.

Em um balão de fundo redondo de 50 mL adicionou-se 1,0 mmol (0,167 g) de 9H-carbazol (**1**), 20 mmol (10 mL) de dicloroiodato de potássio ( $\text{KICl}_2$ ) e 10 mL de acetonitrila. A mistura foi mantida à temperatura ambiente e sob agitação durante 60 minutos. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina (CCF), utilizando **hexano/acetato de etila (9:1)** e revelação UV. Após esse tempo, o meio reacional foi lavado com 45 mL (3x15 mL) de solução saturada de bissulfito de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) e extraído com acetato de etila (3x20 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporada sob pressão reduzida. **Massa de 3,6-diiodocarbazol obtida (79): 0,335 g. Rendimento: 80%.**

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-}d^6$ , 200 MHz,  $\delta$  ppm): 8.58 (s, 2H), 7.66 (dd,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 2H), 7.33 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H).

### 3.3.4 Síntese do 3,6-difenil-9H-carbazol (87)



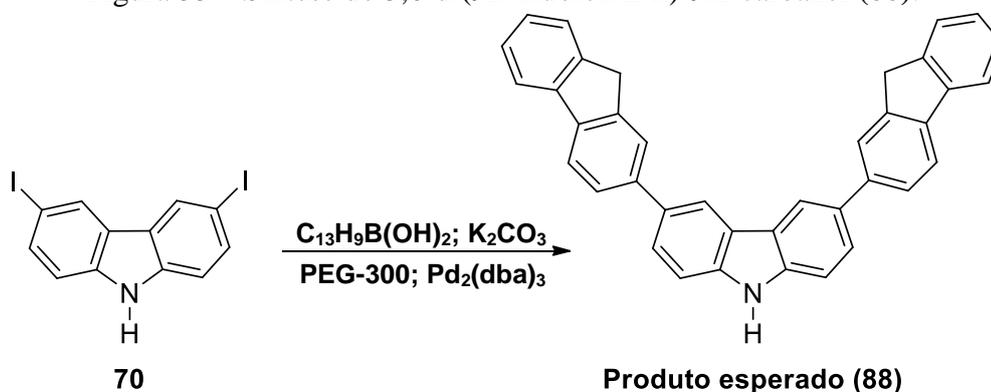
Fonte: O autor, 2021.

Em um balão de fundo redondo de 10 mL equipado com um condensador de aquecimento convencional foram adicionados 0,25 mmol (0,104 g) de 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**79**), 0,5 mmol de ácido fenilborônico (0,061 g), 1,0 mmol de carbonato de potássio (0,138 g) e o catalisador previamente preparado [4,0 mL de PEG-300 e 4,0 mol% de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (9,15x10<sup>-3</sup> g)]. A mistura foi agitada e aquecida a 95°C por 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina (CCF), utilizando **hexano/acetato de etila (9:1)** e revelação UV. Após esse tempo, o meio reacional foi extraído com água/acetato de etila (3:1), 3x20 mL. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporada sob pressão reduzida. **Massa de produto obtida: 0,070 g.**

A reação também foi realizada empregando aquecimento por micro-ondas, nas mesmas condições reacionais descritas anteriormente. O meio reacional foi vertido em um tubo de vidro fechado de 10 mL e a temperatura mantida constante (95 °C) durante o período de 2 horas, com a potência variando entre 10 W e 50 W. A mistura reacional obtida foi extraída da mesma forma que nas condições de aquecimento convencional. **Massa de produto obtida: 0,091 g.**

### 3.3.5 Síntese do 3,6-di(9*H*-fluoren-2-il)-9*H*-carbazol (**88**)

Figura 53 – Síntese do 3,6-di(9*H*-fluoren-2-il)-9*H*-carbazol (**88**).



Fonte: O autor, 2021.

Em um balão de fundo redondo de 10 mL equipado com um condensador de aquecimento convencional foram adicionados 0,25 mmol (0,104 g) de 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**79**), 0,5 mmol de ácido (9*H*-fluoren-2-il)borônico [ $C_{13}H_9B(OH)_2$ , 0,052 g], 1,0 mmol de

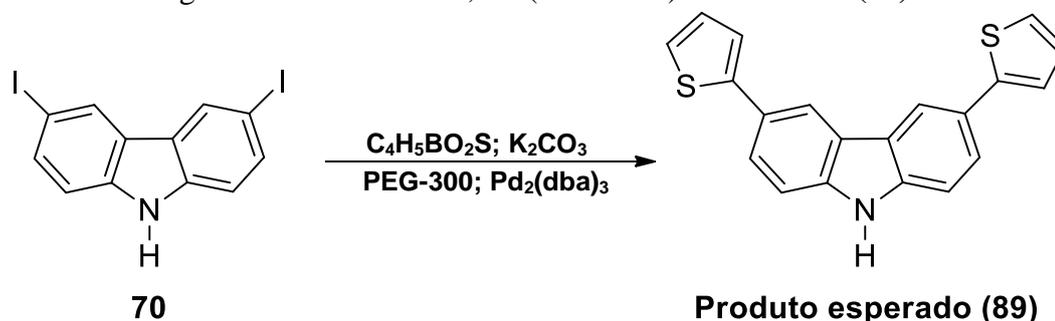
carbonato de potássio (0,138 g) e o catalisador previamente preparado [4,0 mL de PEG-300 e 4,0 mol% de  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  ( $9,15 \times 10^{-3}$  g)]. A mistura foi agitada e aquecida a 95 °C por 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina (CCF), utilizando **hexano/acetato de etila (9:1)** e revelação UV. Após esse tempo, o meio reacional foi extraído com água/acetato de etila (3:1), 3x20 mL. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporada sob pressão reduzida. **Massa de produto obtida:** 0,110 g.

A reação também foi realizada empregando aquecimento por micro-ondas, nas mesmas condições reacionais descritas anteriormente, nas mesmas condições reacionais descritas anteriormente. O meio reacional foi vertido em um tubo de vidro fechado de 10 mL e a temperatura mantida constante (95 °C) durante o período de 2 horas, com a potência variando entre 10 W e 50 W. A mistura reacional obtida foi extraída da mesma forma que nas condições de aquecimento convencional. **Massa de produto obtida:** 0,097 g.

Com o objetivo de maximizar a seletividade, a reação foi realizada novamente no mesmo reator de micro-ondas e nas mesmas condições reacionais. Contudo, a temperatura foi mantida constante à 130° C, com a mesma variação de potência descrita anteriormente. **Massa de produto obtida:** 0,101 g.

### 3.3.6 Síntese do 3,6-di(tiofen-2-il)-9H-carbazol (89)

Figura 54 – Síntese do 3,6-di(tiofen-2-il)-9H-carbazol (89).



Fonte: O autor, 2021.

Em um balão de fundo redondo de 10 mL equipado com um condensador de aquecimento convencional foram adicionados 0,25 mmol (0,104 g) de 3,6-diiodo-9H-carbazol (79), 0,5 mmol de ácido tio(fen-2-il)borônico [ $\text{C}_4\text{H}_5\text{BO}_2\text{S}$ , 0,064 g], 1,0 mmol de carbonato de potássio (0,138 g) e o catalisador previamente preparado [4,0 mL de PEG-300 e 4,0 mol%

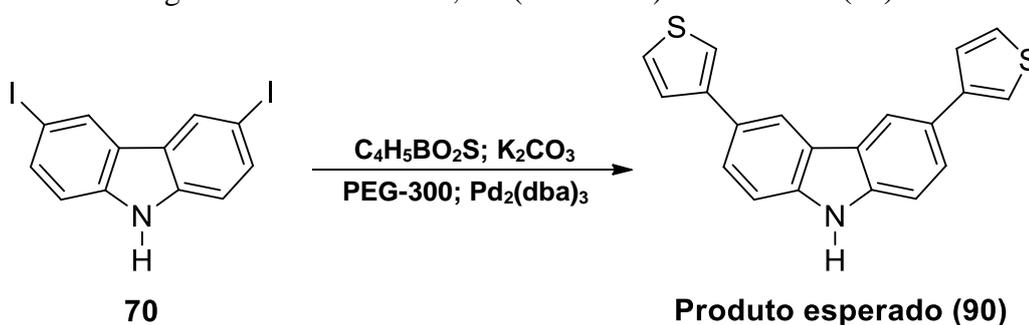
de  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  ( $9,15 \times 10^{-3}$  g)]. A mistura foi agitada e aquecida a  $80^\circ\text{C}$  por 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina (CCF), utilizando **hexano/acetato de etila (9:1)** e revelação UV. Após esse tempo, o meio reacional foi extraído com água/acetato de etila (3:1),  $3 \times 20$  mL. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporada sob pressão reduzida. **Massa de produto obtida:** 0,033 g.

A reação também foi realizada empregando aquecimento por micro-ondas, nas mesmas condições reacionais descritas anteriormente, nas mesmas condições reacionais descritas anteriormente. O meio reacional foi vertido em um tubo de vidro fechado de 10 mL e a temperatura mantida constante ( $95^\circ\text{C}$ ) durante o período de 2 horas, com a potência variando entre 10 W e 50 W. A mistura reacional obtida foi extraída da mesma forma que nas condições de aquecimento convencional. **Massa de produto obtida:** 0,0837 g.

Com o objetivo de maximizar o seletividade, a reação foi realizada novamente no mesmo reator de micro-ondas e nas mesmas condições reacionais. Contudo, a temperatura foi mantida constante à  $130^\circ\text{C}$ , com a mesma variação de potência descrita anteriormente. **Massa de produto obtida:** 0,070 g.

### 3.3.7 Síntese do 3,6-di(tiofen-3-il)-9H-carbazol (90)

Figura 55 – Síntese do 3,6-di(tiofen-3-il)-9H-carbazol (90).



Fonte: O autor, 2021.

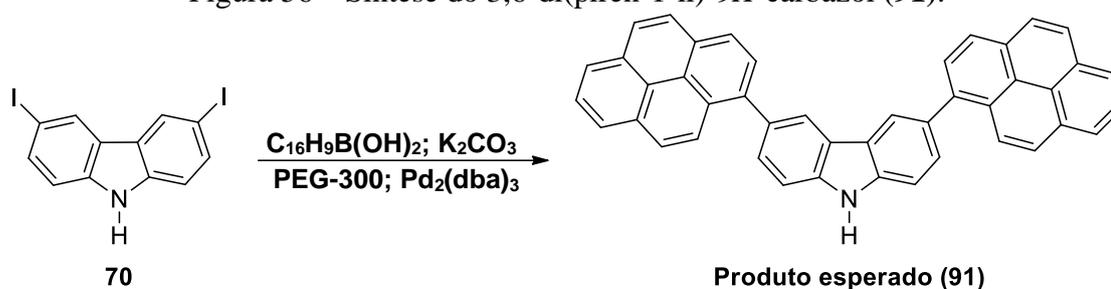
Em um balão de fundo redondo de 10 mL equipado com um condensador de aquecimento convencional foram adicionados 0,25 mmol (0,104 g) de 3,6-diiodo-9H-carbazol (79), 0,5 mmol de ácido (tiofen-3-il)borônico [ $\text{C}_4\text{H}_5\text{BO}_2\text{S}$ , 0,064 g], 1,0 mmol de carbonato de potássio (0,138 g) e o catalisador previamente preparado [4,0 mL de PEG-300 e 4,0 mol% de  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  ( $9,15 \times 10^{-3}$  g)]. A mistura foi agitada e aquecida a  $95^\circ\text{C}$  por 24 horas. A reação

foi acompanhada por cromatografia em camada fina (CCF), utilizando **hexano/acetato de etila (9:1)** e revelação UV. Após esse tempo, o meio reacional foi extraído com água/acetato de etila (3:1), 3x20 mL. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporada sob pressão reduzida. **Massa de produto obtida:** 0,080 g.

A reação também foi realizada empregando aquecimento por micro-ondas, nas mesmas condições reacionais descritas anteriormente, nas mesmas condições reacionais descritas anteriormente. O meio reacional foi vertido em um tubo de vidro fechado de 10 mL e a temperatura mantida constante (95 °C) durante o período de 2 horas, com a potência variando entre 10 W e 50 W. A mistura reacional obtida foi extraída da mesma forma que nas condições de aquecimento convencional. **Massa de produto obtida:** 0,0829 g.

### 3.3.8 Síntese do 3,6-di(piren-1-il)-9H-carbazol (91)

Figura 56 – Síntese do 3,6-di(piren-1-il)-9H-carbazol (91).



Fonte: O autor, 2021.

Em um balão de fundo redondo de 10 mL equipado com um condensador de aquecimento convencional foram adicionados 0,25 mmol (0,104 g) de 3,6-diiodo-9H-carbazol (79), 0,5 mmol de ácido (piren-1-il)borônico [ $C_{16}H_9B(OH)_2$ , 0,123 g], 1,0 mmol de carbonato de potássio (0,138 g) e o catalisador previamente preparado [4,0 mL de PEG-300 e 4,0 mol% de  $Pd_2(dba)_3$  ( $9,15 \times 10^{-3}$  g)]. A mistura foi agitada e aquecida a 95 °C por 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina (CCF), utilizando **hexano/acetato de etila (9:1)** e revelação UV. Após esse tempo, o meio reacional foi extraído com água/acetato de etila (3:1), 3x20 mL. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporada sob pressão reduzida. **Massa de produto obtida:** 0,055 g.

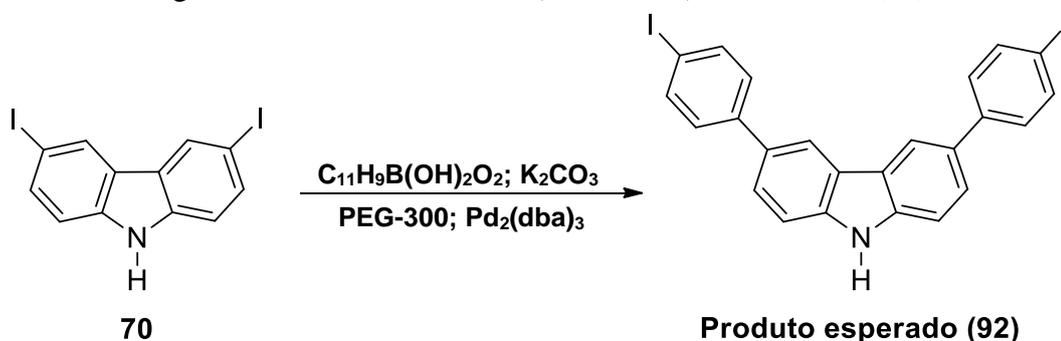
A reação também foi realizada empregando aquecimento por micro-ondas, nas mesmas condições reacionais descritas anteriormente, nas mesmas condições reacionais

descritas anteriormente. O meio reacional foi vertido em um tubo de vidro fechado de 10 mL e a temperatura mantida constante (95 °C) durante o período de 2 horas, com a potência variando entre 10 W e 50 W. A mistura reacional obtida foi extraída da mesma forma que nas condições de aquecimento convencional. **Massa de produto obtida:** 0,1632 g.

Com o objetivo de maximizar a seletividade, a reação foi realizada novamente no mesmo reator de micro-ondas e nas mesmas condições reacionais. Contudo, a temperatura foi mantida constante à 130 °C, com a mesma variação de potência descrita anteriormente. **Massa de produto obtida:** 0,155 g.

### 3.3.9 Síntese do 3,6-bis(4-iodofenil)-9H-carbazol (92)

Figura 57 – Síntese do 3,6-bis(4-iodofenil)-9H-carbazol (92).



Fonte: O autor, 2021.

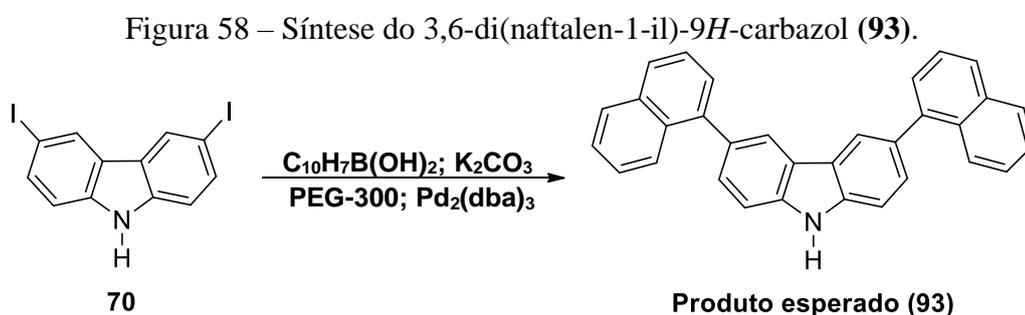
Em um balão de fundo redondo de 10 mL equipado com um condensador de aquecimento convencional foram adicionados 0,25 mmol (0,104 g) de 3,6-diiodo-9H-carbazol (79), 0,5 mmol de ácido 2-(4-iodofenil)-6-metil-1,3,6,2-dioxaborocano-4,8-diona [ $C_{11}H_9B(OH)_2O_2$ , 0,179 g], 1,0 mmol de carbonato de potássio (0,138 g) e o catalisador previamente preparado [4,0 mL de PEG-300 e 4,0 mol% de  $Pd_2(dba)_3$  ( $9,15 \times 10^{-3}$  g)]. A mistura foi agitada e aquecida a 95 °C por 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina (CCF), utilizando **hexano/acetato de etila (9:1)** e revelação UV. Após esse tempo, o meio reacional foi extraído com água/acetato de etila (3:1), 3x20 mL. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporada sob pressão reduzida. **Massa de produto obtida:** 0,060 g.

A reação também foi realizada empregando aquecimento por micro-ondas, nas mesmas condições reacionais descritas anteriormente, nas mesmas condições reacionais

descritas anteriormente. O meio reacional foi vertido em um tubo de vidro fechado de 10 mL e a temperatura mantida constante (95 °C) durante o período de 2 horas, com a potência variando entre 10 W e 50 W. A mistura reacional obtida foi extraída da mesma forma que nas condições de aquecimento convencional. **Massa de produto obtida:** 0,177 g.

Com o objetivo de maximizar o rendimento, a reação foi realizada novamente no mesmo reator de micro-ondas e nas mesmas condições reacionais. Contudo, a temperatura foi mantida constante à 130 °C, com a mesma variação de potência descrita anteriormente. **Massa de produto obtida:** 0,086 g.

### 3.3.10 Síntese do 3,6-di(naftalen-1-il)-9H-carbazol (93)



Fonte: O autor, 2021.

Em um balão de fundo redondo de 10 mL equipado com um condensador de aquecimento convencional foram adicionados 0,25 mmol (0,104 g) de 3,6-diiodo-9H-carbazol (79), 0,5 mmol de ácido (naftalen-1-il)borônico [ $C_{10}H_7B(OH)_2$ , 0,086 g], 1,0 mmol de carbonato de potássio (0,138 g) e o catalisador previamente preparado [4,0 mL de PEG-300 e 4,0 mol% de  $Pd_2(dba)_3$  ( $9,15 \times 10^{-3}$  g)]. A mistura foi agitada e aquecida a 95 °C por 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina (CCF), utilizando **hexano/acetato de etila (9:1)** e revelação UV. Após esse tempo, o meio reacional foi extraído com água/acetato de etila (3:1), 3x20 mL. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporada sob pressão reduzida. **Massa de produto obtida:** 0,087 g.

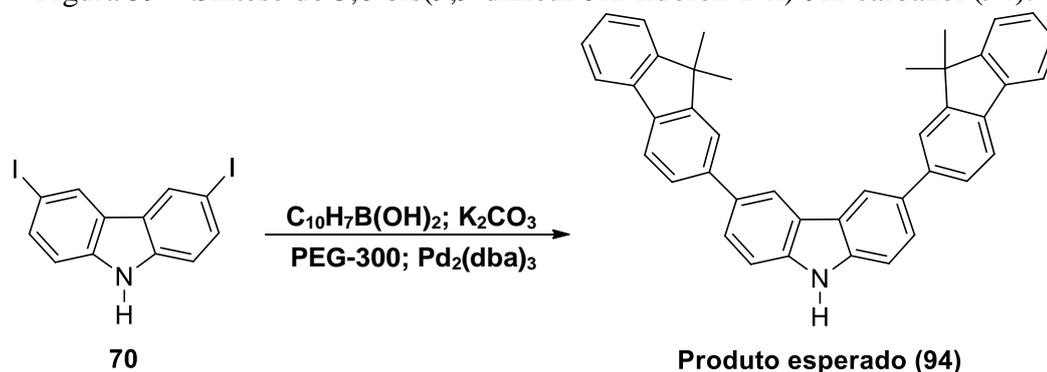
A reação também foi realizada empregando aquecimento por micro-ondas, nas mesmas condições reacionais descritas anteriormente, nas mesmas condições reacionais descritas anteriormente. O meio reacional foi vertido em um tubo de vidro fechado de 10 mL e a temperatura mantida constante (95 °C) durante o período de 2 horas, com a potência

variando entre 10 W e 50 W. A mistura reacional obtida foi extraída da mesma forma que nas condições de aquecimento convencional. **Massa de produto obtida:** 0,1479 g.

Com o objetivo de maximizar o rendimento, a reação foi realizada novamente no mesmo reator de micro-ondas e nas mesmas condições reacionais. Contudo, a temperatura foi mantida constante à 130 °C, com a mesma variação de potência descrita anteriormente. **Massa de produto obtida:** 0,1231 g.

### 3.3.11 Síntese do 3,6-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)-9H-carbazol (94)

Figura 59 – Síntese do 3,6-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)-9H-carbazol (94).



Fonte: O autor, 2021.

Em um balão de fundo redondo de 10 mL equipado com um condensador de aquecimento convencional foram adicionados 0,25 mmol (0,104 g) de 3,6-diiodo-9H-carbazol (79), 0,5 mmol de ácido (9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)borônico [ $C_{15}H_{13}B(OH)_2$ , 0,119 g], 1,0 mmol de carbonato de potássio (0,138 g) e o catalisador previamente preparado [4,0 mL de PEG-300 e 4,0 mol% de  $Pd_2(dba)_3$  ( $9,15 \times 10^{-3}$  g)]. A mistura foi agitada e aquecida a 95 °C por 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina (CCF), utilizando **hexano/acetato de etila (9:1)** e revelação UV. Após esse tempo, o meio reacional foi extraído com água/acetato de etila (3:1), 3x20 mL. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporada sob pressão reduzida. **Massa de produto obtida:** 0,115 g.

A reação também foi realizada empregando aquecimento por micro-ondas, nas mesmas condições reacionais descritas anteriormente, nas mesmas condições reacionais descritas anteriormente. O meio reacional foi vertido em um tubo de vidro fechado de 10 mL e a temperatura mantida constante (95 °C) durante o período de 2 horas, com a potência

variando entre 10 W e 50 W. A mistura reacional obtida foi extraída da mesma forma que nas condições de aquecimento convencional. **Massa de produto obtida:** 0,0929 g.

Com o objetivo de maximizar o rendimento, a reação foi realizada novamente no mesmo reator de micro-ondas e nas mesmas condições reacionais. Contudo, a temperatura foi mantida constante à 130° C, com a mesma variação de potência descrita anteriormente. **Massa de produto obtida:** 0,1695 g.

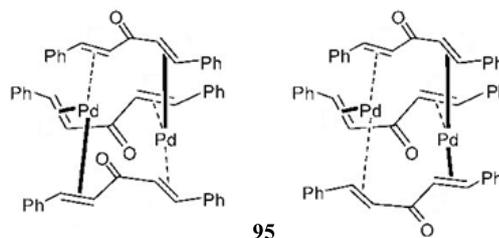
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese das Nanopartículas de Paládio

A utilização de PEG-300 como solvente para reações catalisadas por metais de transição tem sido descrita na literatura por diversos autores: Silva et al. (2010), Ma et al. (2008), Harraz et al. (2012) e Colaciano et al. (2012). Grande parte do interesse no uso de PEGs está associado a baixa toxicidade, custo reduzido e relativa estabilidade térmica. Além disso, também possuem capacidade de estabilização de nanopartículas metálicas.

Recentemente, Arvelos et al. (2018) demonstraram que o complexo  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  pode sofrer decomposição na presença de PEG-300 levando a formação de nanopartículas de Pd(0) com tamanho médio  $< 10$  nm. Além disso, as nanopartículas demonstraram potencial para atuarem como catalisadores na síntese de cernes carbazólicos  $\pi$ -estendidos via reações de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura. A estrutura do  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (**95**) está representada na Figura 60, sendo o dba (1*E*,4*E*- dibenzilidenoacetona):

Figura 60 – Estrutura do  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (**95**).



Fonte: O autor, 2021.

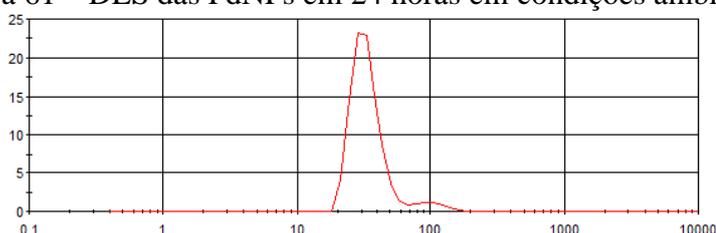
O  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (**95**) é um precursor na síntese de complexos do tipo  $\text{L}_2\text{Pd}^0$  ( $\eta^2$ -dba). De acordo com Mingos e Villar (1998) e Herbst et al. (2001), o Pd (0) possui capacidade de receber elétrons do dba, que contribui para sua estabilidade na estrutura do catalisador. Conforme mencionado por Arvelos et al. (2018), a adição de  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (**95**) em PEG-300, resulta em uma solução de cor avermelhada, que pode ser justificada pela transferência de carga do ligante para o metal. Os mesmos autores observaram que, após 8 horas em temperatura ambiente, a solução  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (**95**)/PEG-300 apresentou mudança de coloração, que pode ser justificada pela dissociação do dba e sugere uma mudança na esfera de coordenação do paládio. É importante destacar que o aquecimento do sistema contribui para

dissociação do dba, uma vez que a capacidade de doação de elétrons  $\pi$  é afetada sob aquecimento.

Em trabalhos anteriores do grupo, Silva et al. (2010) e Arvelos et al. (2018) confirmaram a decomposição do complexo  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (**95**) em PEG-300 por análises de espectroscopia no UV-Vis. A decomposição sugeriu a suposta formação de PdNPs, a qual foi evidenciada por Arvelos et al. (2018).

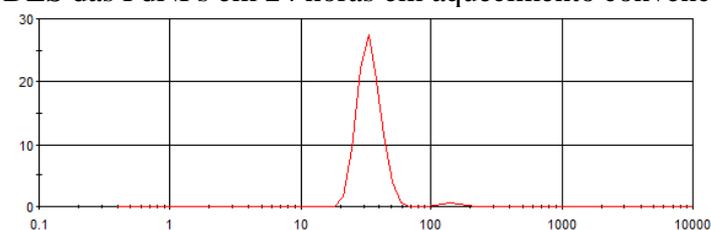
Com a finalidade de analisar o sistema catalítico utilizado nas reações deste trabalho, foram realizadas análises de DLS (em % de volume) da dispersão de Pd(0) em PEG 300 nas seguintes condições: 24 horas em temperatura ambiente, 24 horas em aquecimento convencional (95 °C) e 2 horas em micro-ondas (95 °C). Os resultados obtidos através da análise do DLS estão representados nas Figuras 61, 62 e 63.

Figura 61 – DLS das PdNPs em 24 horas em condições ambientes.



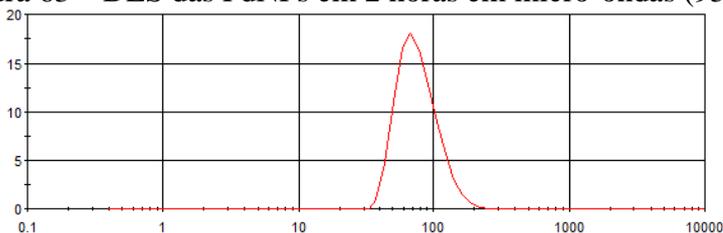
Fonte: O autor, 2022.

Figura 62 – DLS das PdNPs em 24 horas em aquecimento convencional (95 °C)



Fonte: O autor, 2022.

Figura 63 – DLS das PdNPs em 2 horas em micro-ondas (95 °C)

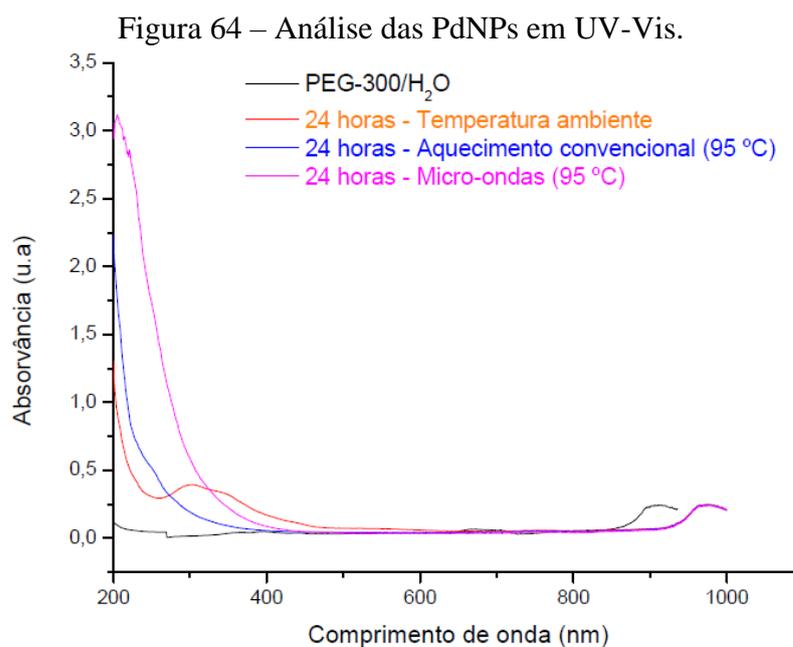


Fonte: O autor, 2021.

Os resultados observados indicam aumento na distribuição média de tamanho das PdNPs, quando as condições de refluxo são substituídas pelo uso de micro-ondas (aumento de

cerca de 30 nm para cerca de 50 nm). Esse fato sugere que a radiação micro-ondas induz certa perda de estabilidade do sistema. Dessa forma, é possível que ocorra alguma perturbação na estabilidade das PdNPs devido a absorção da radiação micro-ondas pelo PEG 300 ou pelo pequeno volume de água presente no sistema.

Com a finalidade de avaliar a estabilidade do sistema, foram obtidos espectros no UV-Vis dos mesmos sistemas descritos anteriormente. Os resultados obtidos através do UV-Vis estão descritos na Figura 64.



Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 64, é possível visualizar os espectros eletrônicos do sistema catalítico (livre dos reagentes) nas condições de ativação estudadas neste trabalho (aquecimento convencional a 95 °C e uso de irradiação de micro-ondas a 95 °C). Para fins de comparação, o sistema catalítico mantido a temperatura ambiente e o branco (PEG-300/H<sub>2</sub>O) também estão representados.

Os espectros eletrônicos observados em condições de irradiação de micro-ondas e aquecimento convencional são bem diferentes daquele mantido a temperatura ambiente por 24h. Na faixa de 200-400 nm, é possível observar as bandas relativas ao ligante DBA. Verifica-se a recuperação das absorvâncias com a evolução do tempo, o que representa um aumento da fração “livre” do ligante DBA.

A atribuição das bandas do ligante dibenzilidenoacetona, as bandas na região de 200-300 nm, correspondem ao processo de transferência de carga intraligante (TCIL)  $\pi \rightarrow \pi^*$ ; e

são características de moléculas aromáticas (Silverstein et al., 1994). Já a banda centrada em 330 nm pode ser referente à convolução de bandas correspondentes a diferentes transições eletrônicas, uma delas sendo a transição  $n \rightarrow \pi^*$  das enonas (do ligante DBA) na região de 310-330 nm devido a presença de elétrons não ligantes no átomo de oxigênio da carbonila (Silverstein et al., 1994). Adicionalmente, outra transição eletrônica nesta região, porém correspondente a parte metálica do complexo, é a  $d_{\sigma^*} \rightarrow p_{\sigma}$ , na região de 300-350 nm, associado à complexos binucleares em sistemas  $d^{10}$ - $d^{10}$  (Harvey & Gray, 1988; Harvey et al., 1989). Dessa forma, as bandas referentes ao complexo só podem ser observadas em temperatura ambiente. Em condições de refluxo ou micro-ondas, há o indicativo de provável decomposição do complexo e a formação das nanopartículas. Nestes dois últimos casos, somente as bandas referentes ao ligante DBA são observadas.

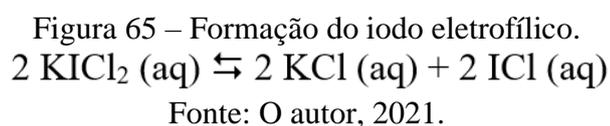
## 4.2 Estudo da reatividade das nanopartículas de paládio (PdNPs) em reações de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura

As reações de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura propostas neste trabalho entre os ácidos arilborônicos e o substrato orgânico 3,6-diiodo-9H-carbazol (**70**) foram realizadas em condições de aquecimento convencional e condições de micro-ondas para fins comparativos.

### 4.2.1 Síntese do dicloriodato(I) de potássio ( $KICl_2$ ) e do precursor halogenado 3,6-diiodo-9H-carbazol (**70**)

Durante o processo de síntese do dicloriodato(I) de potássio, o meio reacional adquire várias colorações distintas, o que sugere a formação de diferentes intermediários. Entretanto, existem poucas propostas com boa descrição sobre o mecanismo de formação, o qual usualmente considera-se haver uma mistura de monocloreto de iodo (ICl) e iodo ( $I_2$ ) em solução.

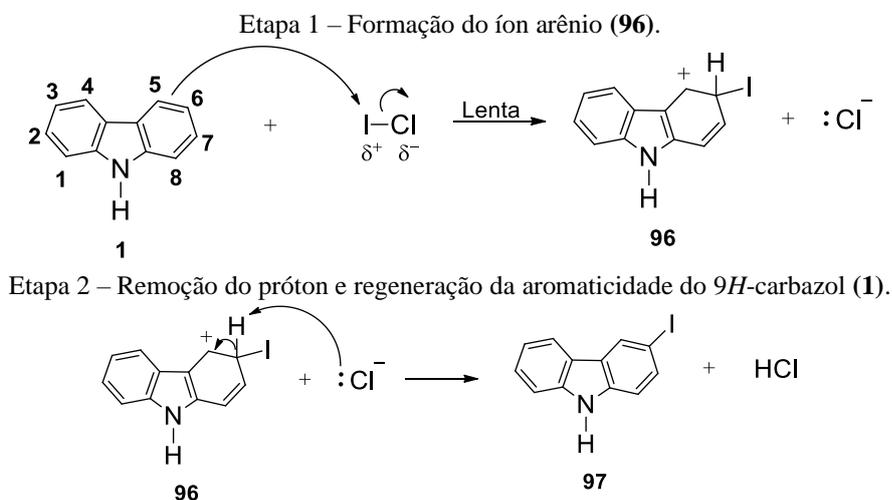
Senra et al. (2016) ressalta que o meio reacional contribui para a formação das espécies  $I_2$  e  $Cl_2$  como consequência da decomposição de  $ICl$ . É importante destacar que as adições de soluções de  $KI$  e  $HCl$  são realizadas de forma lenta, gota a gota, com o objetivo de minimizar a formação de  $Cl_2$  e maximizar a oxidação de iodeto ( $I^-$ ) em espécies  $I^+$ . Já Zyk et al. (2011), descreve que o  $KICl_2$  pode se decompor de maneira reversível em cloreto de potássio e monocloreto de iodo em solventes apróticos, conforme Figura 65.



Lima e Garden (2003) descrevem que o dicloriodato(I) de potássio ( $KICl_2$ ) é um composto inorgânico obtido da reação entre iodato de potássio ( $KIO_3$ ), cloreto de potássio ( $KCl$ ) e iodeto de potássio ( $KI$ ) em meio ácido ( $HCl$ ), o qual pode ser considerado como um equivalente sintético de uma espécie de iodo eletrofílico ( $I^+$ ). $I^+$

O dicloriodato(I) de potássio pode ser utilizado em processos de iodação de compostos aromáticos sob condições brandas, ou seja, em meio aquoso ou em solventes de menor polaridade (por exemplo: metanol, acetonitrila) para facilitar a reação com as estruturas aromáticas pouco solúveis em água. ) em espécies  $IO$   $ICl$  é uma espécie eletrofílica, que pode reagir com o *9H*-carbazol (**1**) através de uma reação de substituição eletrofílica aromática ( $S_EAr$ ). O mecanismo geral da  $S_EAr$  está representado Figura 66.

Figura 66 – Mecanismo geral para a reação de iodação do *9H*-carbazol (**1**) com  $ICl$ .

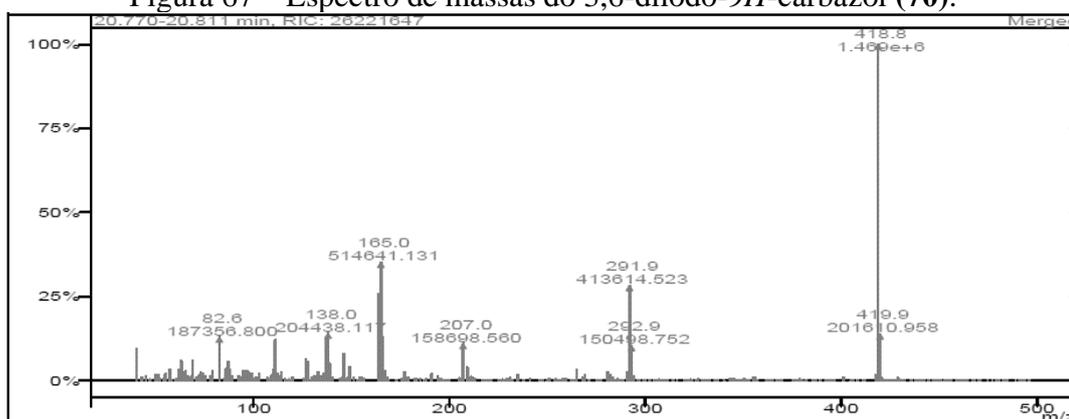


Fonte: Adaptado de CAREY; SUNDBERG, 2007, p.800 - Parte A.

Na etapa 1, o sistema  $\pi$  do carbazol ataca o eletrófilo (ICl) para formar o íon arênio (**96**). Esta etapa da reação é extremamente endotérmica devido a perda da aromaticidade da estrutura. Portanto, a etapa 1 é a determinante da velocidade de reação da  $S_EAr$ , em virtude da maior energia livre de ativação.

Segundo Senra et al. (2016), o favorecimento da regioselectividade nas posições 3,6 do carbazol estão de acordo com os efeitos eletrônicos presentes na estrutura. Acredita-se, que em condições brandas, é possível impedir o ataque nas posições 1,8 do 9*H*-carbazol (**1**), que são estericamente impedidas. O espectro de massas do precursor 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) está representando na Figura 67.

Figura 67 – Espectro de massas do 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**).

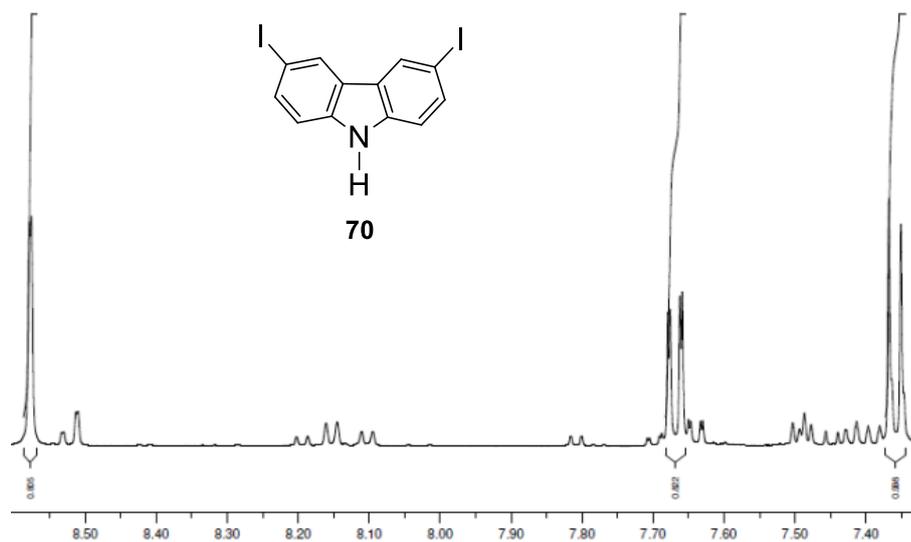


Fonte: O autor, 2022.

O espectro de massas do precursor 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) possui dois fragmentos característicos: o primeiro apresenta íon molecular  $m/z$  165, atribuído ao 9*H*-carbazol (**1**) e segundo apresentam íon molecular  $m/z$  292,9, atribuído ao carbazol monoiodado (**97**). Além dos fragmentos descritos ( $m/z$  165 e  $m/z$  292,9), verifica-se o pico intenso do íon molecular  $m/z$  419, o que está de acordo com a formação do 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**).

Para confirmar a formação do regioisômero 3,6, realizou-se a análise do espectro de RMN  $^1H$  do produto da reação, representado na Figura 68. É possível observar a existência de três conjuntos de sinais mais intensos centrados em 8,58 ppm (s, 2H); 7,66 ppm (2H, duplo duplete,  $J = 8.6$  Hz,  $J = 1.5$  Hz) e 7,33 ppm (2H, duplete,  $J = 8.6$  Hz) corroboram com a formação da estrutura do regioisômero 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**). Os deslocamentos químicos e as multiplicidades dos sinais observados no espectro estão coerentes com aqueles observados por Arvelos et al. (2018). Sinais de baixa intensidade também pode ser observados na região analisada no espectro, o que sugere a formação minoritária de outros regioisômeros.

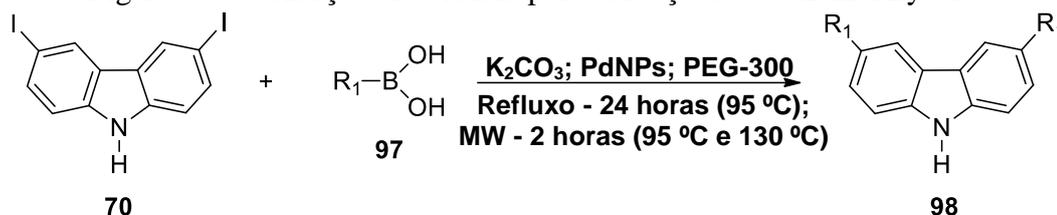
Figura 68 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$   $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{DMSO}-d^6$ ) do 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**).



Fonte: O autor, 2021.

As reações de Suzuki-Miyaura - descritas anteriormente entre os ácidos arilborônicos (**97**) e o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**), na presença de carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) e das PdNPs estabilizadas por PEG-300 - estão representadas na Figura 69.

Figura 69 – Condições reacionais para as reações de Suzuki-Miyaura.

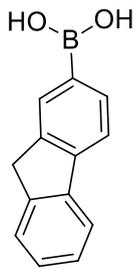
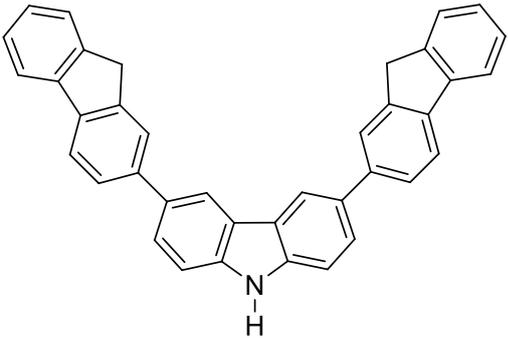
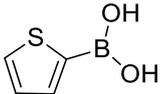
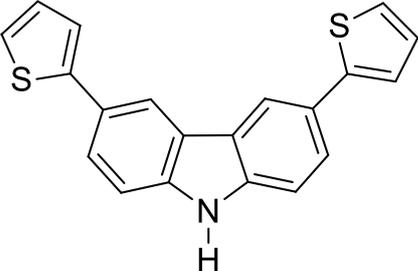
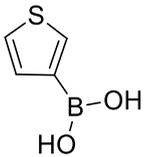
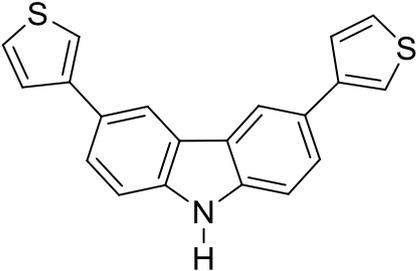
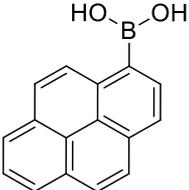
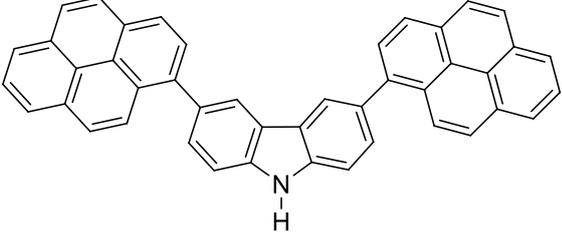
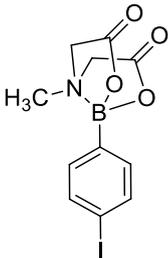
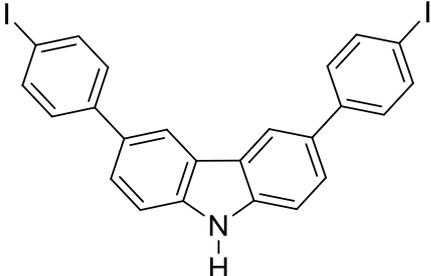


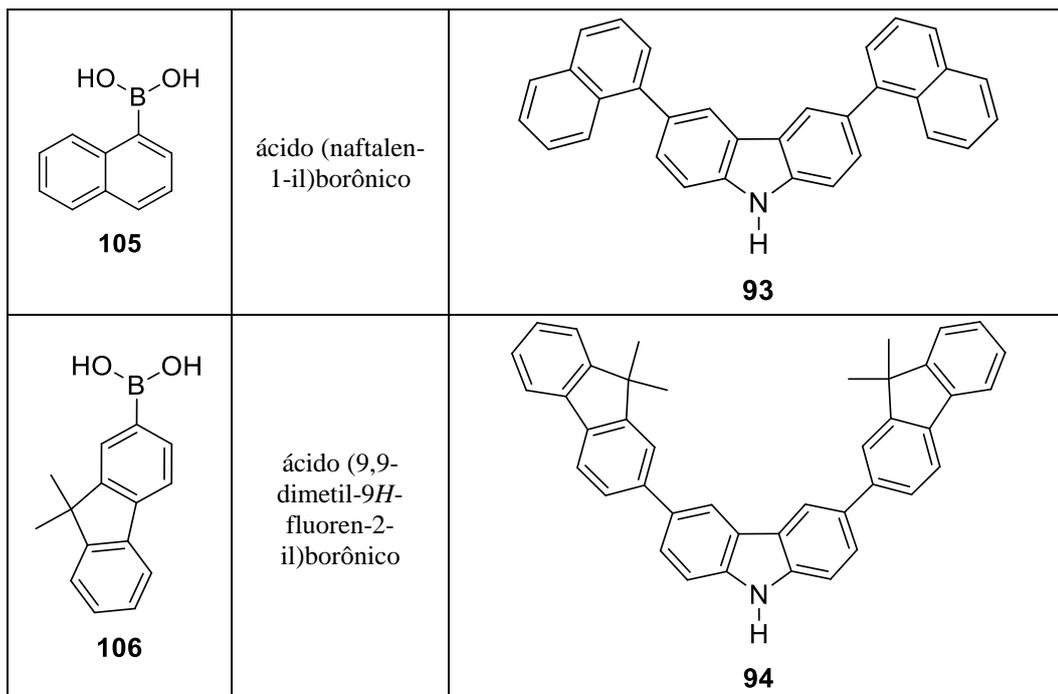
Fonte: O autor, 2021.

As estruturas dos ácidos borônicos (**97**) empregados nas reações de acoplamento de cruzado de Suzuki-Miyaura estão descritas na Tabela 1:

Tabela 1 – Estruturas dos ácidos borônicos empregados e dos produtos esperados.

Ácido Borônico	Nomenclatura	Produto Esperado
<p><b>99</b></p>	ácido fenilborônico	<p><b>87</b></p>

 <p><b>100</b></p>	<p>ácido (9H-fluorene-2-il)borônico</p>	 <p><b>88</b></p>
 <p><b>101</b></p>	<p>ácido (tiofen-2-il)borônico</p>	 <p><b>89</b></p>
 <p><b>102</b></p>	<p>ácido (tiofen-3-il)borônico</p>	 <p><b>90</b></p>
 <p><b>103</b></p>	<p>ácido (piren-1-il)borônico</p>	 <p><b>91</b></p>
 <p><b>104</b></p>	<p>ácido 2-(4-iodofenil)-6-metil-1,3,6,2-dioxazaborocano-4,8-diona</p>	 <p><b>92</b></p>



Fonte: O autor, 2022.

### 4.3 Análise comparativa das reações de Suzuki-Miyaura em aquecimento convencional e micro-ondas

#### 4.3.1 Rendimentos Cromatográficos

Tabela 2 – Rendimento cromatográfico dos produtos esperados em aquecimento convencional (95 °C).

Produto Esperado	Conversão	Seletividade
87	100%	50,52%
88	100%	0,00%
89	100%	0,00%
90	100%	7,93%
91	100%	0,00%
92	100%	0,00%
93	100%	92,00%
94	100%	0,00%

Fonte: O autor, 2022.

Tabela 3 – Rendimento cromatográfico dos produtos esperados em micro-ondas (95 °C).

Produto Esperado	Conversão	Seletividade
87	100%	80,57%
88	100%	0,00%
89	90,4%	1,28%
90	100%	52,50%
91	100%	0,00%
92	22,2%	0,00%
93	100%	47,10%
94	100%	14,90%

Fonte: O autor, 2022.

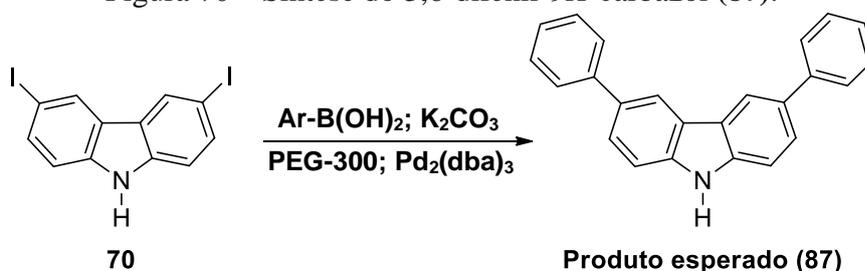
Tabela 4 – Rendimento cromatográfico dos produtos esperados em micro-ondas (130 °C).

Produto Esperado	Conversão	Seletividade
88	100%	0,00%
89	100%	0,00%
91	100%	0,00%
92	100%	0,00%
93	100%	26,60%
94	100%	2,67%

Fonte: O autor, 2022.

#### 4.3.2. Reação de síntese do 3,6-difenil-9H-carbazol (87)

A reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9H-carbazol (**70**) e o ácido fenilborônico (**99**), na presença de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) e das PdNPs estabilizadas por PEG-300 está representada na Figura 70.

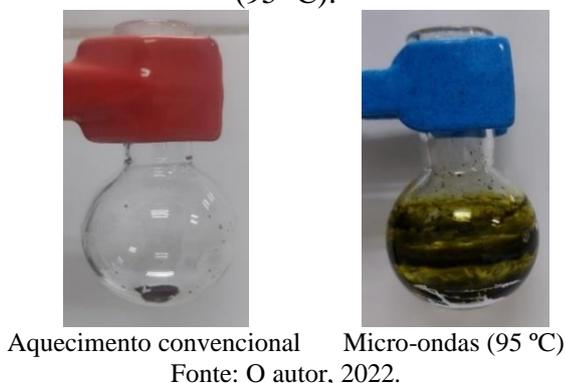
Figura 70 – Síntese do 3,6-difenil-9H-carbazol (**87**).

Fonte: O autor, 2022.

→ Produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C)

O produto bruto da síntese do 3,6-difenil-9*H*-carbazol (**87**) mostrou-se como um sólido de coloração avermelhada em condições de aquecimento convencional e um sólido de coloração amarelada em condições de micro-ondas (95 °C), conforme representado na Figura 71.

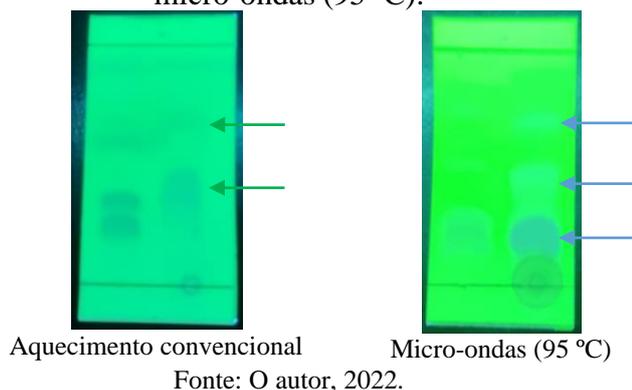
Figura 71 – Produtos obtidos na síntese do (**87**) em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C).



→ CCD dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C)

A imagem de CCD, representada da Figura 72, os spots à esquerda são do precursor 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e os spots à direita são dos produtos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C). Nos spots à direita, referente aos produtos, indica a ausência do 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) em ambos os casos. Em aquecimento convencional são observados dois possíveis produtos. Em micro-ondas (95 °C) são observados três possíveis produtos. O eluente utilizado foi uma mistura de hexano/acetato de etila (9:1) v/v.

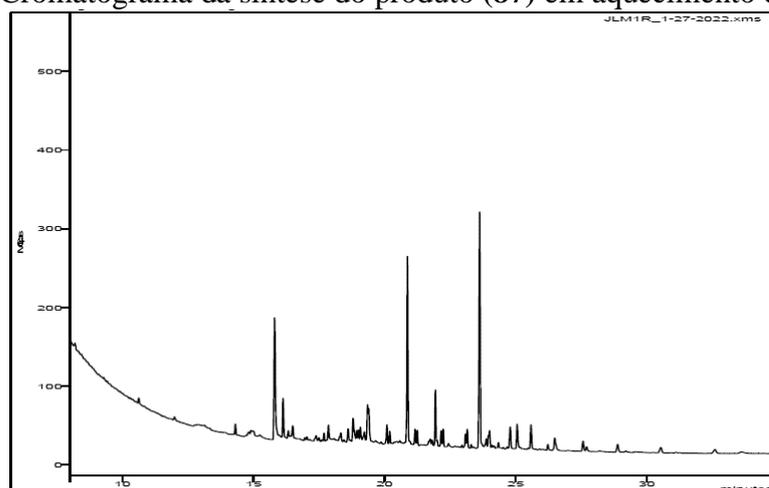
Figura 72 – CCD dos produtos obtidos na síntese do (**87**) em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C).



→ Análise dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C)

A análise do cromatograma da reação (Figura 73) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido fenilborônico (**99**) obtido em aquecimento convencional indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  180 (TR = 14,45) e de dois produtos minoritários cujos íons moleculares possuem  $m/z$  167 (TR = 15,57) e  $m/z$  185 (TR = 22,77).

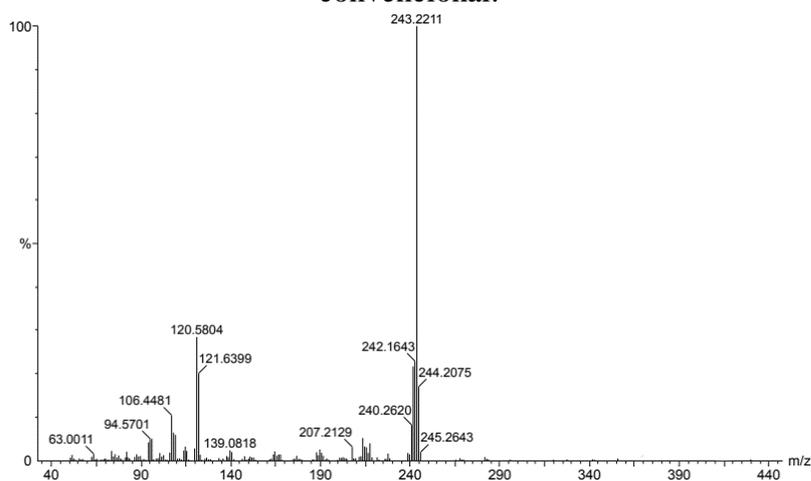
Figura 73 – Cromatograma da síntese do produto (**87**) em aquecimento convencional.



Fonte: O autor, 2022.

O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido fenilborônico (**99**) obtido em aquecimento convencional está representado na Figura 74.

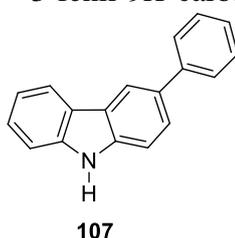
Figura 74 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de (**87**) em aquecimento convencional.



Fonte: O autor, 2022.

O íon molecular, que possui com  $m/z$  243 indica a presença do 9*H*-carbazol monoarilado, ou seja, 3-fenil-9*H*-carbazol (**107**), representado na Figura 75, como produto majoritário em detrimento do produto de acoplamento cruzado ( $m/z$  319) em aquecimento convencional.

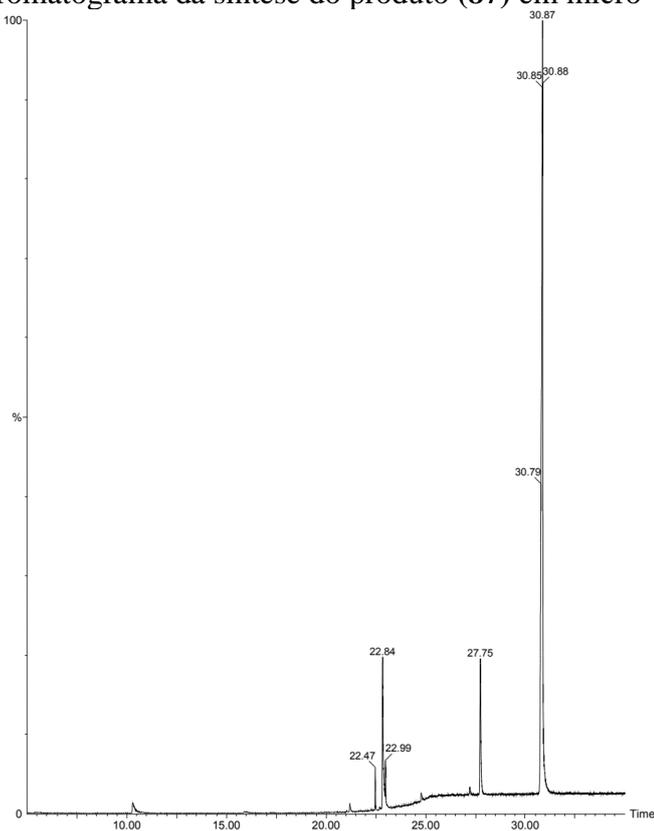
Figura 75 – 3-fenil-9*H*-carbazol (**107**).



Fonte: O autor, 2022.

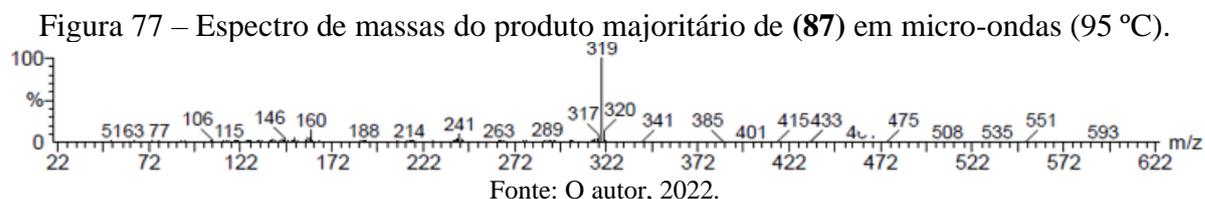
A análise do cromatograma da reação (Figura 76) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido fenilborônico (**99**) obtido em micro-ondas (95 °C) indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  319 (TR 30,87) e dois produtos minoritários cujos íons moleculares possuem  $m/z$  243 (TR = 22,84) e  $m/z$  319 (TR = 27,75).

Figura 76 – Cromatograma da síntese do produto (**87**) em micro-ondas (95 °C).



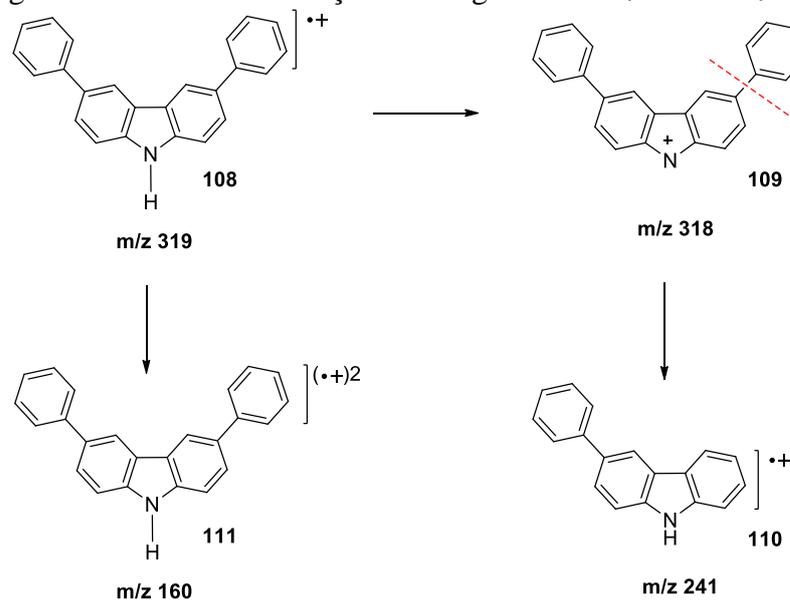
Fonte: O autor, 2022.

O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido fenilborônico (**99**) obtido em micro-ondas (95 °C) está representado na Figura 77.



O íon molecular, que possui  $m/z$  319 sugere a formação do 3,6-difenil-9*H*-carbazol (**70**) como produto principal em micro-ondas (95 °C). Adicionalmente, a presença dos fragmentos com  $m/z$  241 e com  $m/z$  160 reforça a possível formação do produto esperado (Figura 78).

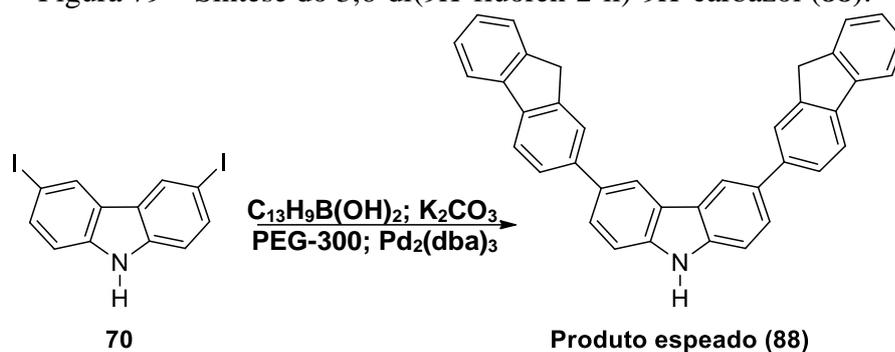
Figura 78 – Possível formação dos fragmentos  $m/z$  241 e  $m/z$  160.



#### 4.3.3 Reação de síntese do 3,6-di(9*H*-fluoren-2-il)-9*H*-carbazol (**88**)

A reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (9*H*-fluoren-2-il)borônico (**100**), na presença de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) e das PdNPs estabilizadas por PEG-300 está representada na Figura 79.

Figura 79 – Síntese do 3,6-di(9*H*-fluoren-2-il)-9*H*-carbazol (**88**).

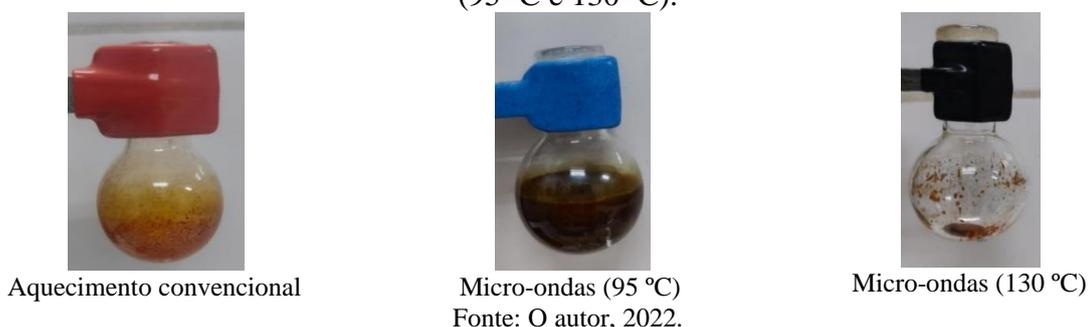


Fonte: O autor, 2022.

→ Produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

O produto bruto da síntese 3,6-di(9*H*-fluoren-2-il)-9*H*-carbazol (**88**) mostrou-se como um sólido de coloração laranja em condições de aquecimento convencional, um sólido de coloração marrom em condições de micro-ondas (95 °C) e um sólido de coloração avermelhada em condições de micro-ondas (130 °C), conforme representado na Figura 80.

Figura 80 – Produtos obtidos na síntese do (**88**) em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).

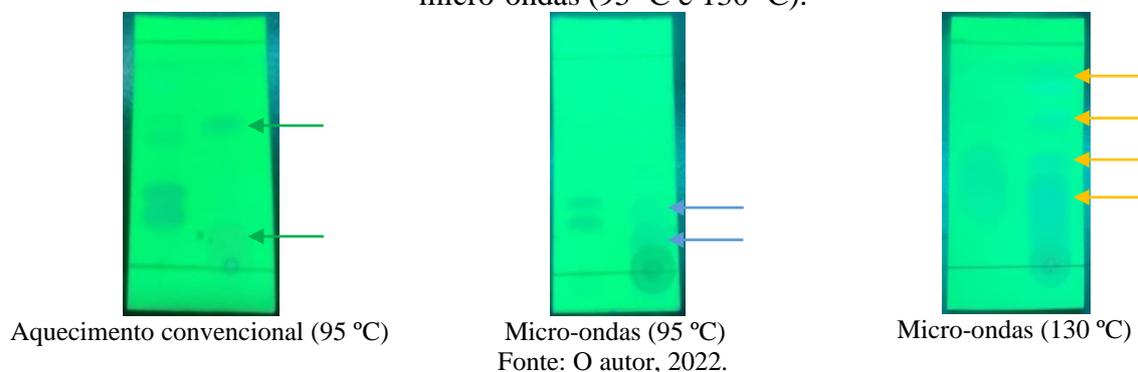


→ CCD dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

A imagem de CCD, representada da Figura 81, os spots à esquerda são do precursor 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e os spots à direita são dos produtos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C). Nos spots à direita, referente aos produtos, indica a ausência do 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) nos três casos. Em aquecimento

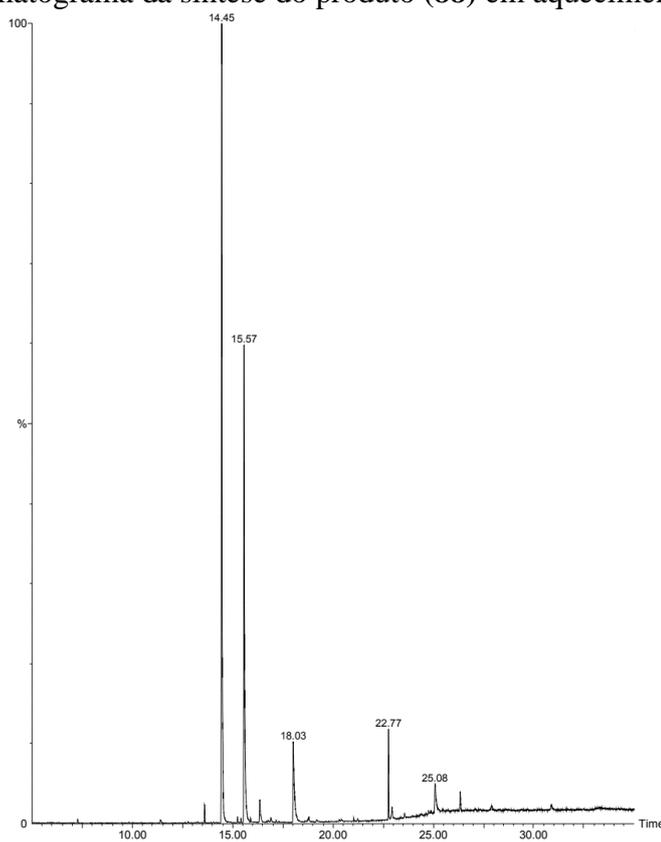
convencional são observados dois possíveis produtos. Em micro-ondas (95 °C) são observados dois possíveis produtos e em micro-ondas (130 °C) são observados quatro produtos possíveis. O eluente utilizado foi uma mistura de hexano/acetato de etila (9:1) v/v.

Figura 81 – CCD dos produtos obtidos na síntese do **(88)** em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).



→ Análise dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

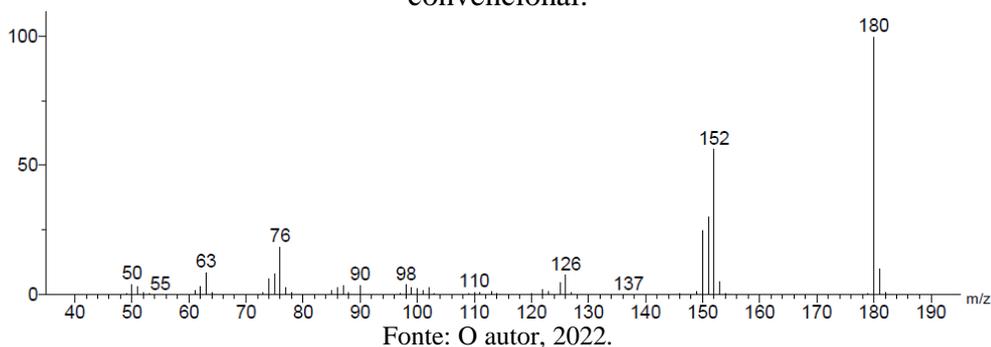
Figura 82 – Cromatograma da síntese do produto **(88)** em aquecimento convencional.



A análise do cromatograma da reação (Figura 82) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (9*H*-fluoren-2-il)borônico (**100**) em aquecimento convencional indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  180 (TR = 14,45) e de dois produtos minoritários cujos íons moleculares possuem  $m/z$  167 (TR = 15,57) e  $m/z$  185 (TR = 22,77).

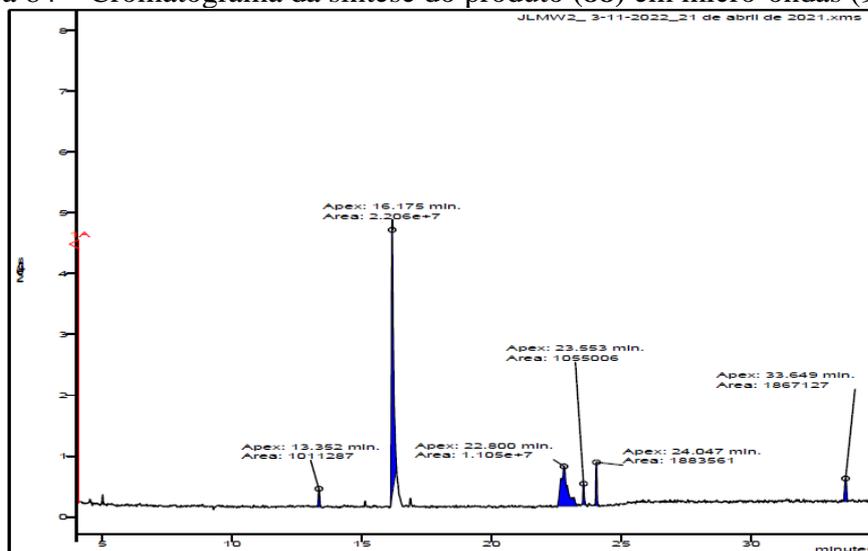
O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (9*H*-fluoren-2-il)borônico (**100**) obtido em aquecimento convencional está representado na Figura 83.

Figura 83 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de (**88**) em aquecimento convencional.



O íon molecular, que possui  $m/z$  180 indica que não houve a reação de acoplamento cruzado em aquecimento convencional, cujo produto esperado possui o íon molecular com  $m/z$  495.

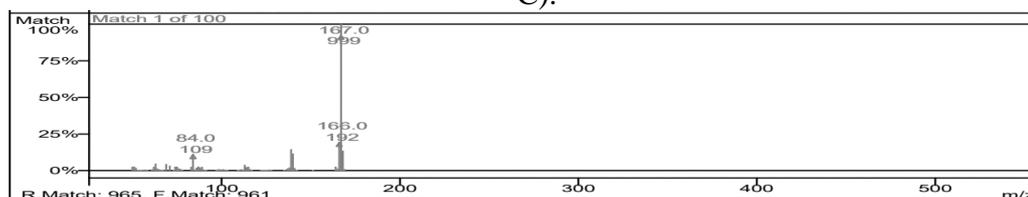
Figura 84 – Cromatograma da síntese do produto (**88**) em micro-ondas (95 °C).



A análise do cromatograma da reação (Figura 84) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (9*H*-fluoren-2-il)borônico (**100**) obtido em micro-ondas (95 °C) indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possuem  $m/z$  167 (TR = 16,18) e outros cinco produtos minoritários cujos com íons moleculares possuem  $m/z$  166 (TR = 13,35),  $m/z$  331 (TR = 22,80),  $m/z$  70 (TR = 23,55),  $m/z$  149 (TR = 24,07) e  $m/z$  330 (TR = 33,65).

O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (9*H*-fluoren-2-il)borônico (**100**) obtido em micro-ondas (95 °C) está representado na Figura 85.

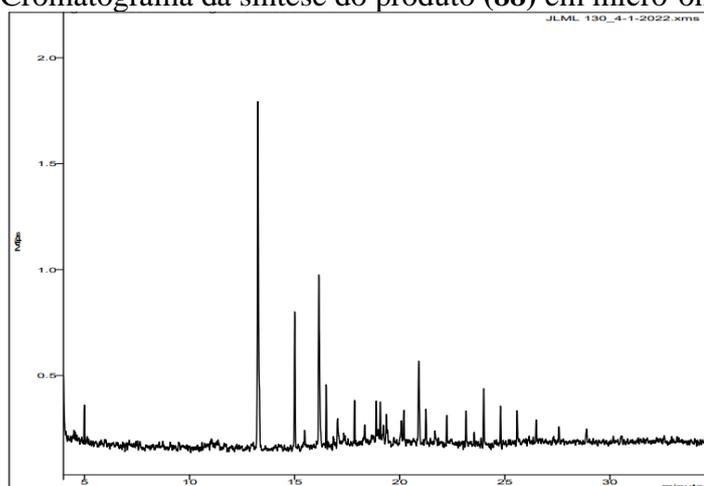
Figura 85 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de (**88**) em micro-ondas (95 °C).



Fonte: O autor, 2022.

A análise do cromatograma da reação (Figura 86) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (9*H*-fluoren-2-il)borônico (**100**) obtido em micro-ondas (130 °C) indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  166 (TR = 13,25) e outros nove produtos minoritários com íons moleculares  $m/z$  105 (TR = 4,99),  $m/z$  73 (TR = 15,07),  $m/z$  167 (TR = 16,17),  $m/z$  73 (TR = 16,50),  $m/z$  73 (TR = 17,84),  $m/z$  69 (TR = 20,90),  $m/z$  73 (TR = 21,14),  $m/z$  73 (TR = 23,19) e  $m/z$  73 (TR = 25,58).

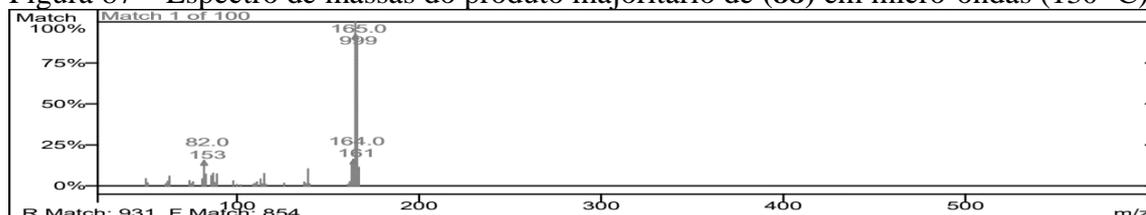
Figura 86 – Cromatograma da síntese do produto (**88**) em micro-ondas (130 °C).



Fonte: O autor, 2022.

O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (9*H*-fluoren-2-il)borônico (**100**) obtido em micro-ondas (130 °C) está representado na Figura 87.

Figura 87 – Espectro de massas do produto majoritário de (**88**) em micro-ondas (130 °C).

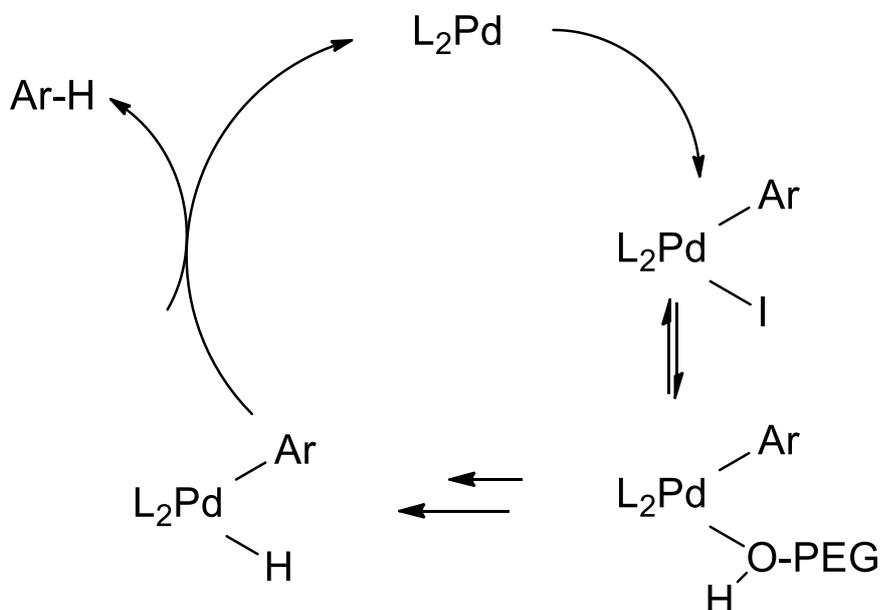


Fonte: O autor, 2022.

A presença do íon molecular, que possui  $m/z$  167 sugere a formação do 9*H*-carbazol (**1**) como produto principal e, também, mostra que não ocorreu a reação de acoplamento cruzado também em micro-ondas (95 °C e 130 °C). Entretanto, a presença do 9*H*-carbazol (**1**) na reação aponta para uma hidrodessalogenação 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**), o que indica tratar-se de uma via competitiva nestas condições.

A formação de produtos dessalogenados pode ser facilitada em condições redutoras e em maiores temperaturas. Nesse caso, a mediação do PEG-300 pode possibilitar a ocorrência de um mecanismo que envolve uma eliminação  $\beta$ , representado na Figura 88.

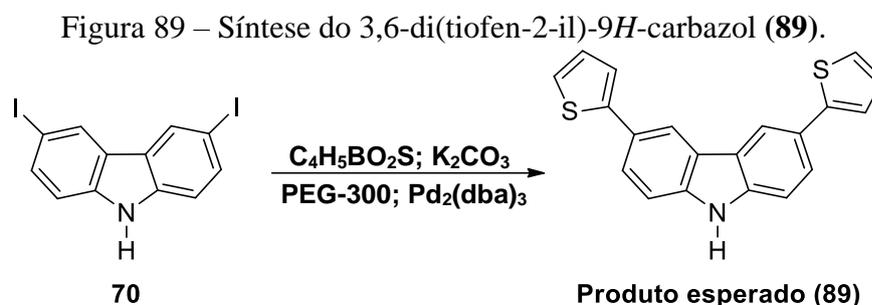
Figura 88 – Mecanismo de uma eliminação  $\beta$ .



Fonte: Adaptado de CAREY; SUNDBERG, 2007, p.548 - Parte A.

#### 4.3.4 Reação de síntese do 3,6-di(tiofen-2-il)-9H-carbazol (**89**)

A reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9H-carbazol (**70**) e o ácido (tiofen-2-il)borônico (**101**), na presença de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) e das PdNPs estabilizadas por PEG-300 está representada na Figura 89.



Fonte: O autor, 2022.

→ Produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

O produto bruto da síntese 3,6-di(tiofen-2-il)-9H-carbazol (**89**) mostrou-se como um óleo de coloração amarelada em condições de aquecimento convencional e como um sólido de coloração marrom em condições de micro-ondas (95 °C e 130 °C), conforme representado na Figura 90.

Figura 90 – Produtos obtidos na síntese do (**89**) em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).

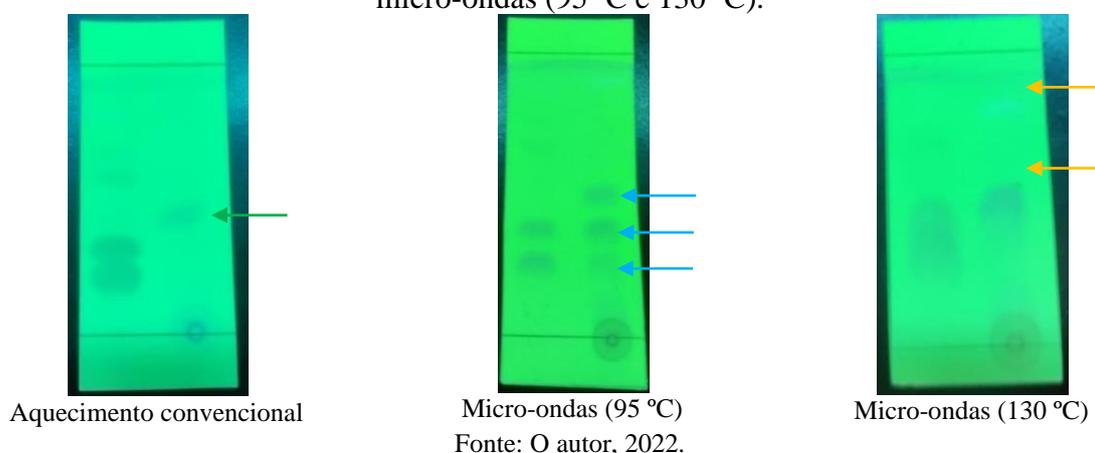


Fonte: O autor, 2022.

→ CCD dos produtos obtidos em aquecimento convencional (95 °C) e micro-ondas (95 °C)

A imagem de CCD, representada da Figura 91, os spots à esquerda são do precursor 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e os spots à direita são dos produtos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C). Nos spots à direita, referente aos produtos, indica a ausência do 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) nos três casos. Em aquecimento convencional, são observados um único possível produto. Em micro-ondas (95 °C) são observados três possíveis produtos e em micro-ondas (130 °C) são observados dois possíveis produtos. O eluente utilizado foi uma mistura de hexano/acetato de etila (9:1) v/v

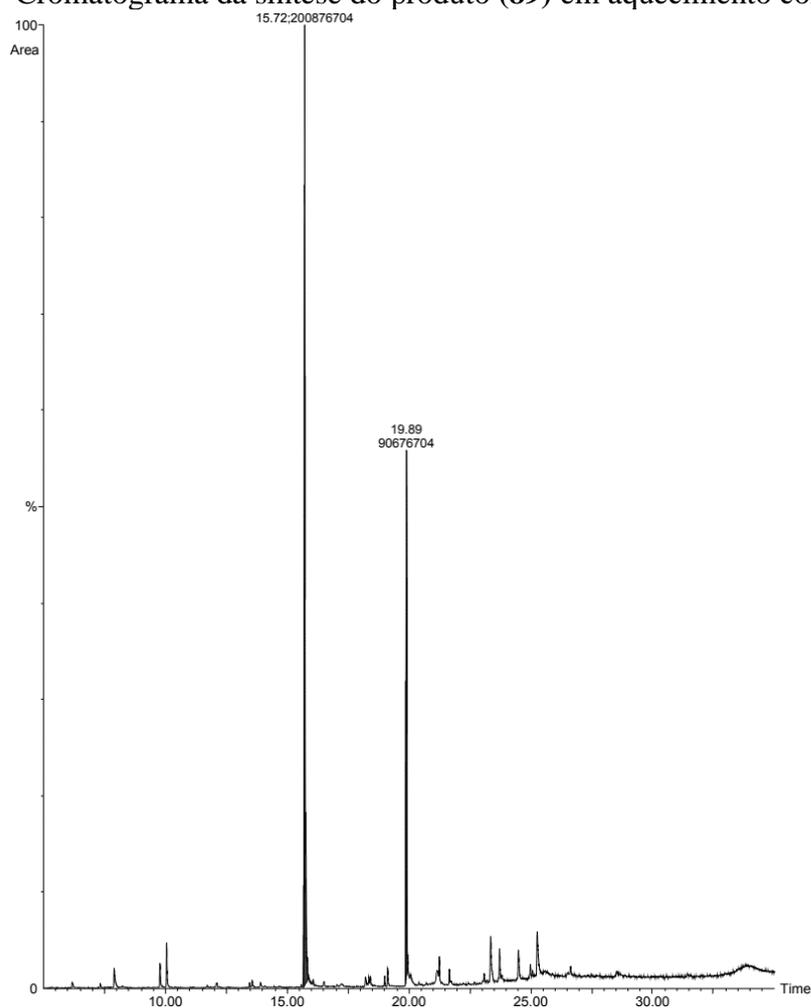
Figura 91 – CCD dos produtos obtidos na síntese do (**89**) em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).



→ Análise dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

A análise do cromatograma da reação (Figura 92) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (tiofen-2-il)borônico (**101**) obtido em aquecimento convencional indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui com  $m/z$  167 (TR = 15,72).

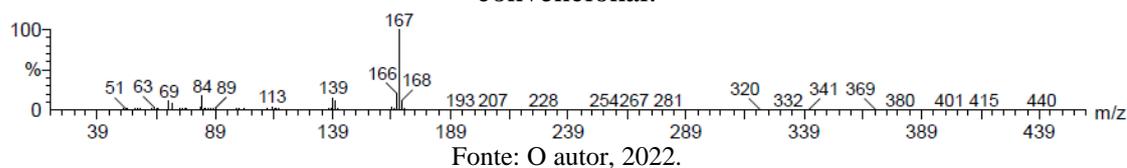
Figura 92 – Cromatograma da síntese do produto (**89**) em aquecimento convencional.



Fonte: O autor, 2022.

O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (tiofen-2-il)borônico (**101**) obtido em aquecimento convencional está representado na Figura 93.

Figura 93 – Espectro de massas da do produto majoritário da síntese de (**89**) em aquecimento convencional.

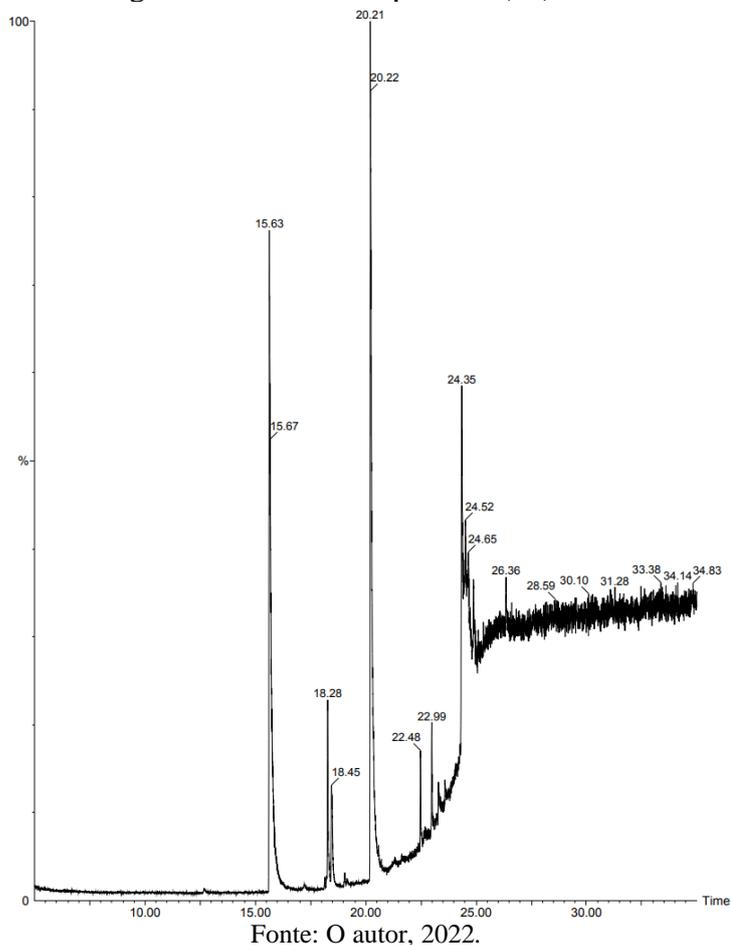


Fonte: O autor, 2022.

A presença do íon molecular, que possui  $m/z$  167 indica a presença de 9*H*-carbazol (**1**) como produto majoritário e sugere que o produto de hidrodessalogenação foi formado em detrimento do produto de acoplamento cruzado ( $m/z$  331) em aquecimento convencional.

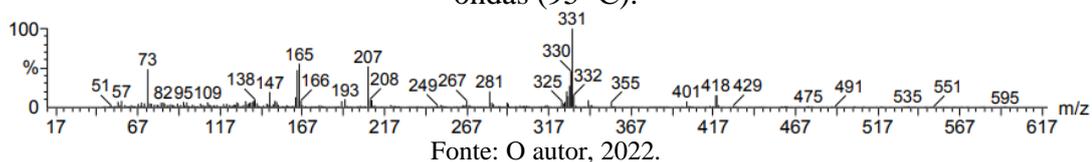
A análise do cromatograma da reação (Figura 94) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (tiofen-2-il)borônico (**101**) obtido em micro-ondas (95 °C) indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  293 (TR = 20,21) e cinco produtos minoritários cujos íons moleculares possuem  $m/z$  167 (TR = 15,63),  $m/z$  167 (TR = 18,28),  $m/z$  149 (TR = 22,99),  $m/z$  419 (TR = 24,35) e  $m/z$  331 (TR = 24,52).

Figura 94 – Cromatograma da síntese do produto (**89**) em micro-ondas (95 °C)



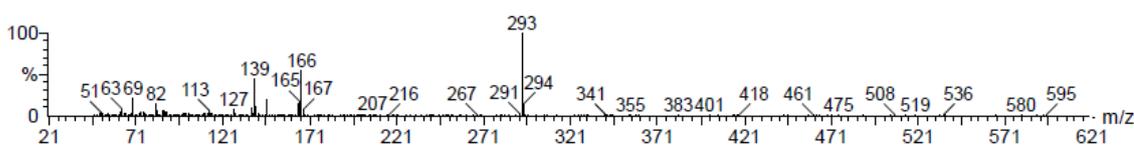
O espectro de massas do produto minoritário ( $m/z$  331) da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (tiofen-2-il)borônico (**101**) obtido em micro-ondas (95 °C) está representado na Figura 95.

Figura 95 – Espectro de massas do produto minoritário ( $m/z$  331) da síntese de (**89**) em micro-ondas (95 °C).



Neste caso, a presença do íon molecular, que possui  $m/z$  331 sugere a formação do 3,6-di(tiofen-2-il)-9*H*-carbazol (**89**), porém como produto minoritário. De acordo com o perfil observado no cromatograma, a presença do íon molecular, que apresenta  $m/z$  293 e do fragmento em  $m/z$  166 sugerem a formação do 9*H*-carbazol monoiodado (**97**), como produto majoritário em micro-ondas (95 °C) e aponta para a ocorrência da via da hidrodesalogenação do substrato 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**). O espectro de massas está representado na Figura 96.

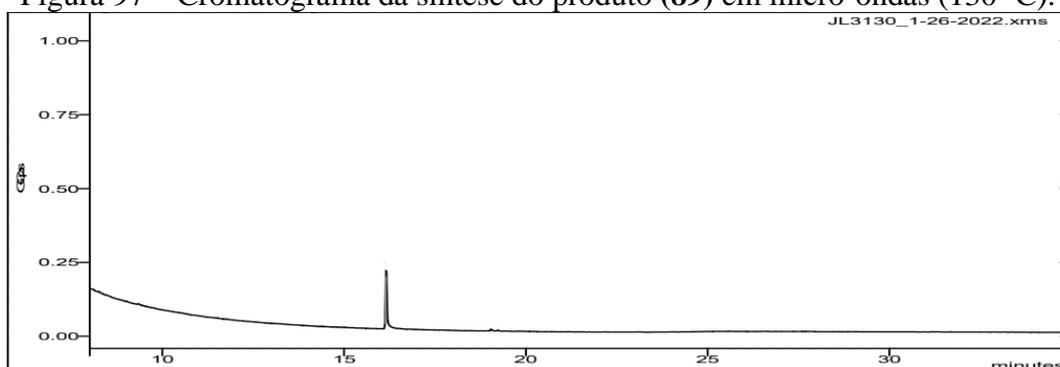
Figura 96 – Espectro de massas do produto majoritário ( $m/z$  293) da síntese de (**89**) em micro-ondas (95 °C).



Fonte: O autor, 2022.

A análise do cromatograma da reação (Figura 97) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**79**) e o ácido (tiofen-2-il)borônico (**101**) obtido em micro-ondas (130 °C) sugere a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  167 (TR = 16,15).

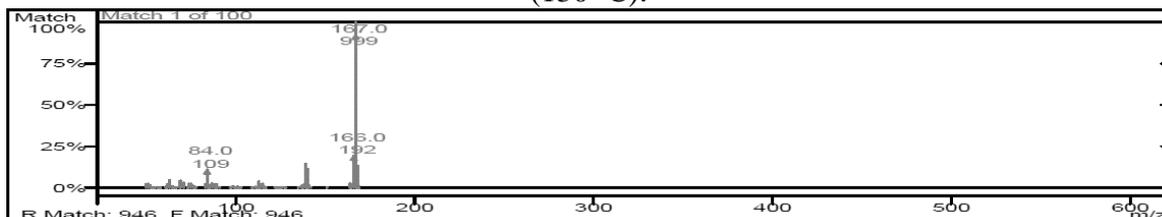
Figura 97 – Cromatograma da síntese do produto (**89**) em micro-ondas (130 °C).



Fonte: O autor, 2022.

O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (tiofen-2-il)borônico (**101**) obtido em micro-ondas (130 °C) está representado na Figura 98.

Figura 98 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de (89) em micro-ondas (130 °C).



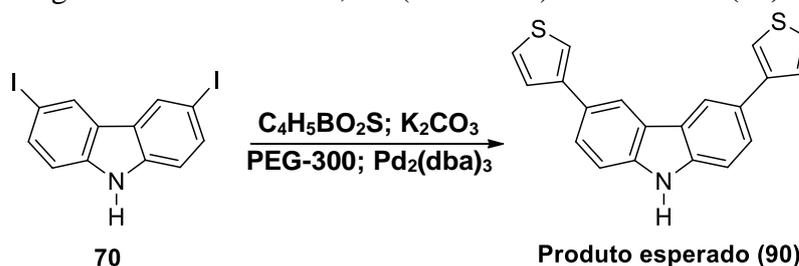
Fonte: O autor, 2022.

A presença do íon molecular, que possui  $m/z$  167 sugere a presença do 9*H*-carbazol (1) como produto majoritário da reação e sugere, mais uma vez, a hidrodessalogenação dupla do produto da reação de Suzuki-Miyaura.

#### 4.3.5 Reação de síntese do 3,6-di(tiofen-3-il)-9*H*-carbazol (90)

A reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (70) e o ácido (tiofen-3-il)borônico (102), na presença de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) e das PdNPs estabilizadas por PEG-300 está representada na Figura 99.

Figura 99 – Síntese do 3,6-di(tiofen-3-il)-9*H*-carbazol (90).

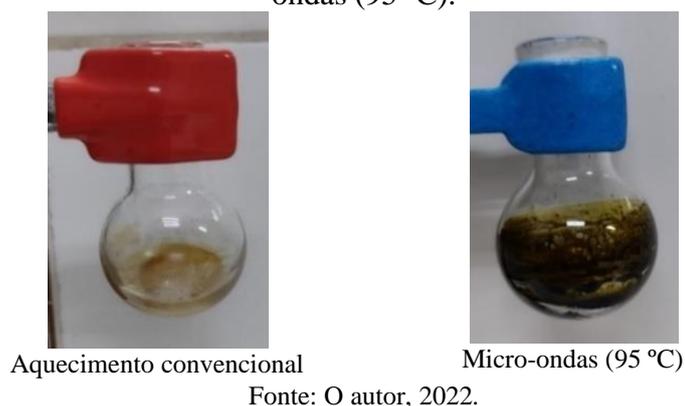


Fonte: O autor, 2022.

→ Produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C)

O produto bruto da síntese 3,6-di(tiofen-3-il)-9*H*-carbazol (90) mostrou-se como um óleo de coloração amarelada em condições de aquecimento convencional e como um sólido de coloração marrom em condições de micro-ondas (95 °C), conforme representado na Figura 100.

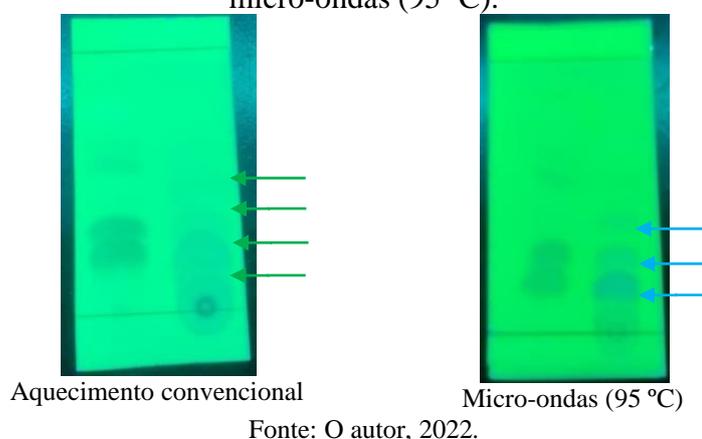
Figura 100 – Produtos obtidos na síntese do **(90)** em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C).



→ CCD dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C)

A imagem de CCD, representada da Figura 101, os spots à esquerda são do precursor 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e os spots à direita são dos produtos em aquecimento convencional (95 °C) e micro-ondas (95 °C e 130 °C). Nos spots à direita, referente aos produtos, indica a ausência do 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) nos três casos. Em aquecimento convencional são observados quatro possíveis produtos. Em micro-ondas (95 °C) são observados três possíveis produtos. O eluente utilizado foi uma mistura de hexano/acetato de etila (9:1) v/v.

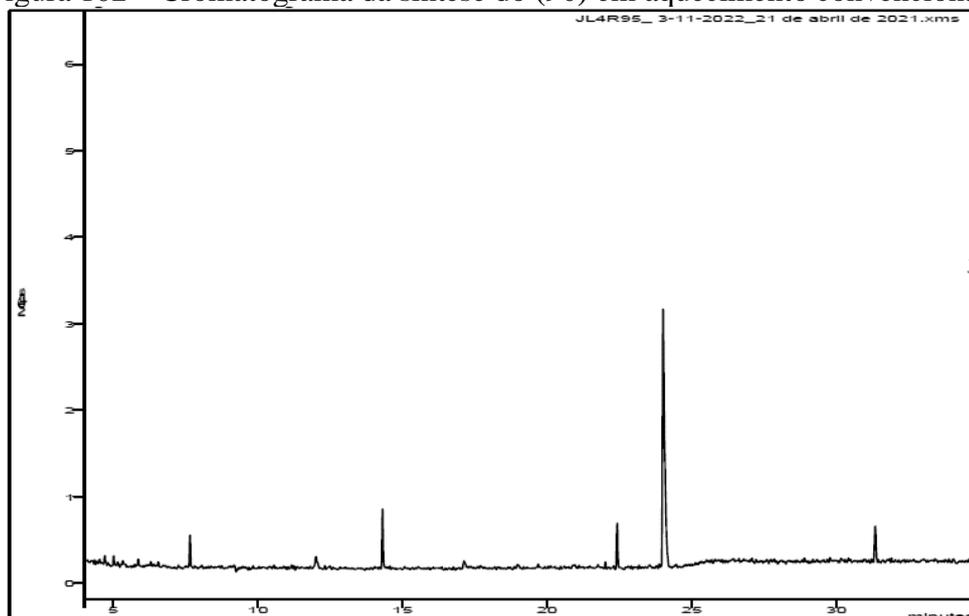
Figura 101 – CCD dos produtos obtidos na síntese do **(90)** em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C).



→ Análise dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C)

A análise do cromatograma da reação (Figura 102) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (tiofen-3-il)borônico (**102**) obtido em aquecimento convencional indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  249 (TR = 24,01) e quatro produtos minoritários cujos íons moleculares possuem  $m/z$  57,2 (TR = 7,65),  $m/z$  97,1 (TR = 14,31),  $m/z$  249 (TR = 22,42) e  $m/z$  331 (TR = 31,34).

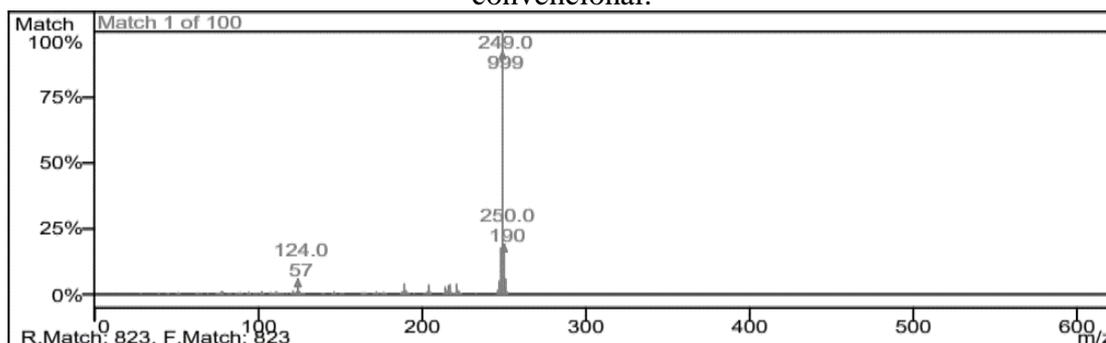
Figura 102 – Cromatograma da síntese do (**90**) em aquecimento convencional.



Fonte: O autor, 2022.

O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (tiofen-2-il)borônico (**102**) obtido em aquecimento convencional está representado na Figura 103.

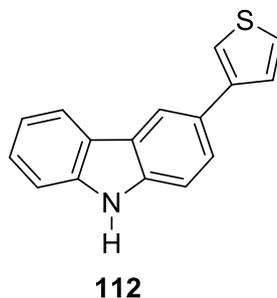
Figura 103 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de (**90**) aquecimento convencional.



Fonte: O autor, 2022.

A presença do íon molecular, que possui  $m/z$  249 (TR = 24,01) aponta para a possível formação do produto monoarilado, ou seja, 3-(tiofen-3-il)-9*H*-carbazol (**112**), representado na Figura 104, como produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura.

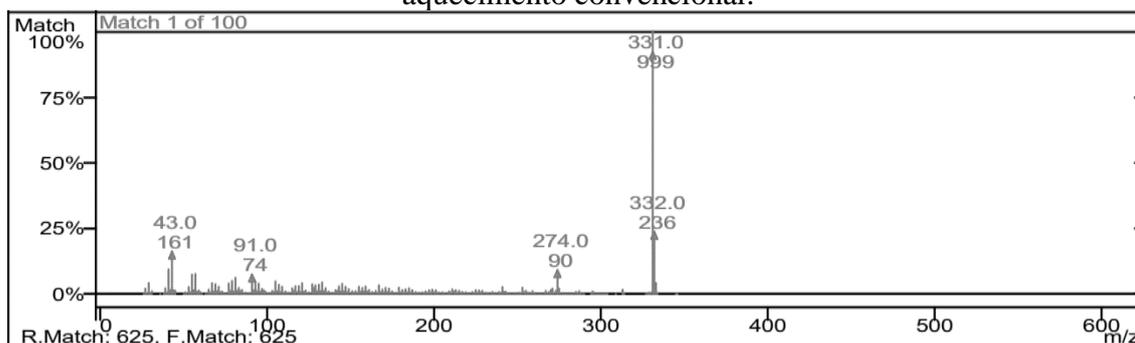
Figura 104 – 3-(tiofen-3-il)-9*H*-carbazol (**112**).



Fonte: O autor, 2022.

Além disso, o cromatograma desta reação em aquecimento convencional indica também a presença do íon molecular, que possui  $m/z$  331, que aponta para a possível formação do 3,6-di(tiofen-3-il)-9*H*-carbazol (**90**) como um dos produtos minoritários. O espectro de massas deste provável produto está representado na Figura 105.

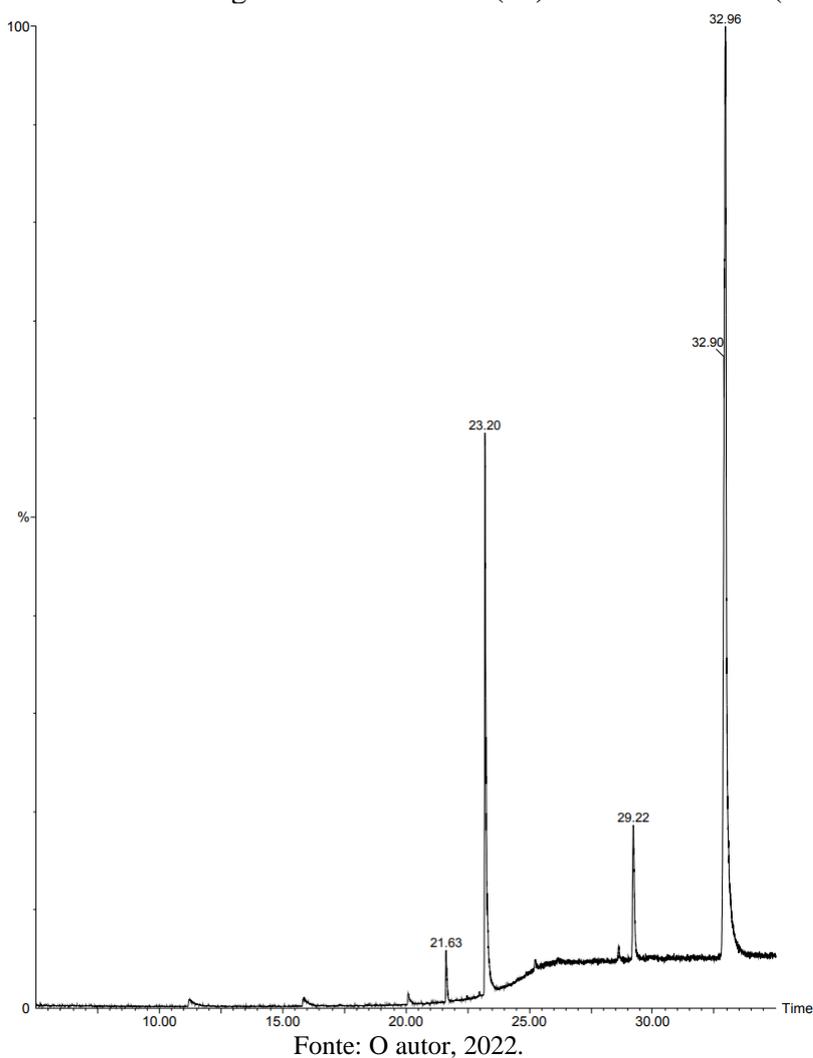
Figura 105 – Espectro de massas do produto minoritário ( $m/z$  331) da síntese de (**90**) aquecimento convencional.



Fonte: O autor, 2022.

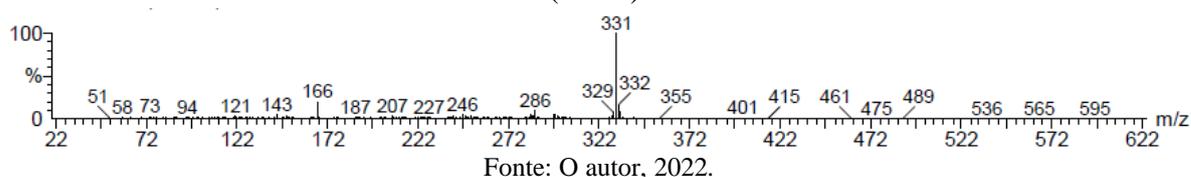
A análise do cromatograma (Figura 106) da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (tiofen-3-il)borônico (**102**) obtido em micro-ondas (95 °C) indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  331 (TR = 32,96) e dois produtos minoritários cujos íons moleculares possuem  $m/z$  249 (TR = 23,20) e  $m/z$  331 (TR = 29,22).

Figura 106 – Cromatograma da síntese do **(90)** em micro-ondas (95 °C).



O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre 3,6-diodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (tiofen-3-il)borônico (**102**) obtido em micro-ondas (95 °C) está representado na Figura 107. A presença do íon molecular  $m/z$  331 sugere a formação do 3,6-di(tiofen-3-il)-9*H*-carbazol (**90**), o qual é o produto diarilado desta reação.

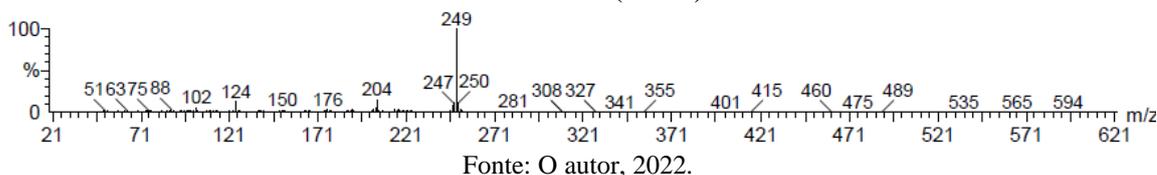
Figura 107 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de **(90)** em micro-ondas (95 °C).



O cromatograma da reação em micro-ondas (95 °C) indica também a presença de um produto cujo íon molecular possui  $m/z$  249, que aponta para a possível monoarilação. O

espectro de massas deste provável produto monoarilado (**112**) está representado na Figura 108.

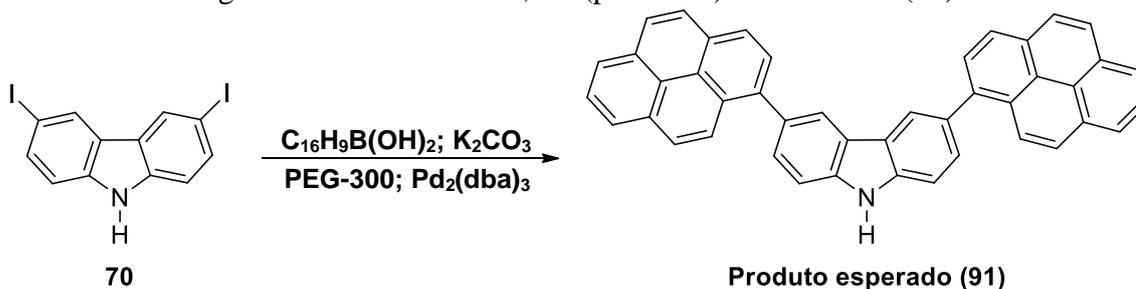
Figura 108 – Espectro de massas do produto minoritário ( $m/z$  249) da síntese de (**90**) em micro-ondas (95 °C).



#### 4.3.6 Reação de síntese do 3,6-di(piren-1-il)-9H-carbazol (**91**)

A reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9H-carbazol (**70**) e o ácido (piren-1-il)borônico (**103**), na presença de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) e das PdNPs estabilizadas por PEG-300 está representada na Figura 109.

Figura 109 – Síntese do 3,6-di(piren-1-il)-9H-carbazol (**91**).

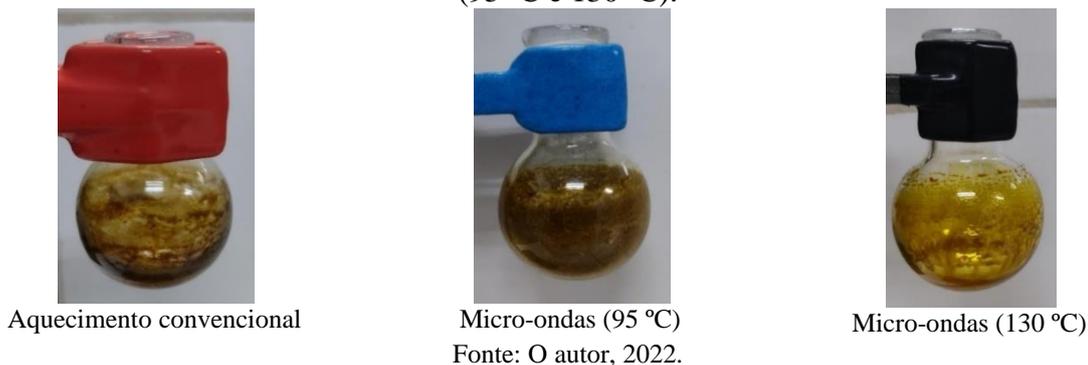


Fonte: O autor, 2022.

→ Produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

O produto bruto da síntese 3,6-di(piren-1-il)-9H-carbazol (**91**) mostrou-se como um óleo de coloração amarelada em condições de aquecimento convencional e em micro-ondas (130 °C) e como um sólido de coloração amarela em condições de micro-ondas (95 °C), conforme representado na Figura 110.

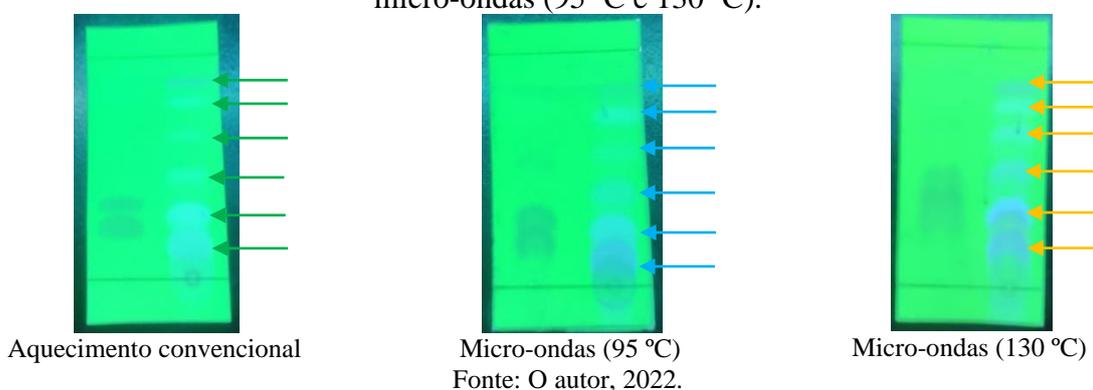
Figura 110 – Produtos obtidos na síntese de **(91)** em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).



→ CCD dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

A imagem de CCD, representada da Figura 111, os spots à esquerda são do precursor 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e os spots à direita são dos produtos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C). Nos spots à direita, referente aos produtos, indica a ausência do 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) nos três casos. Além disso, em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C) são observados seis possíveis produtos. O eluente utilizado foi uma mistura de hexano/acetato de etila (9:1) v/v.

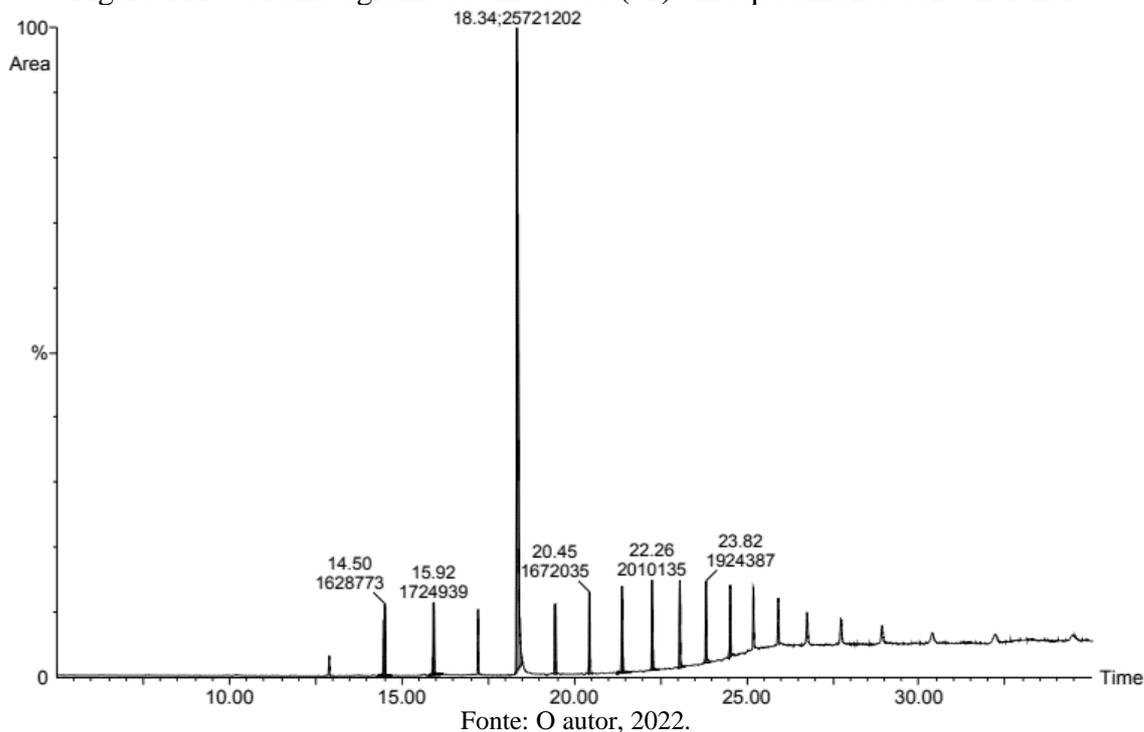
Figura 111 – CCD dos produtos obtidos na síntese do **(91)** em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).



→ Análise dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

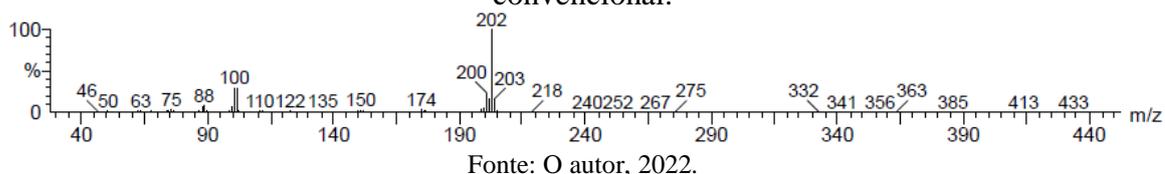
A análise do cromatograma da reação (Figura 112) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (piren-1-il)borônico (**103**) obtido em aquecimento convencional indica a presença de um único produto cujo íon molecular possui  $m/z$  202 (TR = 18,34).

Figura 112 – Cromatograma da síntese do (**91**) em aquecimento convencional.

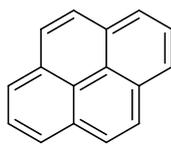


O espectro de massas do produto da reação de Suzuki-Miyaura entre 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (piren-1-il)borônico (**103**) obtido em aquecimento convencional está representado na Figura 113.

Figura 113 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de (**91**) em aquecimento convencional.



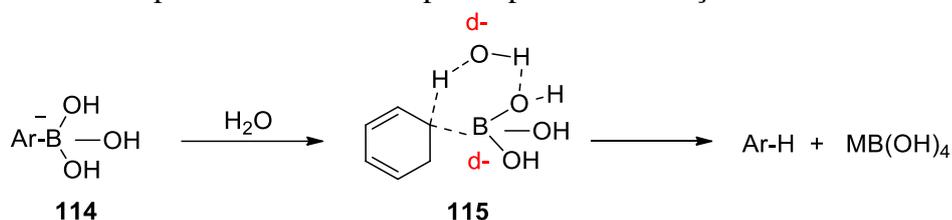
A presença do íon molecular, que possui  $m/z$  202 sugere a formação do pireno (**113**), representado na Figura 114, como produto principal em aquecimento convencional e aponta para uma reação lateral de protodesborilação do ácido (piren-1-il)borônico (**103**).

Figura 114 – Pireno (**113**).**113**

Fonte: O autor, 2022.

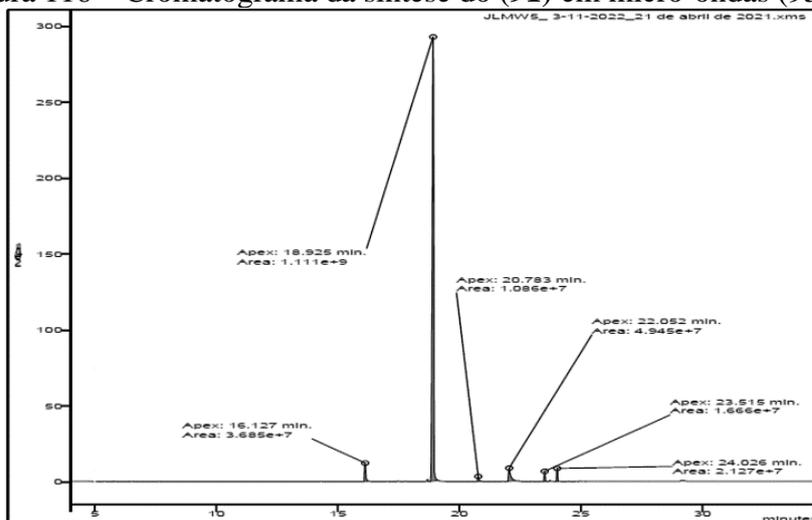
Esta reação pode ocorrer como via secundária da reação de Suzuki-Miyaura e, geralmente, está associada à formação de um intermediário boronato, seguida do ataque de uma molécula de água, culminando com a formação de  $B(OH)_4^-$  e do fragmento orgânico reduzido, conforme Figura 115.

Figura 115 – Proposta de mecanismo para a protodesborilação dos ácidos borônicos.



Fonte: O autor, 2022.

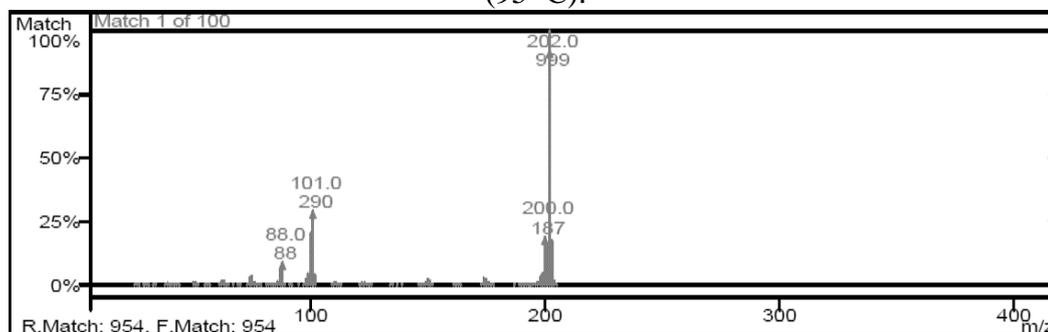
A análise do cromatograma da reação (Figura 116) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (piren-1-il)borônico (**103**) obtido em micro-ondas (95 °C) indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  202 (TR = 18,92) e cinco produtos minoritários cujos íons moleculares possuem  $m/z$  167 (TR = 16,12),  $m/z$  77 (TR = 20,78),  $m/z$  189 (TR = 22,05),  $m/z$  70 (TR = 23,51) e  $m/z$  149 (TR = 24,02).

Figura 116 – Cromatograma da síntese do (**91**) em micro-ondas (95 °C).

Fonte: O autor, 2022.

O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (piren-1-il)borônico (**103**) obtido em micro-ondas (95 °C) está representado na Figura 117.

Figura 117 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de (**91**) em micro-ondas (95 °C).

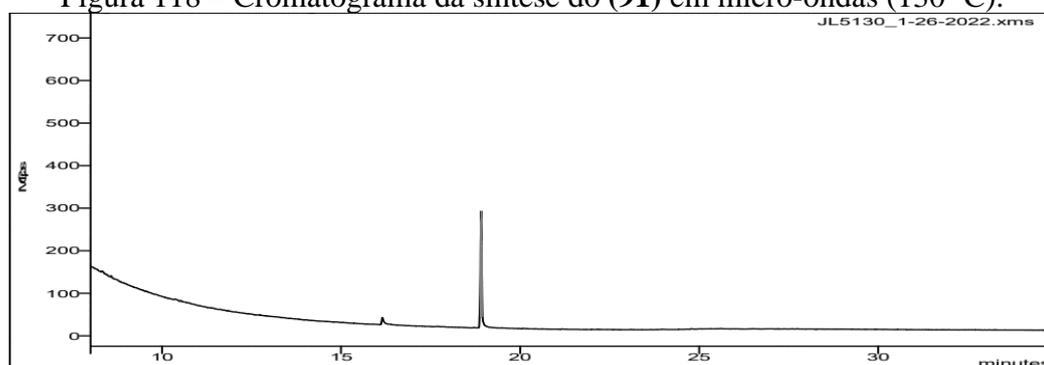


Fonte: O autor, 2022.

A presença do íon molecular, que possui  $m/z$  202 sugere a formação do pireno (**113**) no meio reacional e indica novamente uma reação lateral de protodesborilação, neste caso, envolvendo o ácido (piren-1-il)borônico (**103**), evidenciando que as condições não favoreceram a formação do produto esperado ( $m/z$  567).

A análise do cromatograma da reação (Figura 118) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (piren-1-il)borônico (**103**) obtido em micro-ondas (130 °C) indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  202 (TR = 18,91) e um produto minoritário com íon molecular  $m/z$  167 (TR = 4,02).

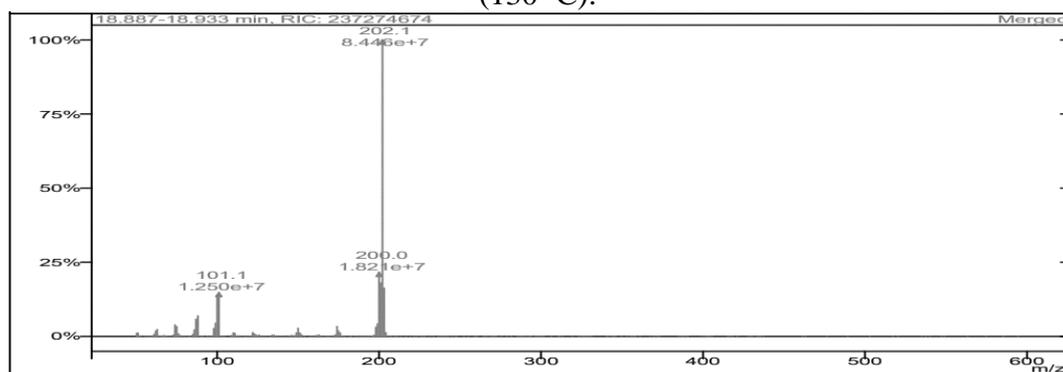
Figura 118 – Cromatograma da síntese do (**91**) em micro-ondas (130 °C).



Fonte: O autor, 2022.

O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (piren-1-il)borônico (**103**) obtido em micro-ondas (130 °C) está representado na Figura 119.

Figura 119 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de **(91)** em micro-ondas (130 °C).



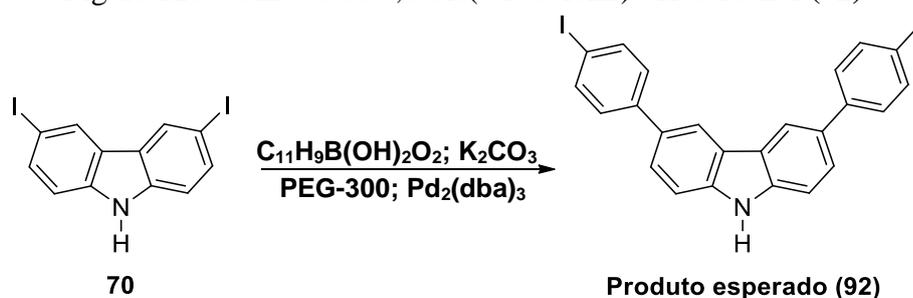
Fonte: O autor, 2022.

A presença do íon molecular, que possui  $m/z$  202 indica a formação do pireno (**113**) como produto majoritário em micro-ondas (130 °C), evidenciando a protodesborilação do ácido (piren-1-il)borônico (**103**) e que as condições não favoreceram a formação do produto esperado ( $m/z$  567).

#### 4.3.7 Reação de síntese do 3,6-bis(4-iodofenil)-9H-carbazol (**92**)

A reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9H-carbazol (**70**) e o ácido 2-(4-iodofenil)-6-metil-1,3,6,2-dioxazaborocano-4,8-diona (**104**), na presença de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) e das PdNPs estabilizadas por PEG-300 está representada na Figura 120.

Figura 120 – Síntese do 3,6-bis(4-iodofenil)-9H-carbazol (**92**).



Fonte: O autor, 2022.

→ Produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

O produto bruto da síntese 3,6-bis(4-iodofenil)-9*H*-carbazol (**92**) mostrou-se como um óleo de coloração amarelada em condições de aquecimento convencional, como um sólido de coloração amarela em condições de micro-ondas (95 °C) e como um sólido de coloração marrom em condições de micro-ondas (130 °C), conforme representado na Figura 121.

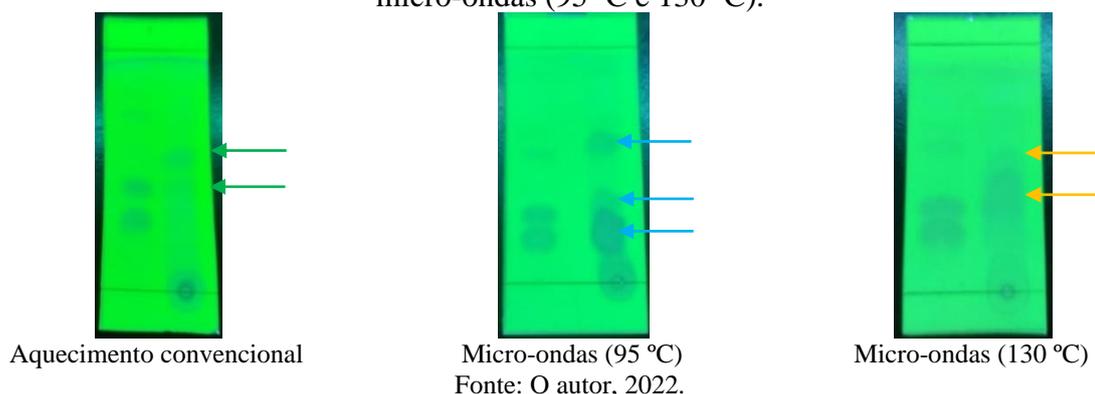
Figura 121 – Produtos obtidos na síntese do (**92**) em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).



→ CCD dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

A imagem de CCD, representada da Figura 122, os spots à esquerda são do precursor 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e os spots à direita são dos produtos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C). Nos spots à direita, referente aos produtos, indica a ausência do 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) nos três casos. Em aquecimento convencional são observados dois possíveis produtos. Em micro-ondas (95 °C) são observados dois possíveis produtos e em micro-ondas (130 °C) são observados dois possíveis. O eluente utilizado foi uma mistura de hexano/acetato de etila (9:1) v/v.

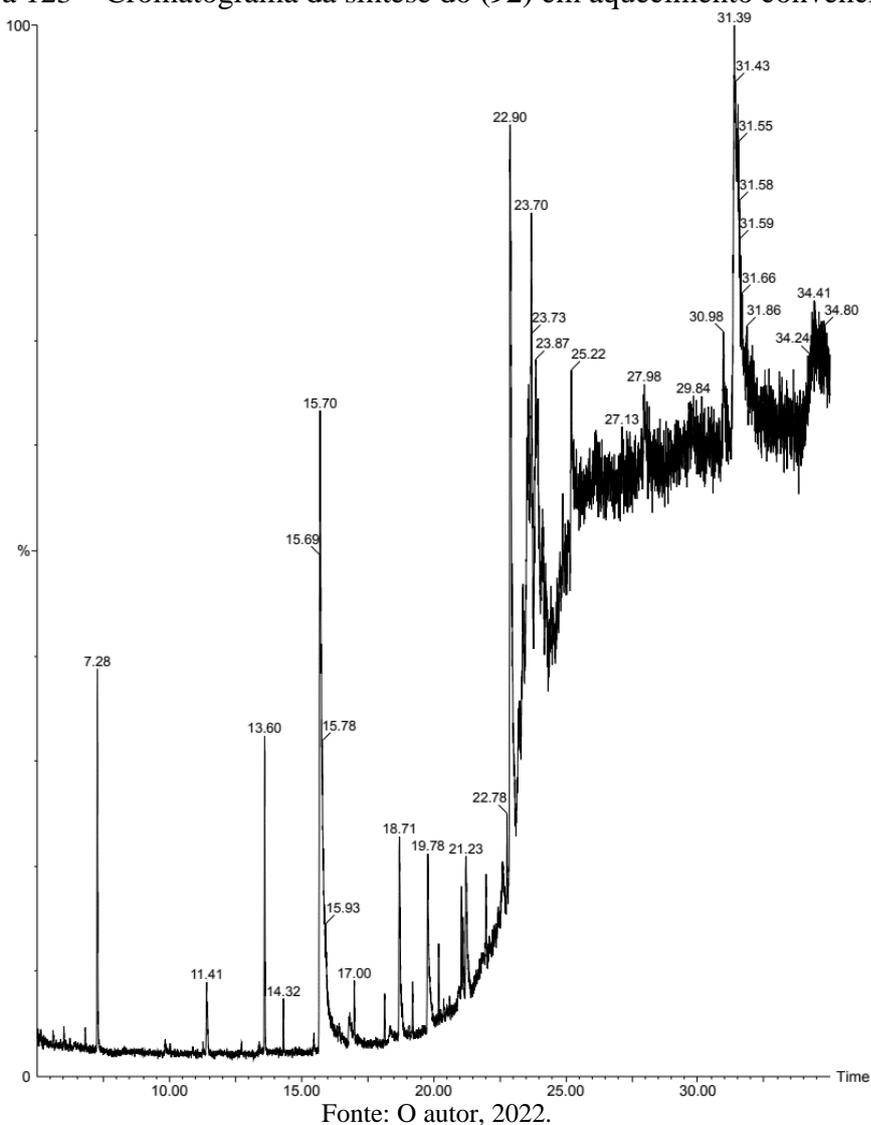
Figura 122 – CCD dos produtos obtidos na síntese do (**92**) em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).



→ Análise dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

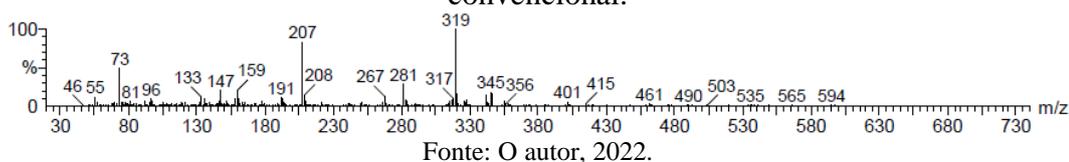
A análise do cromatograma (Figura 123) da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido 2-(4-iodofenil)6-metil-1,3,6,2-dioxaborocano-4,8-diona (**104**) obtido em aquecimento convencional indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  319 (TR = 31,38) e um produto minoritário com  $m/z$  243 (TR = 22,90).

Figura 123 – Cromatograma da síntese do (**92**) em aquecimento convencional.



O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido 2-(4-iodofenil)6-metil-1,3,6,2-dioxaborocano-4,8-diona (**104**) obtido em aquecimento convencional encontra-se na Figura 124.

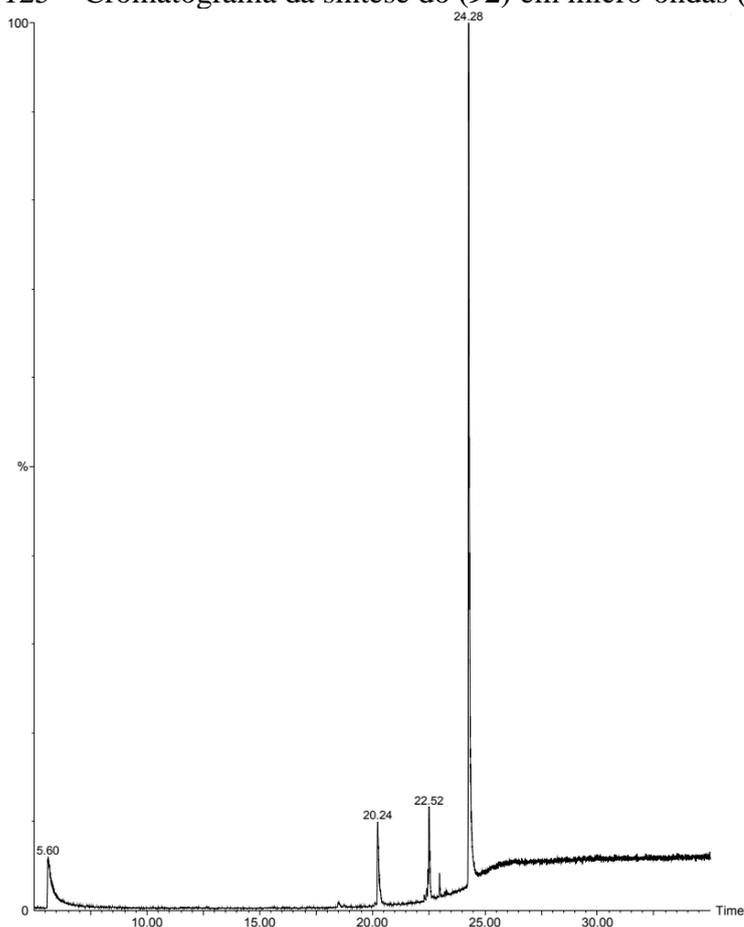
Figura 124 – Espectro de massas do produto majoritário síntese de **(92)** em aquecimento convencional.



A presença do íon molecular, que possui  $m/z$  319 sugere a presença do 3,6-difenil-9*H*-carbazol (**87**) como produto majoritário da reação e aponta, novamente, para a hidrodesalogenação dupla do produto de Suzuki-Miyaura. Esse fato evidencia, mais uma vez, que as condições reacionais não favoreceram a formação do produto esperado ( $m/z$  571).

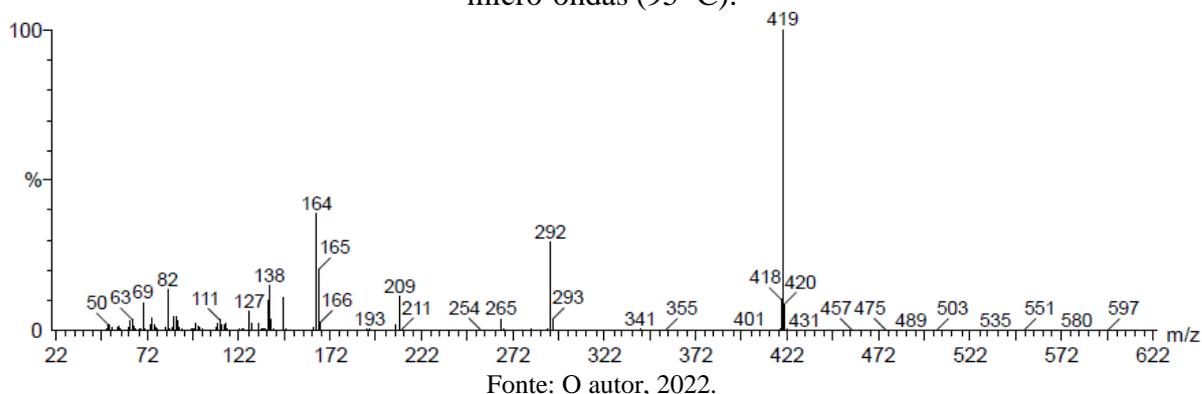
A análise do cromatograma (Figura 125) da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido 2-(4-iodofenil)6-metil-1,3,6,2-dioxaborocano-4,8-diona (**104**) obtido em micro-ondas (95 °C) indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  419 (TR = 24,28) e três produtos minoritários cujos íons moleculares possuem  $m/z$  204 (TR = 5,60),  $m/z$  293 (TR = 20,24) e  $m/z$  419 (TR = 22,52).

Figura 125 – Cromatograma da síntese do **(92)** em micro-ondas (95 °C).



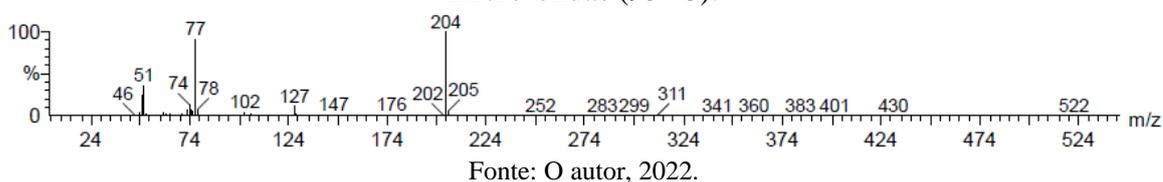
O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido 2-(4-iodofenil)6-metil-1,3,6,2-dioxaborocano-4,8-diona (**104**) obtido em micro-ondas (95 °C) está representado na Figura 126.

Figura 126 – Espectro de massas do produto majoritário ( $m/z$  419) da síntese de (**92**) em micro-ondas (95 °C).



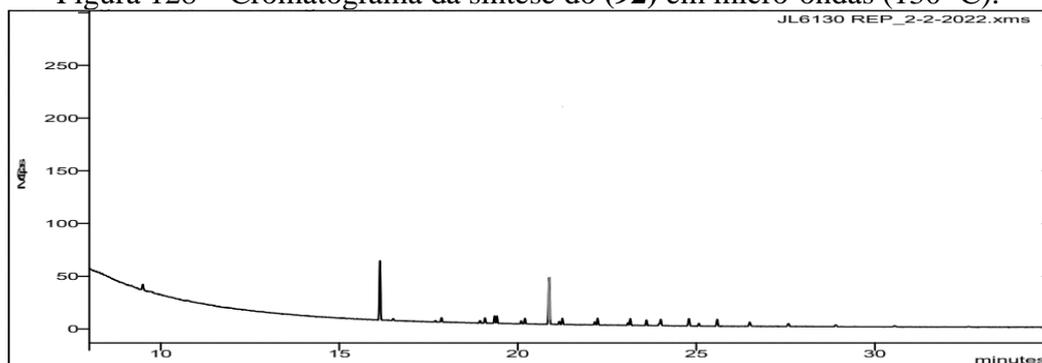
A presença do íon molecular  $m/z$  419 indica a presença do reagente 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e sugere que não ocorreu a reação de acoplamento cruzado em micro-ondas (95 °C). Contudo, a análise deste cromatograma aponta para a presença do íon molecular, que possui  $m/z$  204 (TR = 5,60), que sugere a formação do iodobenzeno (**44**) no meio reacional a partir da protodesborilação do reagente 2-(4-iodofenil)6-metil-1,3,6,2-dioxaborocano-4,8-diona (**98**). O espectro de massas do iodobenzeno (**44**) está representado na Figura 127.

Figura 127 – Espectro de massas do produto minoritário ( $m/z$  204) da síntese de (**92**) em micro-ondas (95 °C).



A análise do cromatograma (Figura 128) da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido 2-(4-iodofenil)6-metil-1,3,6,2-dioxaborocano-4,8-diona (**104**) obtido em micro-ondas (130 °C) indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  167 (TR = 16,14) e um produto minoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  293 (TR = 20,87).

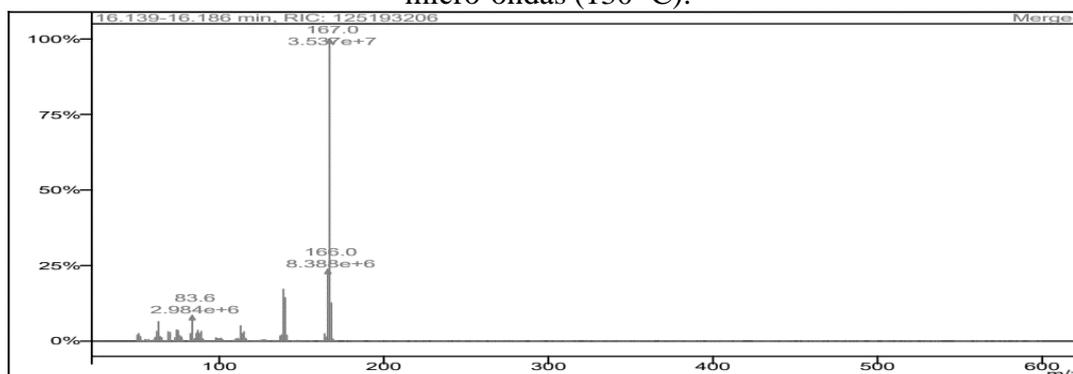
Figura 128 – Cromatograma da síntese do (92) em micro-ondas (130 °C).



Fonte: O autor, 2022.

O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido 2-(4-iodofenil)6-metil-1,3,6,2-dioxazaborocano-4,8-diona (**104**) obtido em micro-ondas (130 °C) está representado na Figura 129.

Figura 129 – Espectro de massas do produto majoritário ( $m/z$  167) da síntese do (92) em micro-ondas (130 °C).



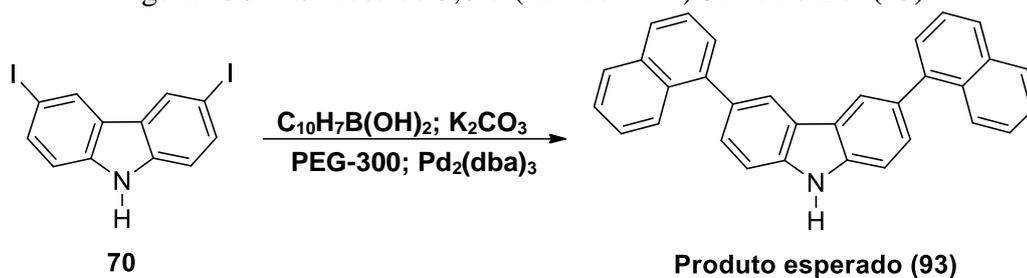
Fonte: O autor, 2022.

A presença do íon molecular  $m/z$  167 indica a formação do 9*H*-carbazol (**1**) como produto majoritário em micro-ondas (130 °C), evidenciando que as condições empregadas não favoreceram a formação do produto de acoplamento cruzado ( $m/z$  570).

#### 4.3.8 Reação de síntese do 3,6-di(naftalen-1-il)-9*H*-carbazol (**93**)

A reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (naftalen-1-il)borônico (**105**), na presença de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) e das PdNPs estabilizadas por PEG-300 está representada na Figura 130.

Figura 130 – Síntese do 3,6-di(naftalen-1-il)-9H-carbazol (**93**).



Fonte: O autor, 2022.

→ Produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

O produto bruto da síntese 3,6-di(naftalen-1-il)-9H-carbazol (**93**) mostrou-se como um óleo de coloração amarelada em condições de aquecimento convencional e como um sólido de coloração marrom em condições de micro-ondas (95 °C e 130 °C), conforme representado na Figura 131.

Figura 131 – Produtos obtidos na síntese do (**93**) em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).

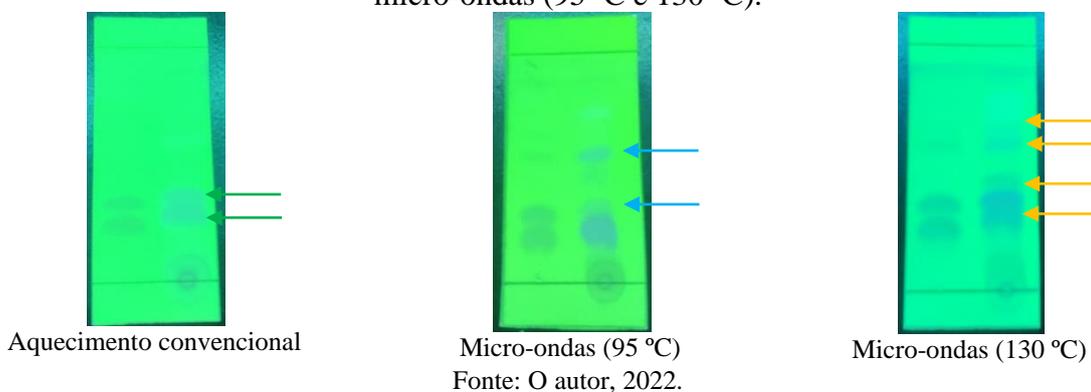


→ CCD dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

A imagem de CCD, representada da Figura 132, os spots à esquerda são do precursor 3,6-diiodo-9H-carbazol (**70**) e os spots à direita são dos produtos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C). Nos spots à direita, referente aos produtos, indica a ausência do 3,6-diiodo-9H-carbazol (**70**) nos três casos. Em aquecimento

convencional são observados dois possíveis produtos. Em micro-ondas (95 °C) são observados dois possíveis produtos e em micro-ondas (130 °C) são observados quatro possíveis produtos. O eluente utilizado foi uma mistura de hexano/acetato de etila (9:1) v/v.

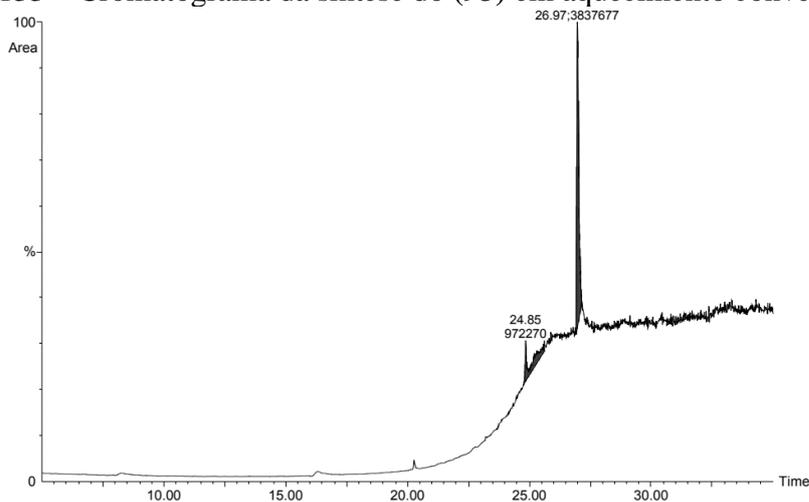
Figura 132 – CCD dos produtos obtidos na síntese do **(93)** em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).



→ Análise dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

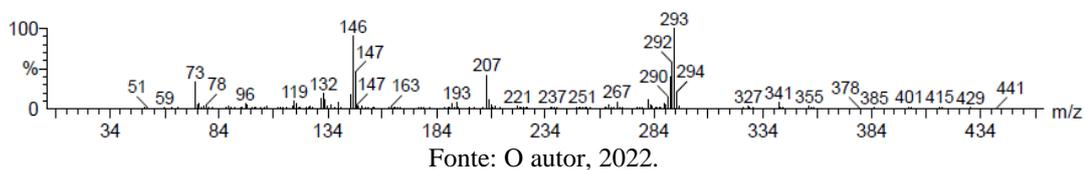
A análise do cromatograma da reação (Figura 133) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (naftalen-1-il)borônico (**105**) obtido em aquecimento convencional indica a presença de um único produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  293 (TR = 26,98).

Figura 133 – Cromatograma da síntese do **(93)** em aquecimento convencional.



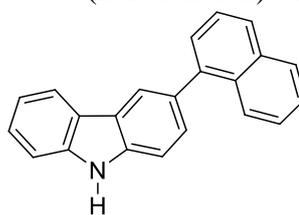
O espectro de massas do produto principal da reação de Suzuki-Miyaura entre 3,6-diidro-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (naftalen-1-il)borônico (**105**) obtido em aquecimento convencional está representado na Figura 134.

Figura 134 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de (**93**) em aquecimento convencional.



A presença do íon molecular, que possui  $m/z$  293 indica a formação do produto monoarilado, ou seja, 3-(naftalen-1-il)-9*H*-carbazol (**116**), representado na Figura 135.

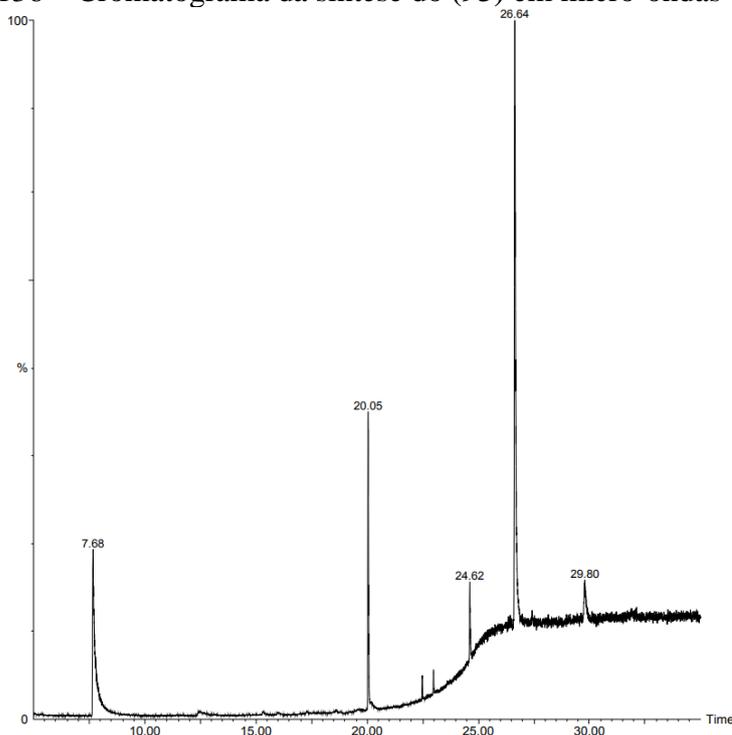
Figura 135 – 3-(naftalen-1-il)-9*H*-carbazol (**116**).



**116**

Fonte: O autor, 2022.

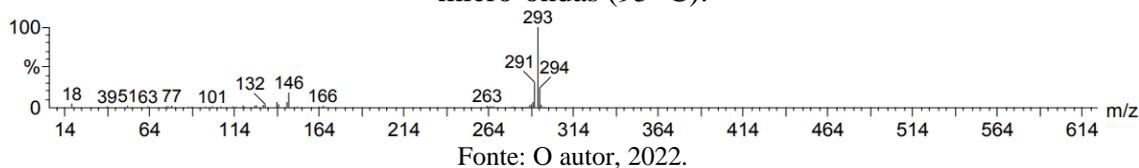
Figura 136 – Cromatograma da síntese do (**93**) em micro-ondas (95 °C).



A análise do cromatograma da reação (Figura 136) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (naftalen-1-il)borônico (**105**) obtido em micro-ondas (95 °C) indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  293 (TR = 26,64) e três produtos minoritários com íon moleculares  $m/z$  128 (TR = 7,68),  $m/z$  252 (TR = 20,05) e  $m/z$  327 (TR = 29,80).

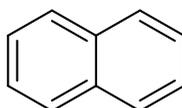
O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (naftalen-1-il)borônico (**105**) obtido em micro-ondas (95 °C) está representado na Figura 137.

Figura 137 – Espectro de massas do produto majoritário ( $m/z$  293) da síntese de (**93**) em micro-ondas (95 °C).



Similarmente, a presença do íon molecular  $m/z$  293 também indica a formação do produto monoarilado (**116**) como produto majoritário em micro-ondas (95 °C). Além disso, o cromatograma desta reação aponta a presença do íon molecular  $m/z$  128 (TR = 7,68), que sugere a formação do naftaleno (**117**), representado na Figura 138, como produto minoritário no meio reacional e, mais uma vez, evidencia a via da protodesborilação, neste caso referente ao ácido (naftalen-1-il)borônico (**105**).

Figura 138 – Naftaleno (**117**).

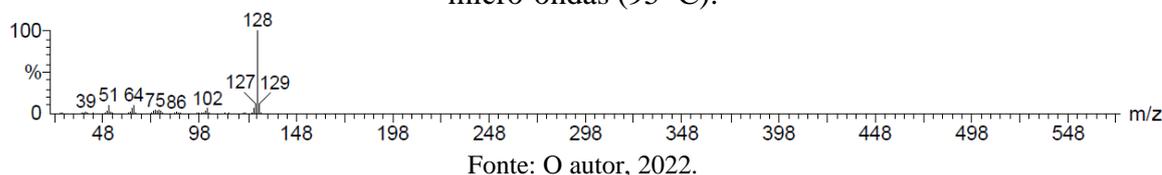


**117**

Fonte: O autor, 2022.

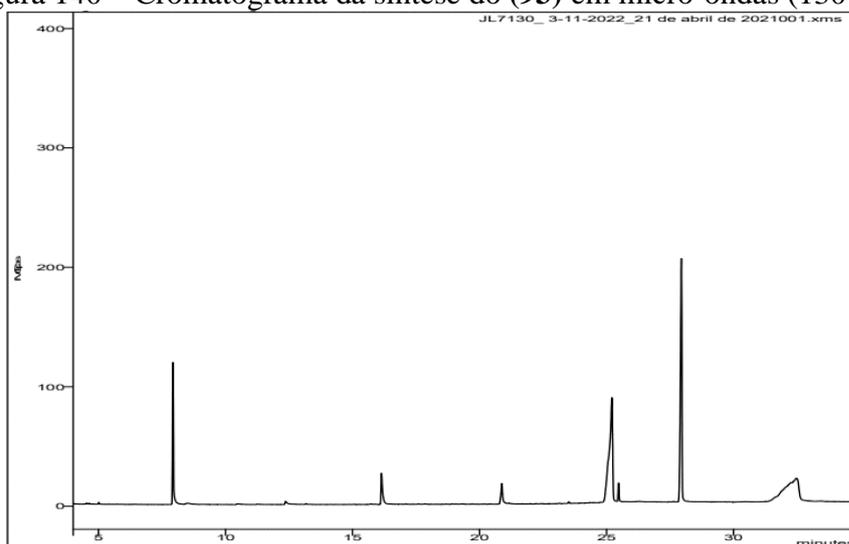
O espectro de massas do naftaleno (**117**) está representado na Figura 139.

Figura 139 – Espectro de massas do produto minoritário ( $m/z$  128) da síntese de (**93**) em micro-ondas (95 °C).



O cromatograma da reação (Figura 140) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (naftalen-1-il)borônico (**105**) obtido em micro-ondas (130 °C) e indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  293 (TR = 27,94) e seis produtos minoritários cujos íon moleculares possuem  $m/z$  128 (TR = 7,93),  $m/z$  167 (TR = 16,14),  $m/z$  70 (TR = 23,51),  $m/z$  359 (TR = 25,20),  $m/z$  293 (TR = 25,47) e  $m/z$  367 (TR = 32,46).

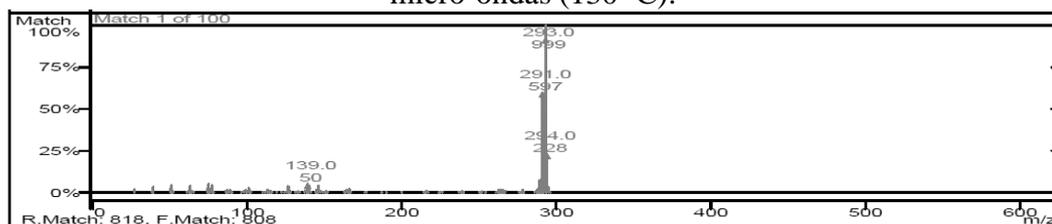
Figura 140 – Cromatograma da síntese do (**93**) em micro-ondas (130 °C).



Fonte: O autor, 2022.

O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (naftalen-1-il)borônico (**105**) obtido em micro-ondas (130 °C) está representado na Figura 141.

Figura 141 – Espectro de massas do produto majoritário ( $m/z$  293) da síntese de (**93**) em micro-ondas (130 °C).

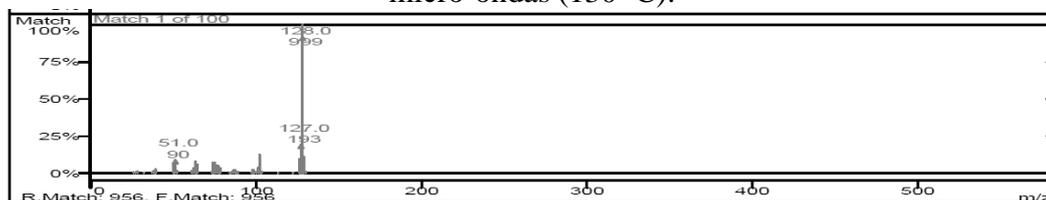


Fonte: O autor, 2022.

Novamente, a presença do íon molecular  $m/z$  293 aponta para a formação do produto monoarilado (**116**) como produto majoritário em micro-ondas (130 °C). Ainda, o cromatograma da reação indica a presença do íon molecular  $m/z$  128 (TR = 7,93), que sugere

a formação do naftaleno (**117**) no meio reacional como um resultado da protodesborilação. O espectro de massas do produto minoritário está representado na Figura 142.

Figura 142 – Espectro de massas do produto majoritário ( $m/z$  293) da síntese de (**93**) em micro-ondas (130 °C).

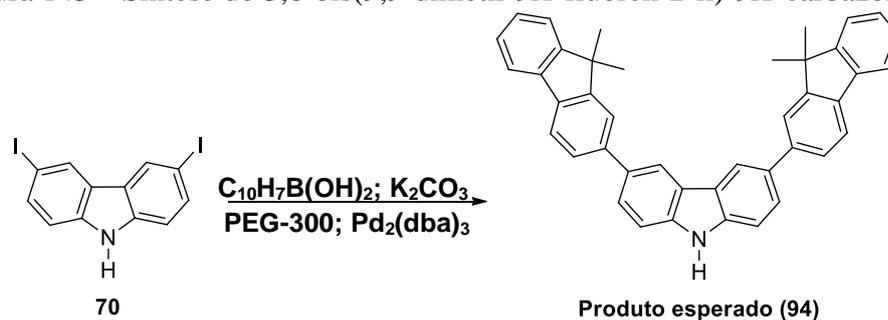


Fonte: O autor, 2022.

#### 4.3.9 Reação de síntese do 3,6-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)-9H-carbazol (**94**)

A reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9H-carbazol (**70**) e o ácido (9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)borônico (**106**), na presença de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) e das PdNPs estabilizadas por PEG-300 está representada na Figura 143.

Figura 143 – Síntese do 3,6-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)-9H-carbazol (**94**).

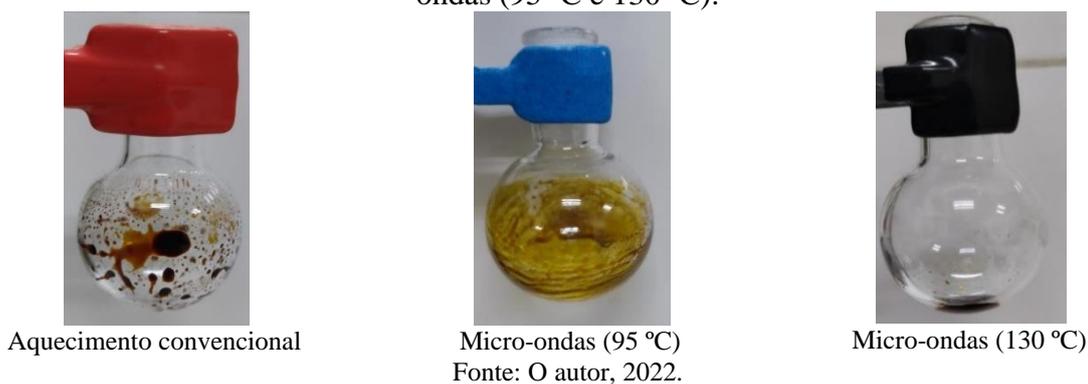


Fonte: O autor, 2022.

→ Produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

O produto bruto da síntese 3,6-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)-9H-carbazol (**94**) mostrou-se como um óleo de coloração marrom em condições de aquecimento convencional e micro-ondas (130 °C) e como um sólido de coloração amarela em condições de micro-ondas (95 °C), conforme representado na Figura 144.

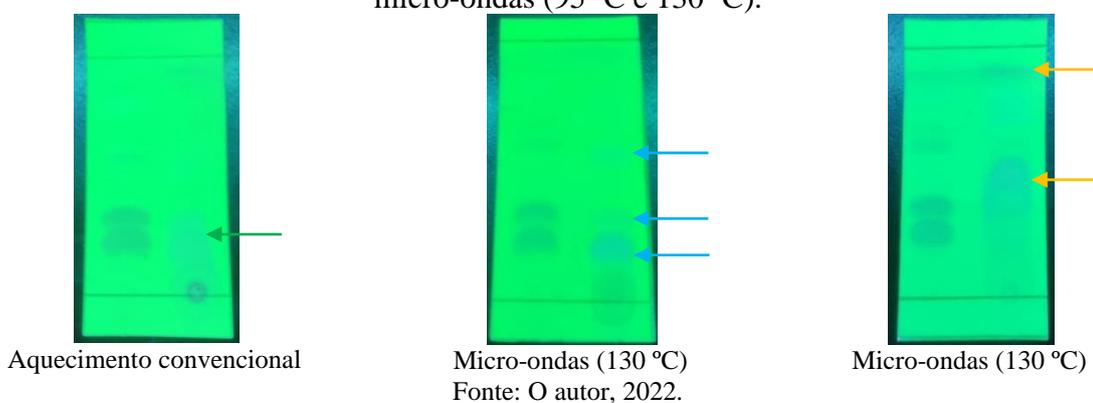
Figura 144 – Produtos obtidos na síntese do **(94)** em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).



→ CCD dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C)

A imagem de CCD, representada da Figura 145, os spots à esquerda são do precursor 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e os spots à direita são dos produtos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C). Nos spots à direita, referente aos produtos, indica a ausência do 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) nos três casos. Em aquecimento convencional são observados um único possível produtos. Em micro-ondas (95 °C) são observados três possíveis produtos e em micro-ondas (130 °C) são observados dois possíveis produtos. O eluente utilizado foi uma mistura de hexano/acetato de etila (9:1) v/v.

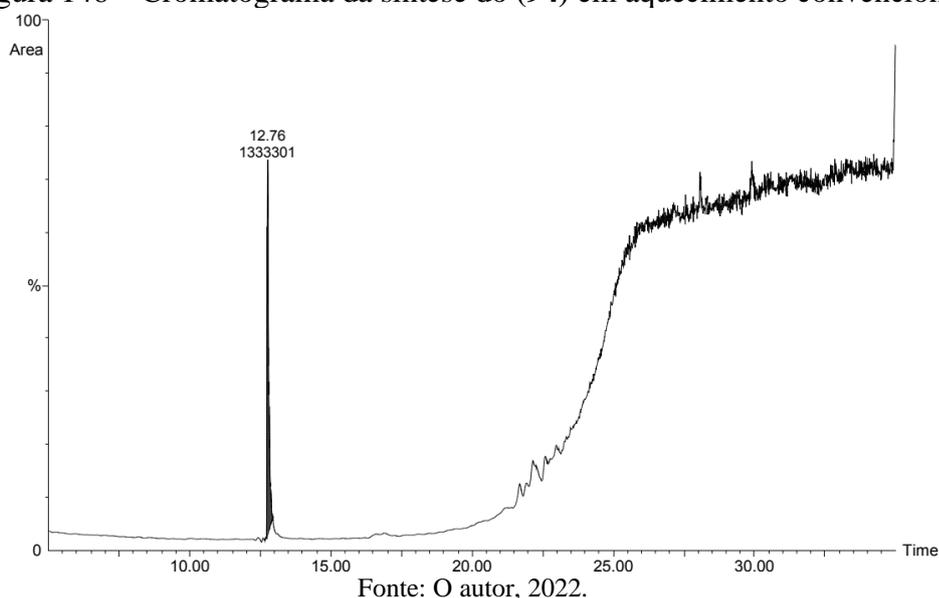
Figura 145 – CCD dos produtos obtidos na síntese do **(94)** em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).



→ Análise dos produtos obtidos em aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C)

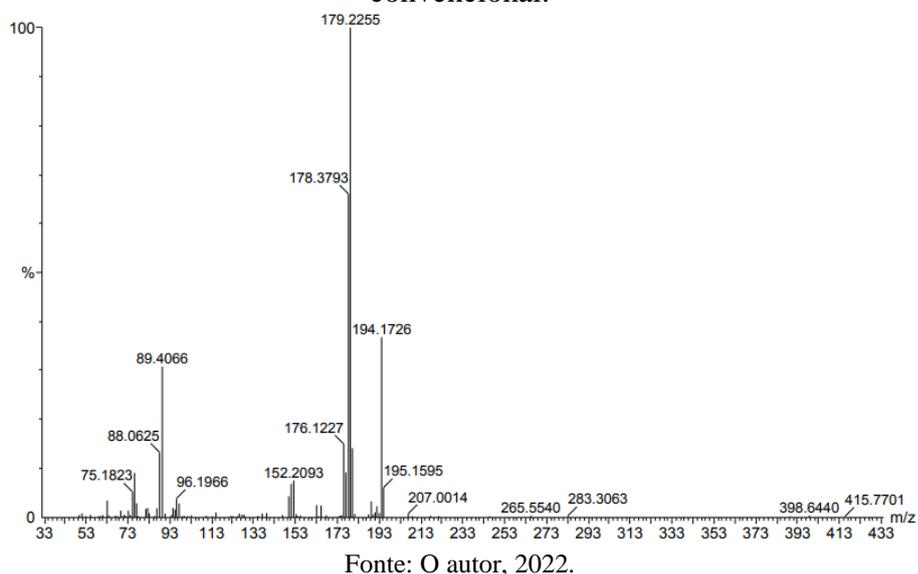
A análise do cromatograma da reação (Figura 146) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (9,9-dimetil-9*H*-fluoren-2-il)borônico (**106**) obtido em aquecimento convencional indica a presença de um produto majoritário: *m/z* 179 (TR = 12,76).

Figura 146 – Cromatograma da síntese do (**94**) em aquecimento convencional.



O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (9,9-dimetil-9*H*-fluoren-2-il)borônico (**106**) obtido em aquecimento convencional é mostrado na Figura 147.

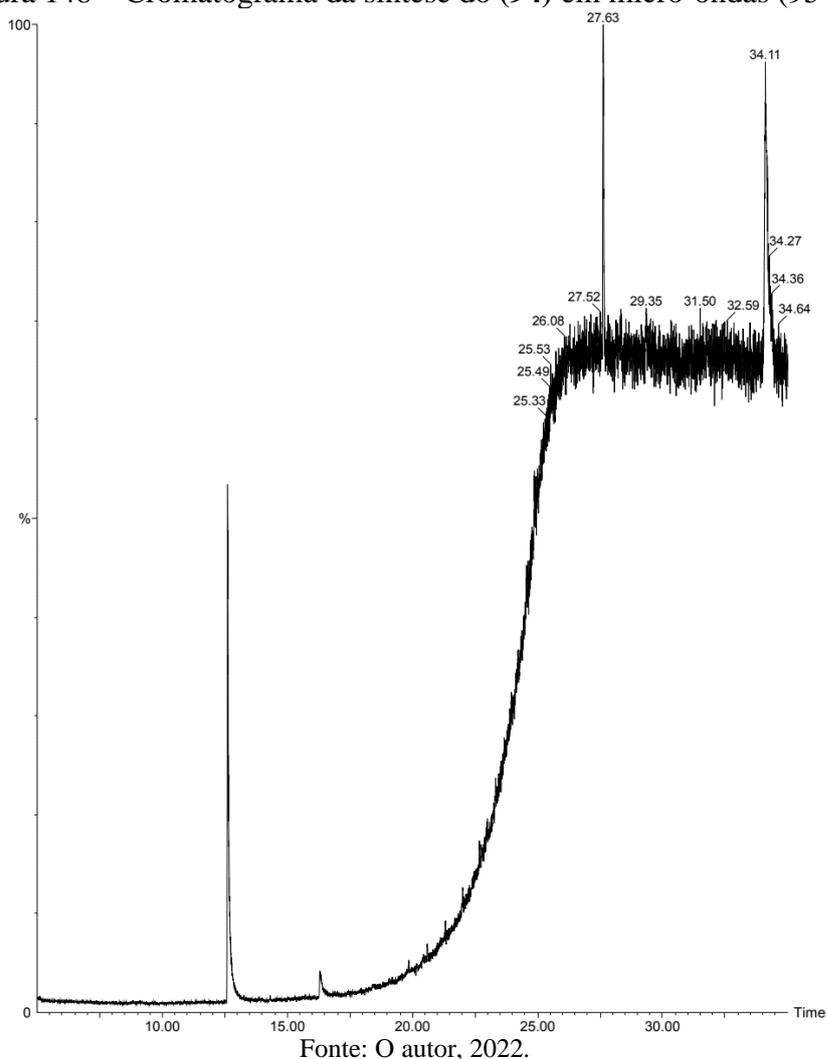
Figura 147 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de (**94**) em aquecimento convencional.



A inexistência de um produto com íon molecular  $m/z$  551, além da presença do íon molecular  $m/z$  179, sugere que não houve a reação de acoplamento cruzado em aquecimento convencional, ou seja, somente a protodesborilação do reagente.

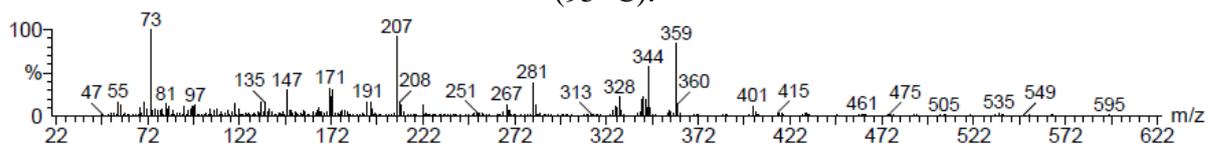
A análise do cromatograma da reação (Figura 148) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (9,9-dimetil-9*H*-fluoren-2-il)borônico (**106**) obtido em micro-ondas (95 °C) indica a presença de um produto majoritário cujo íon molecular possui  $m/z$  359 (TR = 27,63) e dois produtos minoritários cujos íons moleculares possuem  $m/z$  179 (TR = 12,58) e  $m/z$  359 (TR = 34,10).

Figura 148 – Cromatograma da síntese do (**94**) em micro-ondas (95 °C).



O espectro de massas do produto minoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (9,9-dimetil-9*H*-fluoren-2-il)borônico (**106**) obtido em micro-ondas (95 °C) está representado na Figura 149.

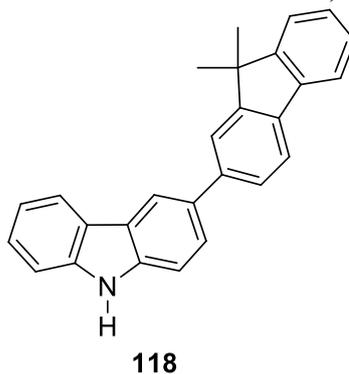
Figura 149 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese do **(94)** em micro-ondas (95 °C).



Fonte: O autor, 2022.

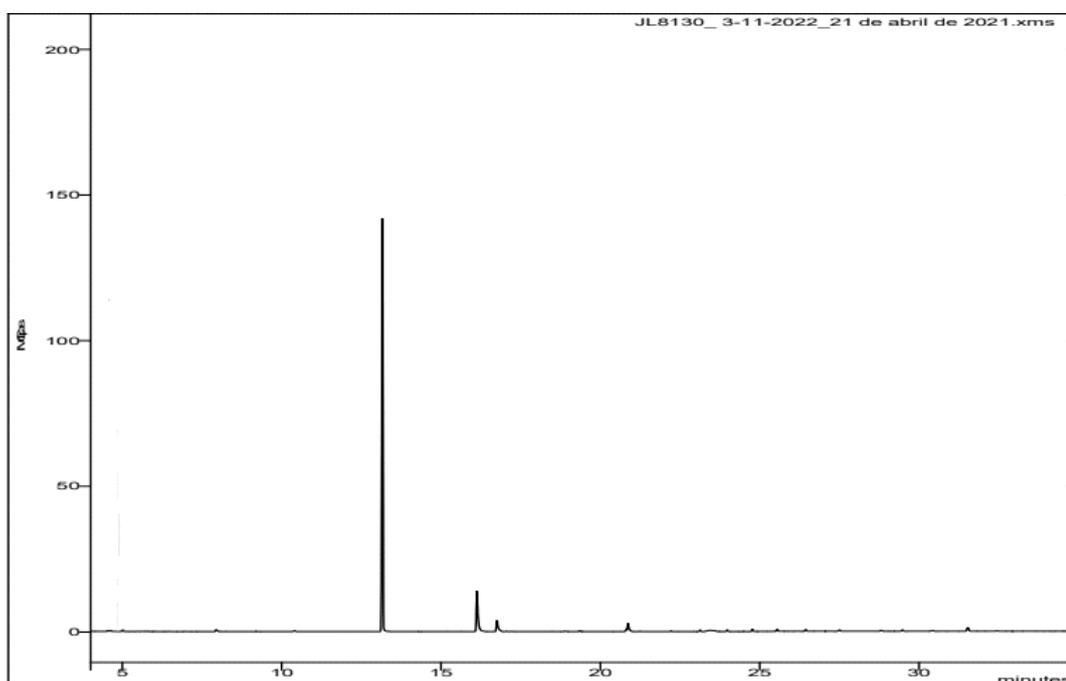
A presença do íon molecular, que possui  $m/z$  359 sugere a formação do produto monoarilado, ou seja, 3-(9,9-dimetil-9*H*-fluoren-2-il)-9*H*-carbazol (**118**), representado na Figura 150, como produto majoritário em micro-ondas (95 °C).

Figura 150 – 3-(9,9-dimetil-9*H*-fluoren-2-il)-9*H*-carbazol (**118**).



Fonte: O autor, 2022.

Figura 151 – Cromatograma da síntese do **(94)** em micro-ondas (130 °C).

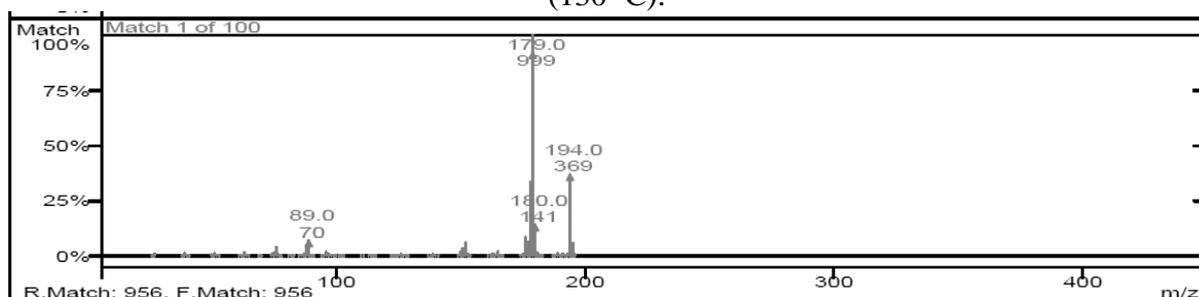


Fonte: O autor, 2022.

A análise do cromatograma da reação (Figura 151) de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (9,9-dimetil-9*H*-fluoren-2-il)borônico (**106**) obtido em micro-ondas (130 °C) indica a presença de um produto majoritário com íon molecular  $m/z$  179 (TR = 13,15) e três produtos minoritários com íons moleculares  $m/z$  167 (TR = 16,13),  $m/z$  195 (TR = 16,75) e  $m/z$  293 (TR = 20,87).

O espectro de massas do produto majoritário da reação de Suzuki-Miyaura entre o 3,6-diiodo-9*H*-carbazol (**70**) e o ácido (9,9-dimetil-9*H*-fluoren-2-il)borônico (**106**) obtido em micro-ondas (130 °C) está representado na Figura 152.

Figura 152 – Espectro de massas do produto majoritário da síntese de (**94**) em micro-ondas (130 °C).



Fonte: O autor, 2022.

Novamente, a inexistência de um produto com íon molecular  $m/z$  551, além da presença do íon molecular  $m/z$  179, sugere que não houve a reação de Suzuki-Miyaura, ou seja, mais uma vez, somente a protodesborilação do reagente.

#### 4.4 Discussão sobre a seletividade das reações

A estrutura dos ácidos borônicos empregados nas reações de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura estão descritos na Tabela 1, no item 4.2.2.

Martins, Lopes e Andrade (2013) descrevem que a solubilidade é uma propriedade molecular responsável por fornecer informações sobre o comportamento das substâncias químicas. Ademais, citam que é um dos assuntos mais importantes dentro da química, em função da complexidade de fenômenos e das características químicas necessárias para sua compreensão.

O uso do PEG-300 como solvente nas reações de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura deste trabalho teve por objetivo promover a troca de solventes orgânicos de alto custo e inflamáveis por um solvente de baixo custo, que não polui o meio ambiente e reciclável, que permite que o sistema catalítico seja reutilizado por até 10 ciclos.

A presença de água (solvente polar) na estrutura do PEG-300 pode ter contribuído para a observação das baixas seletividades (formação dos produtos de Suzuki - monoarilado e/ou diarilado) apresentadas nas sínteses dos produtos **(88)**, **(91)**, **(92)** e **(94)** tanto nas condições de aquecimento convencional e micro-ondas (95 °C e 130 °C).

Os ácidos borônicos (9*H*-fluoren-2-il)borônico **(100)**, (piren-1-il)borônico **(103)**, 2-(4-iodofenil)-6-metil-1,3,6,2-dioxazaborocano-4,8-diona **(104)** e (9,9-dimetil-9*H*-fluoren-2-il)borônico **(106)** possuem cadeia hidrocarbônica longa, ou seja, a estrutura desses ácidos borônicos são predominantemente apolares (de baixa polaridade). Sendo assim, podem apresentar menor solubilidade em PEG-300, o que pode ter contribuído para uma menor reatividade destes, ainda que o efeito de temperatura possa contribuir, de forma geral, para algum incremento na solubilidade. Além disso, a modulação das condições reacionais pode ter interferido nas reatividades dos ácidos borônicos.

Entretanto, é interessante destacar a maior seletividade na síntese do produto **(93)** tanto nas condições de aquecimento convencional (95 °C) e micro-ondas (95 °C e 130 °C) para a formação do produto monoarilado. O ácido (9,9-dimetil-9*H*-fluoren-2-il)borônico **(106)** utilizado na reação também apresenta cadeia hidrocarbônica longa e mesmo com essa característica, apresentou maior seletividade que os ácidos borônicos empregados na síntese dos produtos **(88)**, **(91)**, **(92)** e **(94)**.

Como esperado, em função de trabalhos anteriores do grupo, Silva et al. (2010) e Arvelos et al. (2018) a síntese do produto **(87)** apresentou maior seletividade dentre as reações realizadas.

Outro fator que pode justificar a baixa seletividade dos ácidos borônicos citados é a base utilizada no meio reacional, ou seja, o carbonato de potássio. Como visto no item 2.6, o excesso de base permite a ativação do ácido borônico. O emprego do carbonato de potássio é bastante difundido nas reações de acoplamento de Suzuki-Miyaura. Contudo, seu uso é descrito com ácidos borônicos de cadeias hidrocarbônicas curtas, como por exemplo, o ácido fenilborônico **(99)**, como mostra Silva et al. (2010).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi proposta a síntese de carbazóis 3,6-dissubstituídos utilizando nanopartículas de Pd(0) estabilizadas em PEG-300 como sistema catalítico em reações de Suzuki-Miyaura. O PEG-300 constituiu-se como estabilizante de baixo custo e solvente da reação catalítica. De acordo com resultados anteriores, o presente sistema catalítico possui distribuição de tamanho média de 4-5 nm (Arvelos et al, 2018). As reações foram exploradas em condições de aquecimento convencional (aquecimento convencional) e sob irradiação de micro-ondas, utilizando temperaturas controladas de 95 °C (ou 130 °C), respectivamente. As reações catalíticas analisadas por CG-EM indicaram conversões do reagente iodado/diodado altas, porém moderadas a baixas seletividades para a obtenção dos produtos de Suzuki-Miyaura. As condições de alta conversão e seletividade ocorreram somente para os produtos 3,6-difenil-9*H*-carbazol (**87**) sob irradiação de micro-ondas (80,6%) e 3,6-di(naftalen-1-il)-9*H*-carbazol (**93**) em condições de aquecimento convencional (92%). Já o produto 3,6-di(tiofen-3-il)-9*H*-carbazol (**90**) foi observado com seletividade moderada (52,5%). Os produtos obtidos através das reações de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura deste trabalho serão empregados como corantes sensibilizadores em células solares.

Medidas de espalhamento dinâmico de luz do sistema catalítico puro - submetido às condições de ativação (24h sob aquecimento convencional ou 2h sob micro-ondas, ambos a 95°C) – revelaram que ocorre uma perda de estabilidade das PdNPs após 2h sob irradiação de micro-ondas. Esse fato sugere a ocorrência de interações entre as cadeias do PEG-300 com a energia de micro-ondas absorvida, em virtude dos parâmetros dielétricos (especialmente devido ao possível incremento na constante dielétrica com o aumento de temperatura). Desse modo, efeitos de desordem local podem ter afetado a estabilização entre as cadeias do PEG-300 e a superfície das nanopartículas. Consequentemente, a aglomeração parcial das PdNPs, mostrada através do DLS, pode estar associada a reatividade observada. Aparentemente, apesar deste efeito não ocorrer nas condições de aquecimento convencional, o sistema catalítico não se mostrou ativo para a conversão aos produtos desejados, em grande parte dos casos.

Em geral, é possível que aspectos relacionados à solubilidade, concentração da base e desativação parcial das PdNPs nas condições estudadas tenham contribuído para os resultados observados.

## REFERÊNCIAS

- AMBROGI, S. M. *Fossil fuels will peak in the 2020s as renewables supply all growth in energy demand*. Disponível em: < <https://carbontracker.org/fossil-fuels-will-peak-in-the-2020s-as-renewables-supply-all-growth-in-energy-demand/> >. Acesso em: 14 set. 2018.
- ARVELOS, M. S. et al. Revealing Pd Nanoparticles Formation from PEG-Mediated Decomposition of Organometallic Precursor and Their Application as Catalyst for the Synthesis of n-Extended Carbazoles. *ChemistrySelect*, v. 3, n. 33, p. 9725–9730, set. 2018.
- BABU, D. D.; NAIK, P.; KEREMANE, K. S. A simple D-A- $\pi$ -A configured carbazole based dye as an active photo-sensitizer: A comparative investigation on different parameters of cell. *Journal of Molecular Liquids*, v. 310, p. 113189-1–113189-8, jul. 2020.
- BALL, J. M. et al. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, v. 6, n. 6, p. 1739–1743, mar. 2013.
- BARRA, A.; AMARAL, T.; IZUMI, C. Efeitos da temperatura nos espectros raman dos polímeros condutores pedot e meh-ppv. *Química Nova*, v. 42, n. 9, p. 1098–1103, out. 2019.
- BATALHA, P. N.; SAGRILLO, F. S.; GAMA, I. L. Acoplamento Cruzado C-C: Novas Metodologias, Aplicações e Descobertas ao Longo dos Últimos Anos. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 2, p. 494–550, mar-abr. 2014.
- BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C.; DOS SANTOS, E. N. Um panorama da Catálise no Brasil nos últimos 40 anos. *Química Nova*, v. 40, n. 6, p. 650–655, jul. 2017.
- BOSIO, A. et al. Manufacturing of CdTe thin film photovoltaic modules. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 21, p. 7522–7525, ago. 2011.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. *Boletim de Monitoramento do Sistema Elétrico - Janeiro-2015*. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/energia-eletrica/publicacoes/boletim-de-monitoramento-do-sistema-eletrico/2015/boletim-de-monitoramento-do-sistema-eletrico-janeiro-2015.docx/view>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. *Advanced Organic Chemistry - Part A: Structure and Mechanisms*. 5th. New York: Springer, 2007.

COLACINO, E. et al. PEG as an alternative reaction medium in metal-mediated transformations. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 256, n. 23–24, p. 2893–2920, dez. 2012.

COLOMBO, E. et al. IBIC analysis of CdTe/CdS solar cells. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 267, n. 12–13, p. 2181–2184, jun. 2009.

COSTA, M. *Brasil busca tecnologia para fontes de energia alternativas*. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2015/06/1640371-pais-busca-tecnologia-para-fontes-de-energia-alternativas.shtml>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

DOMINGUEZDOMINGUEZ, S. et al. Inorganic materials as supports for palladium nanoparticles: Application in the semi-hydrogenation of phenylacetylene. *Journal of Catalysis*, v. 257, n. 1, p. 87–95, jul. 2008.

EFFECT of Light on Selenium During the Passage of An Electric Current. *Nature*, v. 7, n. 173, p. 303–303, fev. 1873.

FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. *Química Nova*, v. 34, n. 6, p. 1089–1093, mar. 2011.

FRAAS, L.; PARTAIN, L. Solar Cells: A Brief History and Introduction. In: *Solar Cells and their Applications*. 2 nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

FITTON, P.; JOHNSON, M. P.; MCKEON, J. E. Oxidative additions to palladium(0).

*Chemical Communications (London)*, n. 1, p. 6-7, jan. 1968.

FONASH, S.J. *Solar cell device physics*, 2 nd. ed.. Burlington, Academic Press, 2010.

GAO, W.-J. et al. Simple hole-transporting materials containing twin-carbazole moiety and unconjugated flexible linker for efficient and stable perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal*, v. 405, 126434-1–126434-10, fev. 2021.

GHASEMPOUR NESHELI, F. et al. Design, Synthesis and Photophysical Analysis of New Unsymmetrical Carbazole-Based Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 397, p. 1–11, jun. 2020.

GUIMARÃES, A. P. C. et al. *Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos*. Rio de Janeiro: CRESESB, 2004. Edição Especial.

GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 4, n. 2, p. 145–153, out. 2003.

GURAM, A. S.; RENNELS, R. A.; BUCHWALD, S. L. A Simple Catalytic Method for the Conversion of Aryl Bromides to Arylamines. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 34, n. 12, p. 1348–1350, 7 jul. 1995.

HARRAZ, F. A. et al. Palladium nanoparticles stabilized by polyethylene glycol: Efficient, recyclable catalyst for hydrogenation of styrene and nitrobenzene. *Journal of Catalysis*, v. 286, p. 184–192, fev. 2012.

HARVEY, P. D.; GRAY, H. B. Low-lying singlet and triplet electronic excited states of binuclear ( $d^{10}$ - $d^{10}$ ) palladium(0) and platinum(0) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 110, n. 7, p. 2145–2147, mar. 1988.

HARVEY, P. D.; ADAR, F.; GRAY, H. B. Spectroscopic properties of binuclear palladium(0) and platinum(0) dibenzylideneacetone complexes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 111, n. 4, p. 1312–1315, 1 fev. 1989.

HECK, R. F. Acylation, methylation, and carboxyalkylation of olefins by Group VIII metal derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, v. 90, n. 20, p. 5518–5526, 1 set. 1968.

HECK, R. F.; NOLLEY, J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 37, n. 14, p. 2320–2322, jul. 1972.

HERBST, K. et al. Heterobimetallic Cubane-like Cluster Compounds Prepared as the Homologous Series  $[(\eta^5\text{-Cp}')_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'(\text{PPh}_3)]^+$  ( $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ). Crystal Structures Show that Platinum Is Smaller than Palladium. *Organometallics*, v. 20, n. 17, p. 3655–3660, ago. 2001.

HERRERO, M. A.; KREMSNER, J. M.; KAPPE, C. O. Nonthermal Microwave Effects Revisited: On the Importance of Internal Temperature Monitoring and Agitation in Microwave Chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 73, n. 1, p. 36–47, jan. 2008.

IEA. Data and Statistics. *Total energy supply (TES) by source, World 1990-2019*. Disponível em: <[Data & Statistics - IEA](#)>. Acesso em: 15 ago. 2021.

KAKIAGE, K. et al. Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. *Chemical Communications*, v. 51, n. 88, p. 15894–15897, set. 2015.

KANG, M. S. et al. Novel Carbazole-Based Hole-Transporting Materials with Star-Shaped Chemical Structures for Perovskite-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, n. 40, p. 22213–22217, out. 2015.

KAPPE, C. O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, n. 46, p. 6250–6284, nov. 2004.

KAPPE, C. O. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. *Chemical Society*

*Reviews*, v. 37, n. 6, p. 1127-1139, nov. 2008.

KIM, D. et al. Molecular engineering of organic dyes containing N-aryl carbazole moiety for solar cell. *Tetrahedron*, v. 63, n. 9, p. 1913–1922, fev. 2007.

KUMAR, S.; TAO, Y. Synthesis of Polyarylated Carbazoles: Discovery toward Soluble Phenanthro- and Tetraceno-Fused Carbazole Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 80, n. 10, p. 5066–5076, maio. 2015.

KUSUMAWATI, Y.; PAMUNGKAS, B. S. The Carbazole Compounds Endowed with Phosphonic Anchoring Group for Sensitizer in Dye-Sensitized Solar Cells. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 833, 012019, n. 1, p. 1–9, 1 jul. 2020.

JOHANSSON SEECHURN, C. C. C. et al. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 51, n. 21, p. 5062–5085, maio. 2012.

LAM, K. C.; MARDER, T. B.; LIN, Z. DFT Studies on the Effect of the Nature of the Aryl Halide  $Y-C_6H_4-X$  on the Mechanism of Its Oxidative Addition to  $Pd^0L$  versus  $Pd^0L_2$ . *Organometallics*, v. 26, n. 3, p. 758–760, jan. 2007.

LEADBEATER, N. E.; MARCO, M. Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis. *Chemical Reviews*, v. 102, n. 10, p. 3217–3274, 1 out. 2002.

LENARDÃO, E. J. et al. “Green chemistry”: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 123–129, jan. 2003.

LIMA, E. L. S.; GARDEN, S. J. Potassium Dichloriodate. In: *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, p. 64–65, 2003.

LOUIE, J.; HARTWIG, J. F. Palladium-catalyzed synthesis of arylamines from aryl halides. Mechanistic studies lead to coupling in the absence of tin reagents. *Tetrahedron Letters*, v. 36, n. 21, p. 3609–3612, maio.1995.

LU, C. et al. Simple synthesis and molecular engineering of low-cost and star-shaped carbazole-based hole transporting materials for highly efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 38, p. 20263–20276, ago. 2017.

LUO, C.; ZHANG, Y.; WANG, Y. Palladium nanoparticles in poly(ethyleneglycol): the efficient and recyclable catalyst for Heck reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 229, n. 1–2, p. 7–12, mar. 2005.

LV, S. et al. Mesoscopic TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells with new hole-transporting materials containing butadiene derivatives. *Chemical Communications*, v. 50, n. 52, p. 6931–6934, maio. 2014.

MA, X. et al. Palladium nanoparticles in polyethylene glycols: Efficient and recyclable catalyst system for hydrogenation of olefins. *Catalysis Communications*, v. 9, n. 1, p. 70–74, jan. 2008.

MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 1, p. 126–143, jan–fev, 2015.

MAEGAWA, Y. et al. A useful procedure for diiodination of carbazoles and subsequent efficient transformation to novel 3,6-bis(triethoxysilyl)carbazoles giving mesoporous materials. *Tetrahedron Letters*, v. 47, n. 39, p. 6957–6960, set. 2006.

MARQUES, F. C. *Minicurso de Fabricação de Células Solares e Módulos Fotovoltaicos*. São Paulo: IFGW/UNICAMP, 2014.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. DE. Solubilidade das substâncias orgânicas. *Química Nova*, v. 36, n. 8, p. 1248–1255, jul. 2013.

MICHINOBU, T.; OSAKO, H.; SHIGEHARA, K. Synthesis and Properties of 1,8-Carbazole-Based Conjugated Copolymers. *Polymers*, v. 2, n. 3, p. 159–173, jul. 2010.

MINGOS, D. M. P.; VILAR, R. Synthesis and reactivity of palladium cluster compounds. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 557, n. 1, p. 131–142, abr. 1998.

MIYAURA, N.; SUZUKI, A. Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n. 19, p. 866-867, jan. 1979.

MIZOROKI, T.; MORI, K.; OZAKI, A. Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 44, n. 2, p. 581–581, fev. 1971.

MORADILLO, E. F. DE; OKI, M. DA C. M. Educação ambiental na universidade: construindo possibilidades. *Química Nova*, v. 27, n. 2, p. 332–336, abr. 2004.

MORI, V.; SANTOS, R.; SOBRAL, L. *Metalurgia do Silício: Processos de Obtenção e impactos ambientais*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

NAQVI, S.; PATRA, A. Hole transport materials for perovskite solar cells: A computational study. *Materials Chemistry and Physics*, v. 258, , p. 123863-1–123863-7, jan. 2021.

NOZIK, A. J.; MIĆIĆ, O. I. Colloidal Quantum Dots of III-V Semiconductors. *MRS Bulletin*, v. 23, n. 2, p. 24–30, fev. 1998.

OOYAMA, Y.; HARIMA, Y. Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *European Journal of Organic Chemistry*, v. 2009, n. 18, p. 2891–2891, jun. 2009.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, v. 353, n. 6346, p. 737–740, out. 1991.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. *Química Nova*, v. 26, n. 5, p. 738–744, out. 2003.

PAN, Z. et al. High-Efficiency “Green” Quantum Dot Solar Cells. *Journal of the American*

*Chemical Society*, v. 136, n. 25, p. 9203–9210, jun. 2014.

PARK, N.-G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, v. 18, n. 2, p. 65–72, mar. 2015.

PATERNO, L. G. Nanomateriais: Conversão de energia solar. In: *Grandes áreas da Nanociência e Suas Aplicações*. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, v. 2, p. 3–39.

PEARSON, R. G. Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases. *Journal of Chemical Education*, v. 64, n. 7, p. 561–567, 1 jul. 1987.

POLMAN, A. et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, v. 352, n. 6283, p. aad4424-1–aad4424-11, abr. 2016.

RAPHAEL, E. et al. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. *Química Nova*, v. 41, n. 1, p. 61–74, out. 2017.

SAHANI, R. L.; YE, L.-W.; LIU, R.-S. Synthesis of nitrogen-containing molecules via transition metal-catalyzed reactions on isoxazoles, anthranils and benzoisoxazoles. In: *Advances in Organometallic Chemistry*. v. 79, p. 195–251, 2020.

SAJIKI, H.; KUNO, H.; HIROTA, K. Suppression effect of the Pd/C-catalyzed hydrogenolysis of a phenolic benzyl protective group by the addition of nitrogen-containing bases. *Tetrahedron Letters*, v. 39, n. 39, p. 7127–7130, set. 1998.

SANGEETHA, P. et al. Hydrogenation of nitrobenzene over palladium-supported catalysts—Effect of support. *Applied Catalysis A: General*, v. 353, n. 2, p. 160–165, fev. 2009.

SANKAR, M. et al. Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future. *Chemical Society Reviews*, v. 41, n. 24, p. 8099-8139, out. 2012.

SANSEVERINO, A. M. Síntese orgânica limpa. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 102–107, fev. 2000.

SANTOS, R. V. *Sistemas catalíticos contendo Pd e amido para a obtenção de tiouréias com potencial medicinal*. 2018. 161 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

SANTOS, E. N. DOS; LAGO, R. M. Publicações na área de catálise envolvendo instituições brasileiras: uma comparação entre os periódicos especializados e os da SBQ. *Química Nova*, v. 30, n. 6, p. 1480–1483, dez. 2007.

SATHIYAN, G. et al. Review of carbazole based conjugated molecules for highly efficient organic solar cell application. *Tetrahedron Letters*, v. 57, n. 3, p. 243–252, jan. 2016.

SENRA, J. D. *Sistemas catalíticos a base de nanopartículas de paládio e ciclodextrinas para aplicação em reações de acoplamento cruzado em meio aquoso*. 2012. 270 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas de Produtos Naturais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SENRA, J. D. et al. Selectivity Studies Towards the Synthesis of Novel Biaryl Ureas by (Hetero)Nanocatalysis: Size Control and Support Effects. *ChemCatChem*, v. 8, n. 1, p. 192–199, jan. 2016.

SENRA, J.D.; AGUIAR, C.S; L.; SIMAS, B.C. A. Recent Progress in Transition-Metal-Catalyzed C-N Cross-Couplings: Emerging Approaches Towards Sustainability. *Current Organic Synthesis*, v. 8, n. 1, p. 53–78, fev. 2011.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, v. 32, n. 3, p. 510–519, mar. 1961.

SILVA, A. DA C. et al. Ligand-free Suzuki–Miyaura reactions in PEG 300. *Tetrahedron Letters*, v. 51, n. 30, p. 3883–3885, jul. 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 5.ed.. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan, 1994.

SILVESTRE-ALBERO, J. Improved Metal-Support Interaction in Pt/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts after Zinc Addition. *Journal of Catalysis*, v. 210, n. 1, p. 127–136, ago. 2002.

SMART, L. E.; MOORE, E. M. *Solid State Chemistry: An Introduction*. 3th.ed. New York: Taylor & Francis, 2005.

SONAI, G. G. et al. Solar cells sensitized with natural dyes: an introductory experiment about solar energy for undergraduate students. *Química Nova*, v. 38, n. 10, p. 1357–1365, set.2015.

SONOGASHIRA, K.; TOHDA, Y.; HAGIHARA, N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Letters*, v. 16, n. 50, p. 4467–4470, 14 jan. 1975.

STANFORTH, S. P. Catalytic cross-coupling reactions in biaryl synthesis. *Tetrahedron*, v. 54, n. 3–4, p. 263–303, jan. 1998.

SUM, T. C.; MATHEWS, N. Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, v. 7, n. 8, p. 2518–2534, mai. 2014.

TEIXEIRA, R. R.; BARBOSA, L. C. A.; PILÓ-VELOSO, D. Reações de acoplamento cruzado de organossilanos catalisadas por paládio: aspectos históricos, sintéticos e mecanísticos. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1704–1720, ago. 2007.

T. TRACTZ, G. et al. Células Solares Sensibilizadas por Corante (CSSC): Perspectivas, Materiais, Funcionamento e Técnicas de Caracterização. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 3, p. 748–774, mai–jun. 2020.

US Environmental Protection Agency. *Green Chemistry Challenge Award Categories*. Disponível em: <<https://www.epa.gov/greenchemistry/green-chemistry-challenge-award-categories>>. Acesso em: 20 nov. 2020

VALLÊRA, A.M.; BRITO, M. C. Meio século de história fotovoltaica. *Gazeta de Física*, Lisboa, v.29, n.1–2, p. 10–15, jan. 2006.

VITORETI, A. B. F. et al. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. *Química Nova*, v. 40, n. 4, p. 436–446, nov. 2016.

VU, Y. T.; MARK, J. E. Polymer-protected palladium nanoparticles. Morphologies and catalytic selectivities. *Colloid & Polymer Science*, v. 282, n. 6, p. 613–619, abr. 2004.

WALLOW, T. I.; NOVAK, B. M. Highly Efficient and Accelerated Suzuki Aryl Couplings Mediated by Phosphine-Free Palladium Sources. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 59, n. 17, p. 5034–5037, ago. 1994.

WANG, C. et al. Performance improvement of dye-sensitizing solar cell by semi-rigid triarylamine-based donors. *Dyes and Pigments*, v. 94, n. 1, p. 40–48, jul. 2012.

WANG, H. et al. The synthesis and optical properties of benzothiazole-based derivatives with various  $\pi$ -electron donors as novel bipolar fluorescent compounds. *Dyes and Pigments*, v. 86, n. 3, p. 238–248, ago. 2010.

WANG, W. et al. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, v. 4, 1301465, n. 7, p. 1–5, maio. 2014.

WU, H. et al. Heterogeneous hydrogenation of nitrobenzenes over recyclable Pd(0) nanoparticle catalysts stabilized by polyphenol-grafted collagen fibers. *Applied Catalysis A: General*, v. 366, n. 1, p. 44–56, set. 2009.

XIANG, H.-F. et al. Star-configured carbazole as an efficient near-ultraviolet emitter and hole-transporting material for organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*, v. 92, 073305, n. 7, p. 1–3, fev. 2008.

XU, B. et al. Carbazole-Based Hole-Transport Materials for Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells and Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, v. 26, n. 38, p. 6629–6634, out. 2014.

YUN, S. et al. New-generation integrated devices based on dye-sensitized and perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, v. 11, n. 3, p. 476–526, 2018.

ZHANG, W. et al. Single crystal structure and opto-electronic properties of oxidized Spiro-OMeTAD. *Chemical Communications*, v. 56, n. 10, p. 1589–1592, 2020.

ZWEIBEL, K. Should solar photovoltaics be deployed sooner because of long operating life at low, predictable cost? *Energy Policy*, v. 38, n. 11, p. 7519–7530, nov. 2010.

ZYK, N. V. et al. Reactions of cyclopropanes with potassium dihaloiodates. *Russian Journal of Organic Chemistry*, v. 47, n. 3, p. 340–354, mar. 2011.