

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Ciências/Campus de Bauru
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

ALOISIO DE ANDRADE BARTOLOMEU

**SÍNTESE DE 14-ARIL-14H-DIBENZO[*a,j*]XANTENOS E 4-ARIL-3,4-DI-HIDRO-
BENZO[*f*]CUMARINAS PROMOVIDA PELO PENTACLORETO DE NIÓBIO, COM
POTENCIAL APLICAÇÃO NA PREPARAÇÃO DE CORANTES
SENSIBILIZADORES PARA UTILIZAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE GRÄTZEL**

**BAURU
2015**

ALOISIO DE ANDRADE BARTOLOMEU

SÍNTESE DE 14-ARIL-14*H*-DIBENZO[*a,j*]XANTENOS E 4-ARIL-3,4-DI-HIDRO-
BENZO[*f*]CUMARINAS PROMOVIDA PELO PENTACLORETO DE NIÓBIO, COM
POTENCIAL APLICAÇÃO NA PREPARAÇÃO DE CORANTES SENSIBILIZADORES
PARA UTILIZAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE GRÄTZEL

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Química dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho.

Bauru

2015

Bartolomeu, Aloisio de Andrade.

Síntese de 14-aril-14*H*-dibenzo[*a,j*]xantenos e 4-aril-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas promovida pelo pentacloro de nióbio, com potencial aplicação na preparação de corantes sensibilizadores para utilização em dispositivos de Grätzel / Aloisio de Andrade Bartolomeu, 2015
273 f.

Orientador: Luiz Carlos da Silva Filho

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015

1. Pentacloro de Nióbio. 2. Reações *One-Pot*. 3. 14-Aril-14*H*-dibenzo[*a,j*]xantenos. 4. 4-Aril-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ALOISIO DE ANDRADE BARTOLOMEU, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 23 dias do mês de fevereiro do ano de 2015, às 09:00 horas, no(a) Sala 05 do Prédio do Prédio da Pós-graduação da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof Dr LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof Dr KLEBER THIAGO DE OLIVEIRA do(a) Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos, Prof Dr TIMOTHY JOHN BROCKSOM do(a) Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ALOISIO DE ANDRADE BARTOLOMEU, intitulado "Síntese de 14-Aril-14H-dibenzo[a,j]xantenos e 4-Aril-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarinas promovida pelo Pentacloreto de Nióbio, com potencial aplicação na preparação de corantes sensibilizadores para utilização em dispositivos de Gratzel" Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof Dr LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO

Prof Dr KLEBER THIAGO DE OLIVEIRA

Prof Dr TIMOTHY JOHN BROCKSOM

Dedico este trabalho à minha família, e em especial ao meu pai Salvador Bartolomeu, o meu exemplo de força, integridade, humildade, honestidade e determinação.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo precioso dom da vida, por ter iluminado meu caminho e ter me dado força e sabedoria para realizar este trabalho.

Ao meu pai Salvador, minha irmã Neiva e meus irmãos Luiz e Jader, por acreditarem em mim, apoiarem as minhas escolhas, e por me ajudarem a superar todas as dificuldades que enfrentei durante esta jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho pela oportunidade de realizar este trabalho, por todos os ensinamentos, conselhos, paciência na orientação e confiança em mim depositada.

Aos colegas de laboratório Bruno, Mayara, Paula Lima, Ana Paula, Willian, Lucas, Renan Fugita e Francienni, pela ajuda durante os trabalhos e pelas risadas que tornaram o ambiente de trabalho mais agradável.

Aos meus amigos Giovanny, Paula Oshiro, Renan Guerra, Diogo, Bruno Barreto, Karla e Letícia, pela amizade, companheirismo, ajuda e, principalmente, pelas risadas.

À doutoranda Larisa Baldo de Arruda, do programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), pela ajuda na realização das medidas de infravermelho.

À Thiago Marcelo Ribeiro Gianeti, do laboratório Central da Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu (UNESP), pela realização das medidas de DSC e de massas de baixa resolução.

Ao Prof. Dr. Valdecir Farias Ximenes, do programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), pela ajuda na realização das medidas de UV-Vis e fluorescência.

Ao Prof. Dr. Manoel Lima de Menezes, do programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), pela amizade e pelos ensinamentos científicos e de vida a mim transmitidos.

À CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) pelo NbCl_5 fornecido.

À FAPESP, pela bolsa concedida (Processo: 2012/23821-7), que possibilitou a realização desse estudo.

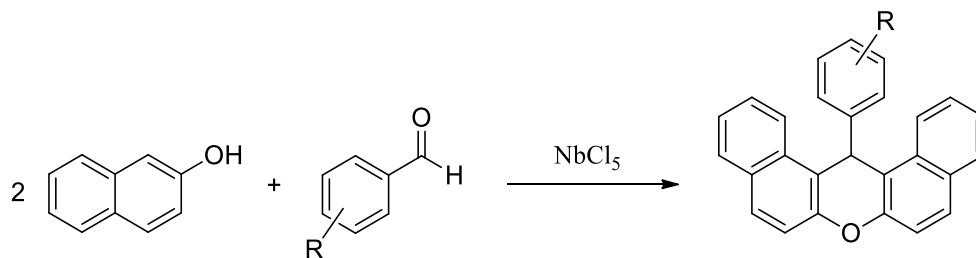
À FAPESP, CAPES, CNPq e PROPe-UNESP pelo apoio financeiro.

“Porquanto, ainda que a figueira não floresça, nem haja fruto na vide; o produto da oliveira minta, e os campos não produzam mantimento; as ovelhas da malhada sejam arrebatadas, e nos currais não haja vacas, todavia, eu me alegrarei no Senhor, exultarei no Deus da minha salvação.” (Hc 3, 17-18)

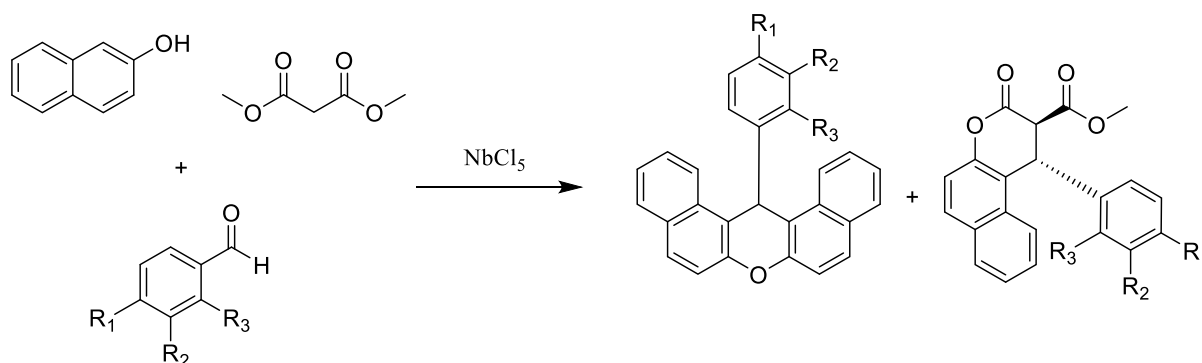
BARTOLOMEU, A. A. **Síntese de 14-Aril-14H-dibenzo[*a,j*]xantenos e 4-Aril-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas promovida pelo pentacloro de nióbio, com potencial aplicação na preparação de corantes sensibilizadores para utilização em dispositivos de Grätzel.** 2015. 273f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2015.

RESUMO

A síntese de dibenzoxantenos e 4-aril-3,4-di-hidrocumarinas (neoflavononas) apresenta grande interesse para a química orgânica porque ambos os núcleos são encontrados em moléculas naturais e sintéticas que possuem aplicações como agentes anti-inflamatórios, antioxidantes e antimicrobianos. As reações *one-pot* fornecem uma estratégia interessante para a preparação desses compostos, pois são processos que mesmo envolvendo diversas etapas, ocorrem no mesmo meio reacional, sem a necessidade de realizar separações de produtos a cada etapa. Assim, essas reações reduzem tempo, economizam energia e permitem a obtenção de produtos de boa complexidade estrutural. Portanto, neste trabalho, investigamos o uso do pentacloro de nióbio como ácido de Lewis em reações *one-pot* para a obtenção de 14-aril-14H-dibenzo[*a,j*]xantenos e de 4-aril-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas, moléculas com potencial aplicação no desenvolvimento de corantes sensibilizadores do tipo D- π -A para utilização em dispositivos de Grätzel. O NbCl₅ promove a síntese dos derivados de 14-aril-14H-dibenzo[*a,j*]xanteno através da reação de condensação *one-pot* entre 2-naftol e aldeídos aromáticos, à temperatura ambiente, em tempos reacionais aceitáveis e com excelentes rendimentos (70-98%).



A utilização do NbCl₅ na reação multicomponente entre 2-naftol, malonato de dimetila e aldeídos aromáticos também foi estudada. Essa RMC mostrou ser uma boa rota sintética para a obtenção dos derivados de 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno e de 4-aryl-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarina, com predominância das 4-aryl-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas (41-93%).



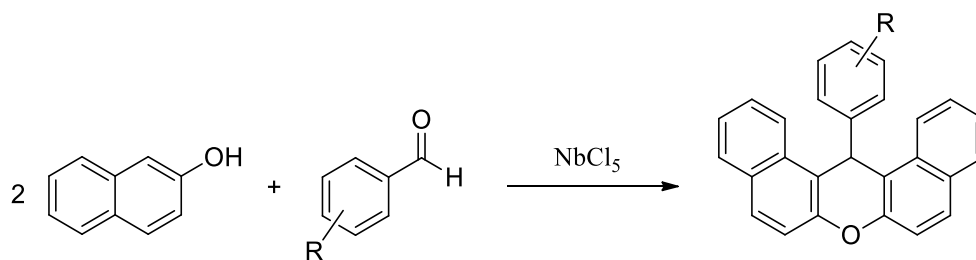
A caracterização óptica dos derivados de 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno e de 4-aryl-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarina revelou que esses compostos possuem bandas de absorção na região do ultravioleta, sendo assim necessário realizar modificações estruturais para que possamos utilizá-los como corantes sensibilizadores em dispositivos de Grätzel.

Palavras-chave: Pentacloroeto de Nióbio; Reações *One-Pot*; 14-Aril-14*H*-dibenzo[*a,j*]xantenos; 4-Aril-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas.

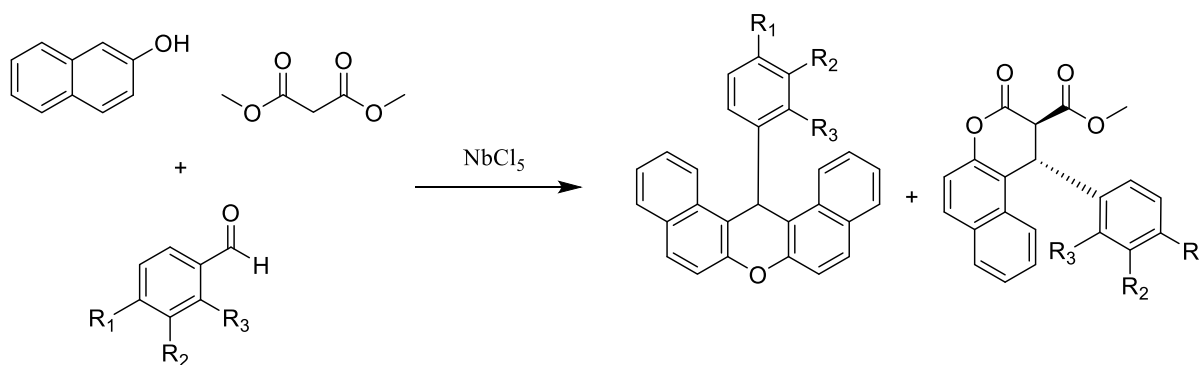
BARTOLOMEU, A. A. **Synthesis of 14-Aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes and 4-Aryl-3,4-dihydro-benzo[*f*]coumarins promoted by niobium pentachloride, with potential application in the preparation of dyes-sensitizers for use in Grätzel devices.** 2015. 273p. Dissertation (Master in Science and Technology of Materials) – UNESP, School of Sciences, Bauru, 2015.

ABSTRACT

The synthesis of dibenzoxanthenes and 4-aryl-3,4-dihydrocoumarins (neoflavonones) is of great interest in the field of organic chemistry because both moieties are found in natural and synthetic molecules which present applications as anti-inflammatory, antioxidant and antimicrobial agents. The one-pot reactions provide an interesting strategy for the preparation of these compounds since all the steps required can be carried out in the same reaction medium, without needing to separate the products at each step of the process. Therefore, these reactions reduce time, save energy and also allow us to obtain good structural complexity products. Hence, in this work, we investigate the use of niobium pentachloride as a Lewis acid in one-pot reactions to obtain 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes and 4-aryl-3,4-dihydro-benzo[*f*]coumarins, molecules with potential applications in the development of type D- π -A dyes used in Grätzel Devices. The NbCl₅ promotes the synthesis of the 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthene derivatives by a one-pot condensation reaction between 2-naphthol and aromatic aldehydes at room temperature, in acceptable reaction times and with excellent yields (70-98%).



The use of NbCl₅ in the multicomponent reaction between 2-naphthol, dimethyl malonate and aromatic aldehydes was also studied. This MCR proved to be a good synthetic route to obtain 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthene and 4-aryl-3,4-dihydro-benzo[*f*]coumarin derivatives, with predominance of the 4-aryl-3,4-dihydro-benzo[*f*]coumarins (41-93%).



The optical characterization of the derivatives of 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthene and 4-aryl-3,4-dihydro-benzo[*f*]coumarin revealed that these compounds have absorption bands in the ultraviolet region of the spectrum. For this reason, it is necessary to carry out structural changes in order to use them as dyes-sensitizers in Grätzel devices.

Keywords: Niobium Pentachloride; One-Pot Reactions; 14-Aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes; 4-Aryl-3,4-dihydro-benzo[*f*]coumarins.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Princípio de funcionamento de uma célula sensibilizada a corante.....	6
Figura 2 – Estrutura de corantes sensibilizadores do tipo D- π -A.....	9
Figura 3 – Exemplos de corantes cumarínicos que possuem uma estrutura do tipo D- π -A....	10
Figura 4 – Estrutura do Nb ₂ Cl ₁₀	13
Figura 5 – Ácido e base de Lewis	18
Figura 6 – Modelo esquemático das reações multicomponentes	24
Figura 7 – Estrutura básica do xantenos.....	36
Figura 8 – Exemplos de xantenos naturais	38
Figura 9 – Classes de flavonoides baseadas na posição da ligação do anel fenílico a unidade benzopirano: flavonoide, isoflavonoide e neoflavonoide.....	39
Figura 10 – Classes dos neoflavonoides: 4-arilcumarinas, 4-aril-3,4-di-hidrocumarinas e neoflavenos.....	40
Figura 11 – Exemplos de moléculas naturais que contêm a subunidade estrutural 4-aril-3,4-di-hidrocumarina: gnetumontanin C, chinchonain Ia, calomelanol F e o 8-acetil-6,9-dihidroxi-1-(4-hidroxifenil)-7-metilbenzo[f]croman-3-ona	41
Figura 12 – Numeração dos átomos do composto 116u	51
Figura 13 – Espectro de RMN- ¹ H do composto 116u	52
Figura 14 – Espectro de RMN- ¹³ C { ¹ H} do composto 116u	54
Figura 15 – Espectro de RMN- ¹³ C (DEPT-135) do composto 116u	54
Figura 16 – Espectro de RMN ¹ H, ¹ H-COSY do composto 116u	57
Figura 17 – Espectro de RMN ¹ H, ¹³ C-HSQC do composto 116u	58
Figura 18 – Espectro de RMN ¹ H, ¹³ C-HMBC do composto 116u	59
Figura 19 – Espectro de IV em KBr do composto 116u	61

Figura 20 – Espectro de EMAR do composto 116u	62
Figura 21 – Espectro de absorção na região do UV-Vis para os derivados dibenzoxantênicos em solução de etanol.....	64
Figura 22 – Espectro de emissão de fluorescência para os derivados de 14-aril-14 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,j</i>]xanteno em solução de etanol, excitados a 254 nm	65
Figura 23 – Diagrama de Jablonski, mostrando os processos físicos que podem ocorrer após uma molécula absorver um fóton com energia da faixa ultravioleta ou visível	68
Figura 24 – Espectro de RMN- ¹ H da amostra bruta para a RMC entre 2-naftol, malonato de dimetila e 4-clorobenzaldeído promovida por NbCl ₅	70
Figura 25 – Expansão do espectro de RMN- ¹ H da amostra bruta para a RMC entre 2-naftol, malonato de dimetila e 4-clorobenzaldeído promovida por NbCl ₅	70
Figura 26 – Numeração dos átomos do composto 120n	74
Figura 27 – Espectro de RMN- ¹ H do composto 120n	75
Figura 28 – Espectro de RMN- ¹³ C { ¹ H} do composto 120n	77
Figura 29 – Espectro de RMN- ¹³ C (DEPT-135) do composto 120n	77
Figura 30 – Espectro de RMN ¹ H, ¹ H-COSY do composto 120n	80
Figura 31 – Espectro de RMN ¹ H, ¹³ C-HSQC do composto 120n	81
Figura 32 – Espectro de RMN ¹ H, ¹³ C-HMBC do composto 120n	82
Figura 33 – Espectros de NOE- <i>Diff</i> do composto 120n	84
Figura 34 – Correlações NOE observadas para o composto 120n	85
Figura 35 – Espectro de IV em KBr do composto 120n	86
Figura 36 – Espectro de EMAR do composto 120n	87
Figura 37 – Espectro de absorção na região do UV-Vis para os derivados de 4-aril-3,4-dihidro-benzo[<i>f</i>]cumarina em solução de etanol.....	88

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Redução de aldeídos aromáticos com $\text{NbCl}_5/\text{NaAlH}_4$	14
Esquema 2 – Reação de desoxigenação de epóxidos com $\text{NbCl}_5/\text{NaAlH}_4$	14
Esquema 3 – Reação de acoplamento redutivo de álcoois com $\text{NbCl}_5/\text{NaAlH}_4$	15
Esquema 4 – Reação de ciclização redutiva de oxo-amidas com NbCl_5/Zn	15
Esquema 5 – Reação de Diels-Alder entre ciclopentadieno e crotonaldeído ou metacroleína	16
Esquema 6 – Reação de formação dos γ -ceto-ésteres	16
Esquema 7 – Reação de Diels-Alder entre o dieno 19 e o aldeído tíglico 20 catalisada por NbCl_5 utilizada como etapa chave na obtenção da mistura racêmica da baquenolida A.....	17
Esquema 8 – Reação entre AlCl_3 e trimetilamina	18
Esquema 9 – RMC entre benzaldeído, <i>N</i> -benzilidenoanilina e um sililenoléter na presença dos ácidos de Lewis de fórmula MCl_n	21
Esquema 10 – Tipos principais de RMCs	24
Esquema 11 – Síntese prebiótica da adenina.....	26
Esquema 12 – Síntese de α -aminoácidos via reação de Strecker	26
Esquema 13 – Síntese de di-hidropiridinas via reação de Hantzsch	27
Esquema 14 – Síntese de pirróis via reação de Hantzsch.....	27
Esquema 15 – Síntese de di-hidropirimidinonas via reação de Biginelli	28
Esquema 16 – Síntese de compostos β -aminocarbonilados via reação de Mannich.....	28
Esquema 17 – Síntese de α -aciloxicarboxamidas via reação de Passerini	29
Esquema 18 – Síntese de α -acilaminoamidas via reação de Ugi	29
Esquema 19 – Síntese de tiazolidinas através da união das reações de Asinger e Ugi	30
Esquema 20 – Síntese de derivados de 14- <i>aril</i> -14 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,j</i>]xantenos na presença de ácidos de Lewis ou Brønsted	39

Esquema 21 – Hidroarilação de derivados do ácido cinâmico com diferentes fenóis em meio ácido.....	42
Esquema 22 – Hidrogenação catalítica de cumarinas	42
Esquema 23 – Reação de fenóis com derivados do ácido de Meldrum catalisada pelo Yb(OTf) ₃	42
Esquema 24 – Hidroarilação de ésteres benzilidênicos catalisada por ácido de Lewis	43
Esquema 25 – RMCs entre 3,5-dimetoxifenol, malonato de dimetila e aldeídos aromáticos na presença de NbCl ₅	43
Esquema 26 – Reação <i>one-pot</i> entre 2-naftol e benzaldeído.....	45
Esquema 27 – Síntese dos derivados de 14-aril-14 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,j</i>]xanteno promovida por NbCl ₅	46
Esquema 28 – Possível complexação entre 4-dimetilaminobenzaldeído e NbCl ₅	48
Esquema 29 – Proposta de mecanismo para a reação de condensação <i>one-pot</i> entre 2-naftol e aldeídos aromáticos promovida por NbCl ₅	50
Esquema 30 – RMC entre 2-naftol, malonato de dimetila e aldeídos aromáticos na presença de NbCl ₅	69
Esquema 31 – Proposta de mecanismo para a RMC entre 2-naftol, malonato de dimetila e aldeídos aromáticos promovida por NbCl ₅	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos ácidos de Lewis.....	20
Tabela 2 – Efeito dos ácidos de Lewis para a reação de adição de um sililenoléter ao benzaldeído e a <i>N</i> -benzilidenoanilina.....	22
Tabela 3 – Classificação dos ácidos de Lewis de fórmula MCl_n	23
Tabela 4 – Atividade catalítica de alguns ácidos de Lewis de fórmula MCl_n para a reação de Biginelli	31
Tabela 5 – Atividade catalítica de alguns ácidos de Lewis de fórmula MCl_n para a reação de Mannich.....	32
Tabela 6 – Atividade catalítica de alguns catalisadores na síntese de tetra-hidropiridinas	33
Tabela 7 – Atividade catalítica de alguns ácidos de Lewis na síntese de piranoquinolinas....	34
Tabela 8 – Atividade catalítica de ácidos de Lewis na síntese de 2,4-difenilquinolinas.....	35
Tabela 9 – Estudo da reação <i>one-pot</i> entre 2-naftol e benzaldeído	46
Tabela 10 – Resultados obtidos para a síntese dos derivados de 14-aril-14 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,j</i>]xanteno promovida por $NbCl_5$	47
Tabela 11 – Comparação da eficiência de alguns catalisadores para a síntese do 14-(4-clorofenil)-14 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,j</i>]xanteno.....	49
Tabela 12 – Dados espectroscópicos de RMN- 1H do composto 116u	53
Tabela 13 – Dados espectroscópicos de RMN- ^{13}C { 1H } do composto 116u	55
Tabela 14 – Dados espectroscópicos de RMN- ^{13}C (DEPT-135) do composto 116u	56
Tabela 15 – Correlações $^1H/^1H$ e $^1H/^{13}C$ do composto 116u	60
Tabela 16 – Absortividade molar, máximos de absorção e emissão de fluorescência, intensidade relativa de fluorescência, deslocamentos de Stokes e rendimento quântico de fluorescência para o 9,10-difenilantraceno e, também, para os dibenzoxantenos.....	66

Tabela 17 – Resultados para a RMC entre 2-naftol, malonato de dimetila e aldeídos aromáticos na presença de NbCl ₅	71
Tabela 18 – Dados espectroscópicos de RMN- ¹ H do composto 120n	76
Tabela 19 – Dados espectroscópicos de RMN- ¹³ C { ¹ H} do composto 120n	78
Tabela 20 – Dados espectroscópicos de RMN- ¹³ C (DEPT-135) do composto 120n	79
Tabela 21 – Correlações ¹ H/ ¹ H e ¹ H/ ¹³ C do composto 120n	83
Tabela 22 – Dados espectroscópicos de RMN de NOE- <i>Diff</i> do composto 120n	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Alum – Sulfato de Alumínio e Potássio ($KAl(SO_4)_2$)

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

CG-EM – Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas

COSY – Espectroscopia de Correlação Homonuclear

DCE – Dicloroetano

DCM – Diclorometano

DEPT-135 – Aumento sem Distorção por Transferência de Polarização com Pulso de 135°

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

D- π -A – Doador-Ponte-Receptor

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DSSC – Célula Solar Sensibilizada por Corante

EM – Espectrometria de Massas de Baixa Resolução

EMAR – Espectrometria de Massas de Alta Resolução

$Fe(OTf)_3$ – Triflato de Ferro (III)

HMBC – Correlação Heteronuclear de Múltiplas Ligações

HSQC – Correlação Heteronuclear de Quantum-Simples

IEA – Agência Internacional de Energia

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

IV – Infravermelho

J – Constante de Acoplamento

MK-10 – Montmorillonita K-10

NOE-*Diff* – Espectroscopia por Diferença de Efeito Overhauser Nuclear

OLEDS – Diodos Emissores de Luz Orgânicos

PRODEEM – Programa de Desenvolvimento Energético dos Estados e Municípios

PS/ AlCl_3 – AlCl_3 Suportado em Poliestireno

PTSA – Ácido p-Toluenossulfônico

PVPS – Programa de Sistema de Energia Fotovoltaica

RMC – Reação Multicomponente

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RMN- ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RMN- ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13

RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 Desacoplado de Hidrogênio

t.a. – Temperatura Ambiente

TFA – Ácido Trifluoroacético

THF – Tetrahidrofurano

UV-Vis – Espectroscopia de Absorção nas Regiões do Ultravioleta e Visível

$\text{Yb}(\text{Pfb})_3$ – Pentafluorobenzoato de Itérbio

Φ_F – Rendimento Quântico de Fluorescência

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
1.1	Motivação	1
1.2	Fontes alternativas para a geração de energia elétrica	1
1.3	Células solares como fontes alternativas de energia.....	4
1.4	Sobre o nióbio.....	10
1.5	Pentacloreto de nióbio.....	13
1.6	Aplicações do NbCl ₅ em síntese orgânica	13
1.7	Ácidos de Lewis e força dos ácidos de Lewis	17
1.8	Reações multicomponentes.....	23
1.8.1	Definição e classificação.....	23
1.8.2	Histórico.....	25
1.8.3	Reações multicomponentes promovidas por ácidos de Lewis	30
1.9	Xantenos e seus derivados	36
1.10	4-Aril-3,4-di-hidrocumarinas.....	39
2	Objetivos	44
3	Resultados e Discussão.....	45
3.1	Síntese de 14-aril-14 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,j</i>]xantenos	45
3.1.1	Caracterização estrutural dos derivados de 14-aril-14 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,j</i>]xanteno.....	51
3.1.2	Caracterização óptica dos derivados de 14-aril-14 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,j</i>]xanteno	63

3.2	Síntese de 4-aril-3,4-di-hidro-benzo[<i>f</i>]cumarinas	68
3.2.1	Caracterização estrutural dos derivados de 4-aril-3,4-di-hidro-benzo[<i>f</i>]cumarina.....	74
3.2.2	Caracterização óptica dos derivados de 4-aril-3,4-di-hidro-benzo[<i>f</i>]cumarina.....	88
4	Experimental.....	90
4.1	Análises realizadas.....	90
4.2	Procedimento geral das reações <i>one-pot</i> para a obtenção dos 14-aril-14 <i>H</i> - dibenzo[<i>a,j</i>]xantenos	92
4.2.1	Dados espectroscópicos e espectrométricos dos derivados de 14-aril-14 <i>H</i> - dibenzo[<i>a,j</i>]xanteno.....	93
4.3	Procedimento geral das reações multicomponentes para a obtenção das 4-aril-3,4-di- hidro-benzo[<i>f</i>]cumarinas	99
4.3.1	Dados espectroscópicos e espectrométricos dos derivados de 4-aril-3,4-di-hidro- benzo[<i>f</i>]cumarina.....	100
5	Conclusão	105
	Referências	106
	Apêndice	136

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A constante busca por fontes alternativas de energia tem despertado o interesse de diversos grupos de pesquisa pelo mundo (ROMO-FERNÁNDEZ; GUERRERO-BOTE; MOYA-ANÉGON, 2012; MANZANO-AGUGLIARO et al., 2013). Dentre as diversas fontes de energia renováveis, a energia solar vem ganhando destaque devido a sua enorme capacidade de expansão, o que a torna uma promissora fonte de energia renovável e sustentável (SOLANGI et al., 2011).

Baseado nessa ideia, o desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corantes orgânicos tem recebido grande destaque no meio científico, por se tratar de dispositivos que apresentam baixo custo para a sua confecção e uma boa eficiência de conversão da energia solar em energia elétrica (WANG, Z. et al., 2006; GONG, J.; LIANG; SUMATHY, 2012).

Devido a isso, a química orgânica sintética pode ser considerada uma importante aliada no desenvolvimento das células solares sensibilizadas por corantes, possibilitando a síntese de novos tipos de corantes (CHEN; LI, F.; HUANG, C., 2007; SEO et al., 2012; WANG, C. et al., 2012; LEE, J. K.; KIM, H. S.; YUN, S., 2014) e, também, a potencialização de corantes orgânicos já utilizados através de modificações estruturais (SHI, M. et al., 2012), a fim de proporcionar uma maior conversão da energia solar em elétrica.

1.2 FONTES ALTERNATIVAS PARA A GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

A necessidade da expansão das chamadas fontes renováveis e sustentáveis de energia, fez com que muitos países desenvolvessem programas oficiais para expansão dessas fontes,

neste contexto podemos incluir o Brasil. Porém, em boa parte deles, as duas principais fontes (aproveitamentos hídricos e a biomassa) não apresentam significativo potencial de expansão. Assim, as atenções foram voltadas às pesquisas e aplicações do grupo chamado “Outras Fontes” (Fontes Renováveis de Energia) que, de 1973 a 2011, aumentou em 900% a sua participação na matriz energética mundial, segundo a Agência internacional de Energia (IEA, 2013a, p. 6).

Dentre as fontes renováveis de energia podemos citar o vento (energia eólica), sol (energia solar), mar (energia maremotriz), geotérmica (calor existente no interior da Terra), esgoto, lixo e dejetos animais, e pelo fato de serem renováveis e, portanto, corretas do ponto de vista ambiental, permitem não só a diversificação, mas também a “limpeza” da matriz energética local. Fato este que permite uma redução na dependência dos combustíveis fósseis, como carvão, gás natural e petróleo, que atualmente correspondem a aproximadamente 80% da demanda mundial de energia (SOLANGI et al., 2011; IEA, 2013b, p. 69), e sua utilização é responsável pela emissão de grande parte dos gases que provocam o efeito estufa e podem causar danos à saúde dos seres humanos.

Tendo em vista tais fatores adversos com relação ao potencial de expansão dos recursos hídricos, biomassa e petróleo, torna-se cada vez mais evidente a necessidade da busca por outras fontes de energia, que possam ajudar a suprir a demanda atual, que não causem danos ao meio ambiente e fundamentalmente seja ilimitada.

Das fontes de energia renováveis, a energia solar vem adquirindo um interesse em especial por partes dos pesquisadores no mundo (ROMO-FERNÁNDEZ; GUERRERO-BOTE; MOYA-ANÉGON, 2012; MANZANO-AGUGLIARO et al., 2013). Apesar de a capacidade instalada ter crescido de menos de 10 GW em 2007 para aproximadamente 100 GW em 2012 (REN21, 2013, p. 3), ainda é pouco expressiva na matriz energética mundial, porém, sua enorme capacidade de expansão a torna uma promissora fonte de energia

renovável e sustentável. Segundo estudos feitos pela PVPS, da IEA, em 2012, a potência total instalada no mundo atingiu 96,5 GW e que pode produzir anualmente cerca de 115 TWh de eletricidade. Com um consumo mundial de eletricidade de 19.000 TWh em 2012, a eletricidade gerada por sistemas fotovoltaicos representou 0,6% (IEA, 2013b, p. 69).

No Brasil a irradiação solar é extremamente alta, com isso, pode-se dizer que o país é privilegiado quando o assunto é energia solar (ANEEL, 2008, p. 85). Se comparados os níveis de irradiação média anual entre a região brasileira de menor irradiação, Região Sul, com a Alemanha, nota-se que os valores são significativamente superiores que a média anual da Alemanha (EPE, 2012, p. 21), país líder de sistemas fotovoltaicos em capacidade instalada (IEA, 2013b, p. 12), o que torna o Brasil um grande potencial para o uso da energia solar, possibilitando um grande crescimento do setor de energia.

Apesar dos custos elevados, a experiência internacional tem mostrado que políticas públicas são responsáveis pela introdução dessa tecnologia no mercado, trazendo benefícios importantes como redução dos custos, geração de emprego, desenvolvimento da indústria local de equipamentos e serviços, redução das emissões de gases do efeito estufa e da dependência de combustíveis fósseis (SOLANGI et al., 2011).

O Brasil vem tentando introduzir ao longo dos anos o uso da energia solar fotovoltaica através de programas de incentivo, sendo o maior deles o PRODEEM, instituído pelo Governo Federal, no Decreto de 27 de dezembro de 1994, no âmbito da Secretaria de Energia do Ministério de Minas e Energia.

Por este motivo, o aprimoramento e o desenvolvimento de novas tecnologias renováveis e sustentáveis que visam complementar o abastecimento de energia no país, devem estar em contínuo processo de execução, pois, as pesquisas no setor tornarão viáveis à introdução do mercado fotovoltaico no Brasil.

1.3 CÉLULAS SOLARES COMO FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA

De uma maneira simplificada, células solares são dispositivos semicondutores que possuem a capacidade de gerar eletricidade diretamente a partir da radiação luminosa do sol através do efeito fotovoltaico (TRYKOZKO, 1997). Na conversão da energia solar em elétrica, a luz que incide sobre a superfície do semicondutor promove a formação de portadores de cargas (pares elétron-buraco), que são separados pelos eletrodos dos dispositivos solares, produzindo corrente elétrica.

Dentre os principais dispositivos fotovoltaicos usados para a conversão de energia solar em energia elétrica podemos citar:

- Células de Silício: são as mais utilizadas no mercado e apresentam uma eficiência fotovoltaica que varia de 13% a 25% (GRÄTZEL, 2001; BLAKERS et al., 2013);
- Células de filmes finos: apresentam baixo custo de produção e uma eficiência fotovoltaica que varia de 4% a 16% (MORIKAWA et al., 1998; HERMANN, 1998; EPE, 2012, p. 7; TERAOKAWA, 2013);
- Células orgânicas: são dispositivos de baixo custo e montados com polímeros conjugados, que apresentam uma eficiência de 3% a 5% (SERVICE, 2011). Entretanto, já se obtiveram células com eficiência de 9,4% (BIAN et al., 2012; HE et al., 2012; DOU et al., 2012);
- Células fotoeletroquímicas: são dispositivos que convertem energia solar em elétrica através de processos de oxirredução, e utilizam o efeito fotovoltaico que ocorre na interface semicondutor-eletrólito (WEI, 2010). Esses dispositivos são mais comumente chamados de células de Grätzel (GRÄTZEL, 2003; JAYAWEERA; PERERA;

TENNAKONE, 2008; BISWAS; HOSSAIN; TAKAHASHI, 2008), e já foram produzidos com uma eficiência de até 13% (MATHEW et al., 2014); e

- Células de perovskita: são dispositivos que incluem um material de estrutura perovskita como camada ativa. Mais comumente, são utilizados haletos organometálicos ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, X = halogênio) e, em menos de cinco anos, a eficiência dos dispositivos montados utilizando esse material aumentou de 3,8% (KOJIMA et al., 2009) para 19,3% (GREEN; HO-BAILLIE; SNAITH, 2014; GAO; GRÄTZEL; NAZEERUDDIN, 2014).

As células solares fotoeletroquímicas (células de Grätzel) diferem das células solares convencionais de silício em relação ao elemento responsável pela absorção da luz e, também, ao princípio de funcionamento. Neste tipo de célula solar o elemento responsável pela absorção da luz é um corante, que está separado do mecanismo de transporte de carga (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991), ao invés da junção p-n do semicondutor. Além disso, o processo de absorção da luz nesse dispositivo ocorre a nível molecular. Assim, isso permite que as células sensibilizadas a corante possam ser confeccionadas com materiais semicondutores de média pureza (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991).

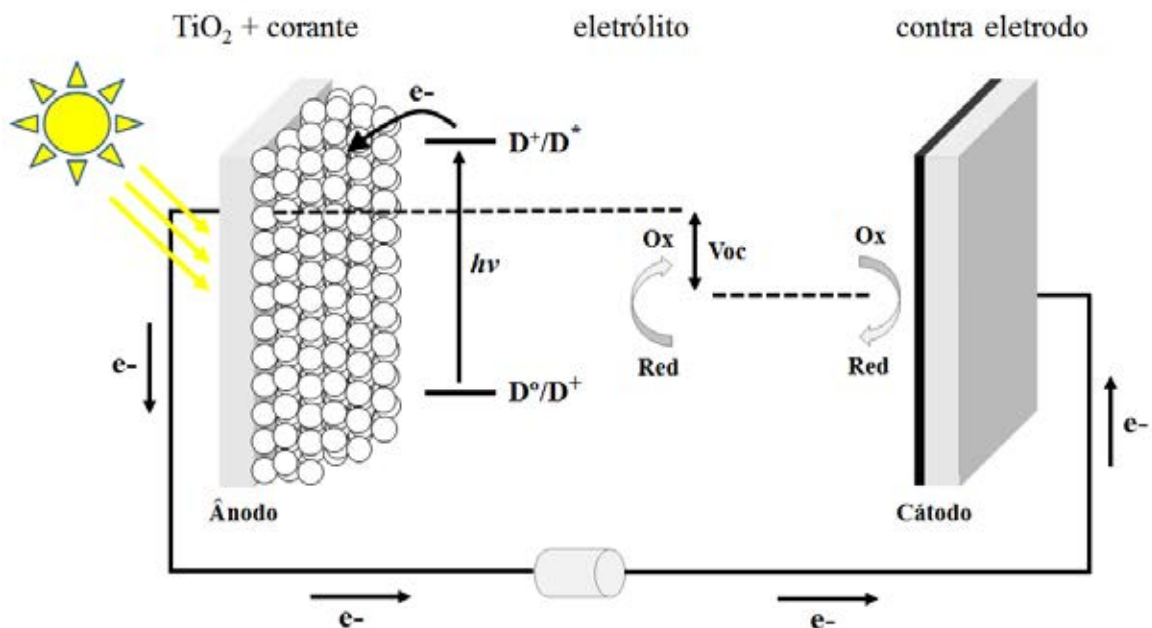
Esse tipo de célula solar, também conhecida como DSSC, utiliza materiais de baixo custo, na forma de filmes finos nanocristalinos, além de corantes naturais ou sintéticos. O objetivo é obter um dispositivo que apresente boa eficiência, durabilidade e facilidade de construção, com um custo mais acessível do que as convencionais células de silício (GRÄTZEL, 2001).

As DSSCs têm recebido grande atenção nos últimos anos devido a sua eficiência na conversão da energia solar em elétrica (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; GRÄTZEL, 2005; WANG, Z. et al., 2006; GONG, J.; LIANG; SUMATHY, 2012; MATHEW et al., 2014) e seu

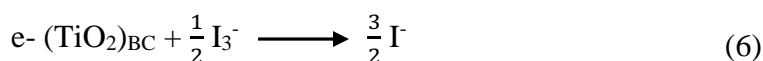
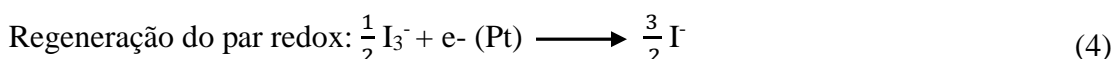
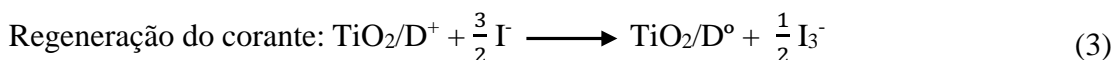
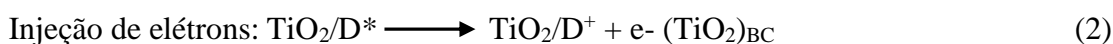
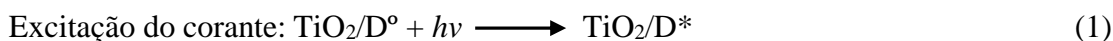
baixo custo em relação às células de silício, conforme já discutido acima. Esse tipo de célula solar é constituída por um fotoeletrodo de TiO_2 nanoporoso, contra eletrodo de platina, eletrólito contendo um mediador redox – geralmente o par iodeto/triiodeto (I^-/I_3^-) – e um corante, que pode ser natural ou sintético (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991).

Quando a célula fotoeletroquímica é irradiada com luz visível, as moléculas do corante (sensibilizador) absorvem essa radiação, passam a um estado excitado e injetam elétrons na banda de condução do semiconductor TiO_2 . Em seguida, a forma oxidada do sensibilizador é reduzida pelos íons iodeto, I^- , os elétrons são transportados para o contra eletrodo de platina, via circuito externo, e então, injetados no eletrólito, onde reagem com os íons de triiodeto, I_3^- , completando o processo regenerativo da célula. Desta forma, tem-se a conversão da radiação luminosa diretamente em energia elétrica, sem passar por outra forma de energia (Figura 1) (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; GRÄTZEL, 2001, 2003, 2005).

Figura 1 – Princípio de funcionamento de uma célula sensibilizada a corante (Adaptado de LONGO; PAOLI, 2003)



O processo de oxirredução pode ser representado pelas seguintes reações (LONGO; PAOLI, 2003; AGNALDO et al., 2006):



Um dos fatores limitantes na eficiência de uma DSSC é o processo de recombinação dos portadores de cargas, que ocorre principalmente entre aqueles que estão na superfície nanoporosa do TiO_2 e os íons de triiodeto, I_3^- , antes mesmo desses portadores deixarem o semicondutor (AGNALDO et al., 2006). Além deste, outro processo de recombinação de cargas que também pode ser considerado ocorre entre os elétrons injetados na banda de condução do TiO_2 e as moléculas oxidadas do corante sensibilizador. Entretanto, o tempo que os elétrons de iodo levam para preencher os níveis nas moléculas de corante oxidadas é muito curto (GRÄTZEL, 2004), fazendo com que esse tipo de perda seja desprezível (AGNALDO et al., 2006).

Em geral, os corantes sensibilizadores são compostos orgânicos ou organometálicos que apresentam um grande número de duplas ligações conjugadas em suas estruturas, possibilitando a estes a absorção da radiação solar na faixa da luz visível. Entretanto, absorver o máximo possível da radiação na região do visível é apenas um dos requisitos para que esses compostos possam ser utilizados como sensibilizadores em DSSCs. Assim, esses corantes

devem apresentar também um potencial redox adequado em relação ao nível de Fermi do semicondutor e em relação ao mediador de cargas redox presente no eletrólito, sítios capazes de ancorar na superfície do semicondutor, capacidade de injetar elétrons na banda de condução do semicondutor antes da desativação de seu estado excitado, além de outras características (GRÄTZEL, 2004).

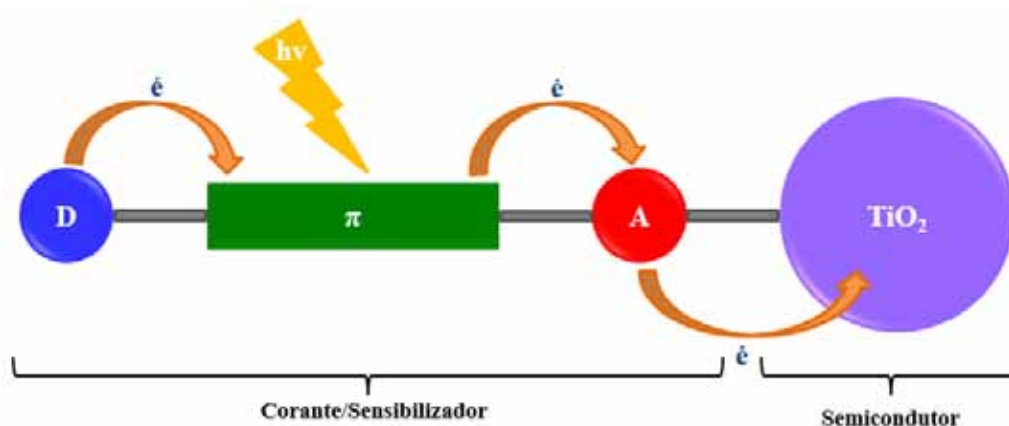
Várias classes de compostos têm sido estudadas como sensibilizadores em DSSCs, tais como as porfirinas (PASUNOOTI et al., 2011; ZHOU, W. et al., 2011; DAPHNOMILI et al., 2013; STANGEL et al., 2013; ZHANG, H. et al., 2013; LUECHAI et al., 2014; ZENG et al., 2014), cumarinas (HARA et al., 2003a, 2003b, 2003c; WANG, Z. et al., 2005; KANDAVELU et al., 2009; SEO et al., 2011, 2012), xantenos (HARA et al., 2000; MEKKAWI; ABDEL-MOTTALEB, 2005; PRADHAN; BATABYAL; PAL, 2007; GUILLÉN et al., 2008; SHARMA et al., 2009), cianinas (MA, X. et al., 2008; ONO; YAMAGUCHI; ARAKAWA, 2009; WU, W. et al., 2010), entre outras (MIKROYANNIDIS et al., 2011; GANG et al., 2014; HUG et al., 2014; PARK et al., 2014). No entanto, os corantes que apresentaram os melhores resultados em termos de conversão e estabilidade foram àqueles complexados com o metal rutênio (GRÄTZEL, 2003, 2005, 2009; POLO; ITOKAZU; IHA, 2004).

Apesar da eficiência dos complexos de rutênio como corantes sensibilizadores, o custo de produção desses compostos é alto devido o rutênio ser um metal raro (CHEN; LI, F.; HUANG, C., 2007). Desta forma, tem se buscado compostos que possam substituir os complexos de rutênio nesses dispositivos fotoeletroquímicos.

Recentemente, corantes sensibilizadores do tipo doador-ponte-receptor (Figura 2) têm sido propostos como potenciais candidatos para substituir os sensibilizadores caros que contêm o metal rutênio (CAI et al., 2011; LIU et al., 2011; SRINIVAS et al., 2011; GUPTA et al., 2012; QU; HUA; TIAN, 2012; LI, Y. et al., 2013; MANOHARAN; ANANDAN, 2014;

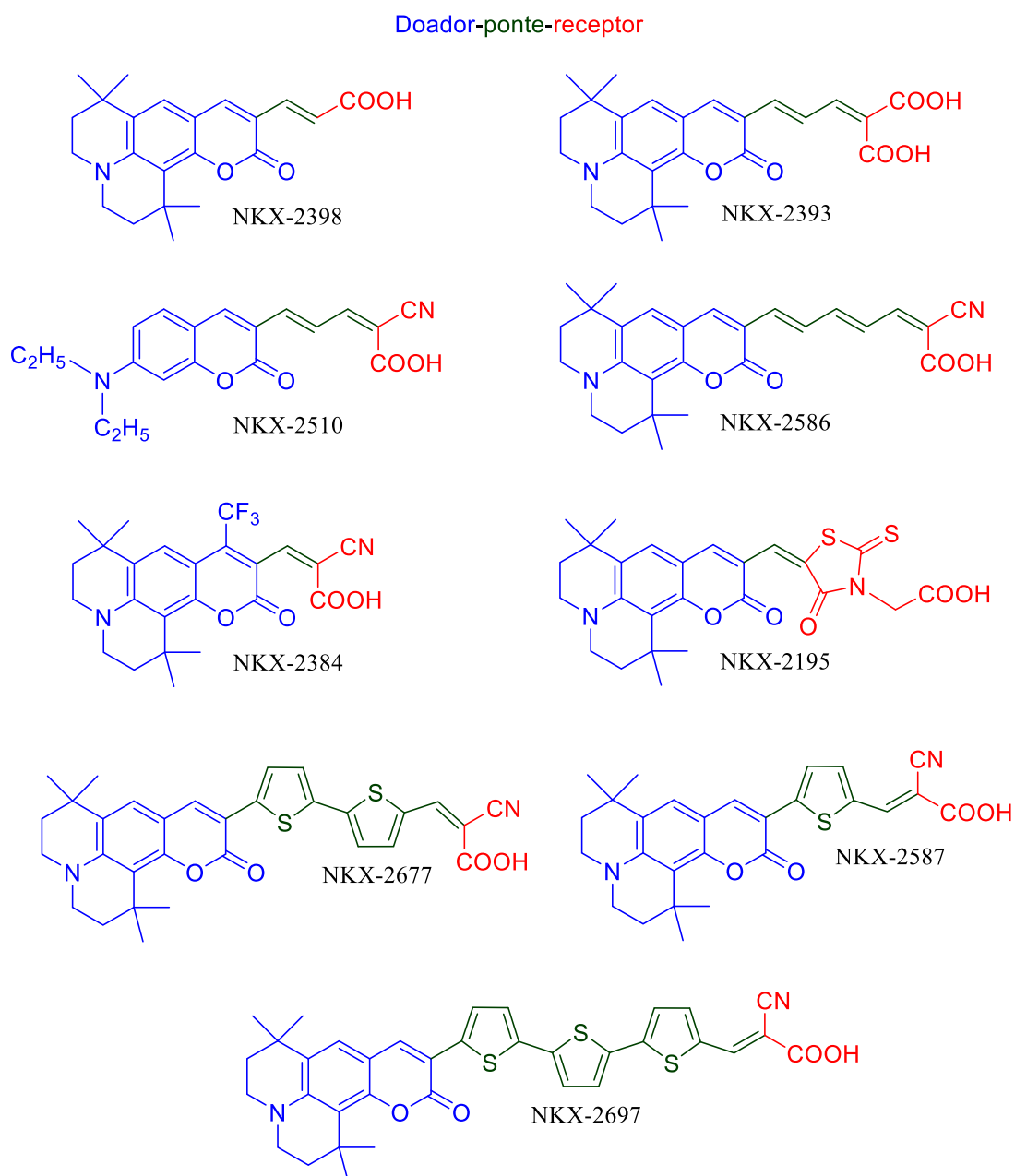
ZHAO et al., 2014). Esses compostos têm se mostrado muito promissores, pois esse tipo de molécula facilita a separação espacial dos elétrons e buracos e, assim, diminui a sua taxa de recombinação (ZEGKINOGLU et al., 2013). Além disso, moléculas com estrutura do tipo D- π -A livres de metais já proporcionaram uma eficiência de até 10,3% (QU; HUA; TIAN, 2012). Entretanto, uma eficiência de até 13% só foi conseguida utilizando moléculas de porfirina complexadas com o metal zinco (YELLA et al., 2011; MATHEW et al., 2014).

Figura 2 – Estrutura de corantes sensibilizadores do tipo D- π -A



Na Figura 3, a seguir, são apresentados exemplos de corantes cumarínicos do tipo D- π -A que possuem pontes flexíveis e rígidas (HARA et al., 2003b, 2005).

Figura 3 – Exemplos de corantes cumarínicos que possuem uma estrutura do tipo D- π -A



1.4 SOBRE O NIÓBIO

O elemento químico nióbio foi descoberto em 1801 por Charles Hatchett quando examinava uma amostra de um mineral enviado dos Estados Unidos para o museu Britânico (HATCHETT, 1802), e foi originalmente chamado de colúmbio (Cb) (HATCHETT, 1802).

Em 1844, Heinrich Rose, um químico alemão, acreditou de maneira enganosa ter descoberto um novo elemento enquanto trabalhava com amostras do mineral tantalita (ROSE, 1844). Ele deu ao novo elemento químico o nome de nióbio, inspirando-se em Niobe, a filha de Tântalo, da mitologia Grega (ROSE, 1844). Finalmente, mais de um século depois, em 1950, a IUPAC adotou oficialmente o nome nióbio (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

O nióbio (Nb), o elemento químico de número 41 e massa atômica de 92,906 u, é um metal de transição pertencente ao grupo 5 ou 5B da classificação periódica dos elementos, o mesmo grupo do tântalo, do vanádio e do dúbnio. Este metal possui configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^45s^1$ (ENGHAG, 2007) e, desta forma, apresenta subníveis *d* livres que podem facilmente acomodar uma grande quantidade de ligantes, apresentando diferentes números de coordenação (BROWN, 1973; HUBERT-PFALZGRAF, 2005). Por esta razão sua química de organometálicos é muito rica (WANG, R.; XUE, 2005; OTERO; ANTIÑOLO; LARA, 2007) e um grande número de complexos de nióbio foram publicados (HOLLOWAY; MELNIK, 1986; HUBERT-PFALZGRAF, 2005; OTERO; ANTIÑOLO; LARA, 2007). Além disso, o nióbio apresenta diferentes números de oxidação que variam de +5 até -3, sendo que sua química é dominada pelos estados de oxidação maiores, principalmente +5 (HUBERT-PFALZGRAF, 2005).

Em condições normais de temperatura e pressão, o nióbio encontra-se no estado sólido, seu ponto de fusão é de 2477°C e seu ponto de ebulição é de 4744°C (ENGHAG, 2007). Apresenta uma eletronegatividade de 1,6, possui densidade de 8,57 g/cm³ e um grau de dureza de seis na escala de Mohs. É uma substância encontrada em baixa concentração na crosta terrestre, na proporção de 20 partes por milhão (NOWAK; ZIOLEK, 1999; ENGHAG, 2007).

O nióbio nunca ocorre na natureza em sua forma livre de metal, possui forte afinidade geoquímica com o tântalo, e por isso eles são estreitamente associados e encontrados juntos

na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem (NOWAK; ZIOLEK, 1999; PEREIRA, 2009). Na natureza há mais de 90 espécies minerais de nióbio e tântalo conhecidas, das quais se destacam a columbita-tantalita $[(\text{Fe}, \text{Mn}) (\text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_6]$, com teor máximo de 76% de Nb_2O_5 ; o pirocloro $[(\text{Na}_3, \text{Ca})_2 (\text{Nb}, \text{Ti}) (\text{O}, \text{F})_7]$, com teor máximo de 71% de Nb_2O_5 ; o bariopirocloro $[(\text{Ba}, \text{Sr})_2 (\text{Nb}, \text{Ti})_2 (\text{O}, \text{OH})_7]$, com teor máximo de 67% de Nb_2O_5 ; a loparita $[(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_2 (\text{Ti}, \text{Nb})_2 \text{O}_6]$, com teor máximo de 20% de Nb_2O_5 e a pandaíta $[(\text{Ba}, \text{Sr})_2 (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})_2 (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_7]$ (PEREIRA, 2009).

Devido a sua alta resistência à corrosão, alta condutividade elétrica e ductilidade, o nióbio possui muitas utilidades e aplicações em diversos ramos econômicos: da siderúrgica a setores intensivos em tecnologia (PEREIRA, 2009). Além disso, no ramo da catálise, compostos de nióbio têm sido utilizados como catalisadores em diversas reações de interesse industrial (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

O Brasil tem as maiores reservas mundiais de nióbio, seguido por Canadá, Austrália, Egito, República Democrática do Congo, Groelândia, Rússia, Finlândia, dentre outros (PEREIRA; ROSA, 2012). É também o maior produtor mundial da substância, representando mais de 90% do total mundial, seguido pelo Canadá e outros países, que respondem pelo percentual restante (PEREIRA; ROSA, 2012).

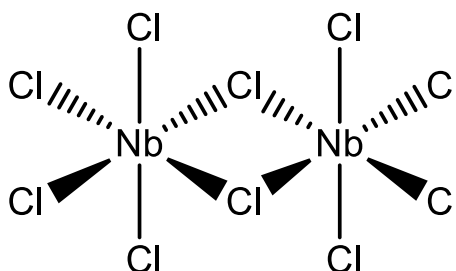
As reservas medidas de nióbio aprovadas e contabilizadas pelo DNPM totalizam 4.133.193 toneladas (97,6% do total das reservas descobertas no mundo), com teor médio de 0,23% a 1,85% de Nb_2O_5 e estão concentradas nos estados de Minas Gerais, Amazonas, Goiás, Rondônia e Paraíba (PEREIRA; ROSA, 2012). Assim, devido a essa supremacia do Brasil frente aos outros países, nada seria mais natural que a química do nióbio fosse desenvolvida por nós brasileiros.

1.5 PENTACLORETO DE NIÓBIO

O pentacloreto de nióbio é um sólido amarelo-limão que se hidrolisa rapidamente em HCl e NbOCl_3 ou $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (LACERDA et al., 2012). Ele dissolve-se em solventes não aquosos, tais como álcoois e acetonitrila, e forma complexos estáveis 1:1 com uma variedade de ligantes doadores, incluindo éteres, tioéteres, aminas terciárias, nitrilas, etc. Pode ser preparado de diversas maneiras, mas mais facilmente por cloração direta do metal nióbio em 300-350°C (LACERDA et al., 2012).

O NbCl_5 existe como unidades diméricas no estado sólido, nas quais cada átomo de nióbio é circundado por um octaedro distorcido de átomos de cloro (Figura 4). Este dímero pode ser visto como dois octaedros compartilhando uma aresta (LACERDA et al., 2012). É altamente eletrofílico e, portanto, pode agir como um ácido de Lewis, catalisando diferentes tipos de reações orgânicas. Algumas dessas reações serão exemplificadas a seguir.

Figura 4 – Estrutura do $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ (LACERDA et al., 2012)



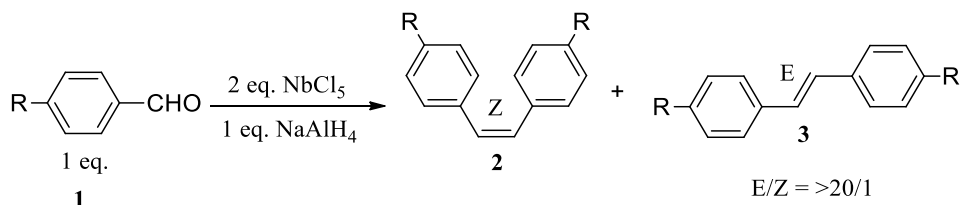
1.6 APLICAÇÕES DO NbCl_5 EM SÍNTESE ORGÂNICA

O primeiro relato sobre a utilização do NbCl_5 em reações orgânicas é datado a 1937, e se refere à reação de alquilação de Friedel-Crafts do benzeno com etileno, levando a obtenção de produtos poli-alkilados (GROSSE; IPATIEFF, 1937 apud ANDRADE, C., 2004).

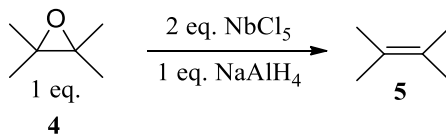
Posteriormente, em 1942, Dermer e Billmeier propuseram seu uso na reação de acilação de Friedel-Crafts do tolueno com cloreto de acetila. Esta reação apresentou um rendimento de 70%, semelhante ao da reação catalisada pelo AlCl_3 , porém, a reação foi mais lenta (DERMER; BILLMEIER, 1942 apud ANDRADE, C., 2004).

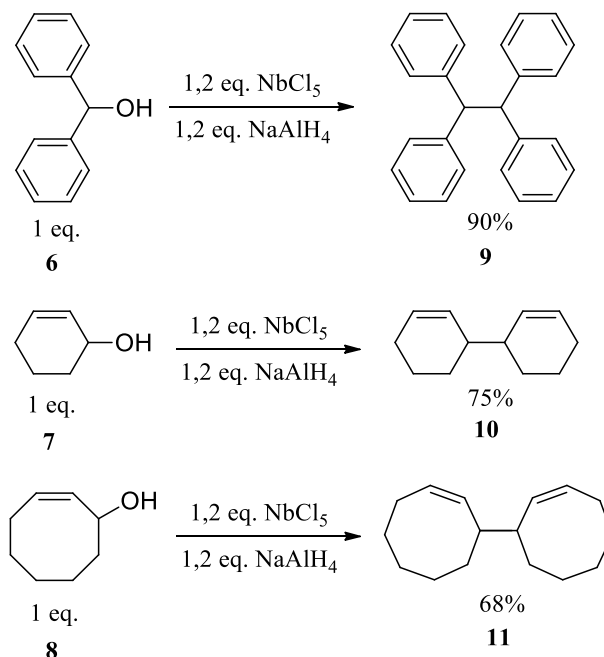
Sato e Oshima (1982) relataram a redução de vários compostos orgânicos com um composto de nióbio de baixa valência preparado pelo tratamento do NbCl_5 com NaAlH_4 . Desta forma, aldeídos aromáticos (**1**) podem ser reduzidos com este reagente produzindo olefinas diméricas (**2**) e (**3**) (Esquema 1). O sistema $\text{NbCl}_5/\text{NaAlH}_4$ também é capaz de promover a desoxigenação de epóxidos (**4**) para alcenos (**5**) (Esquema 2) e o acoplamento redutivo de álcoois (**6-8**) para hidrocarbonetos (**9-11**) (Esquema 3) (SATO; OSHIMA, 1982 apud ANDRADE, C., 2004).

Esquema 1 – Redução de aldeídos aromáticos (**1**) com $\text{NbCl}_5/\text{NaAlH}_4$

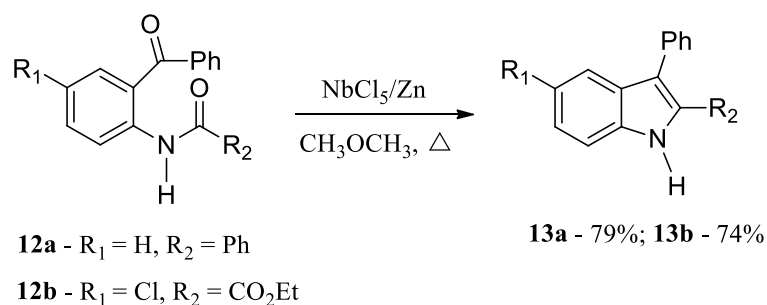


Esquema 2 – Reação de desoxigenação de epóxidos (**4**) com $\text{NbCl}_5/\text{NaAlH}_4$



Esquema 3 – Reação de acoplamento redutivo de álcoois (**6**, **7** e **8**) com NbCl₅/NaAlH₄

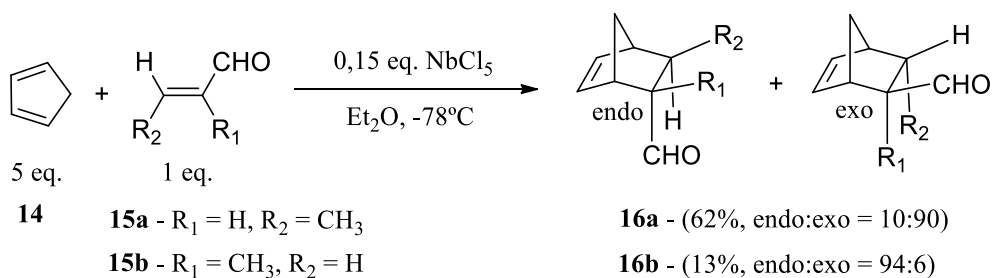
Fürstner e colaboradores (1994 apud ANDRADE, C., 2004) relataram o uso de um composto de nióbio de baixa valência (preparado a partir de NbCl₅ e Zn) na ciclização redutiva de oxo-amidas (**12a** e **12b**) formando os respectivos indóis (**13a** e **13b**) (Esquema 4).

Esquema 4 – Reação de ciclização redutiva de oxo-amidas (**12a** e **12b**) com NbCl₅/Zn

Em 1996, Howarth e Gillespie propuseram o uso do NbCl₅ na reação de Diels-Alder entre ciclopentadieno (**14**) e crotonaldeído (**15a**) ou metacroleína (**15b**) (Esquema 5), para

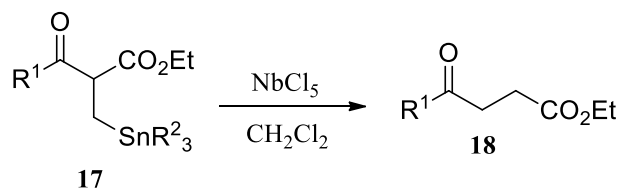
obtenção de seus respectivos adutos (**16a** e **16b**) (HOWARTH; GILLESPIE, 1996 apud ANDRADE, C., 2004).

Esquema 5 – Reação de Diels-Alder entre ciclopentadieno (**14**) e crotonaldeído (**15a**) ou metacroleína (**15b**)



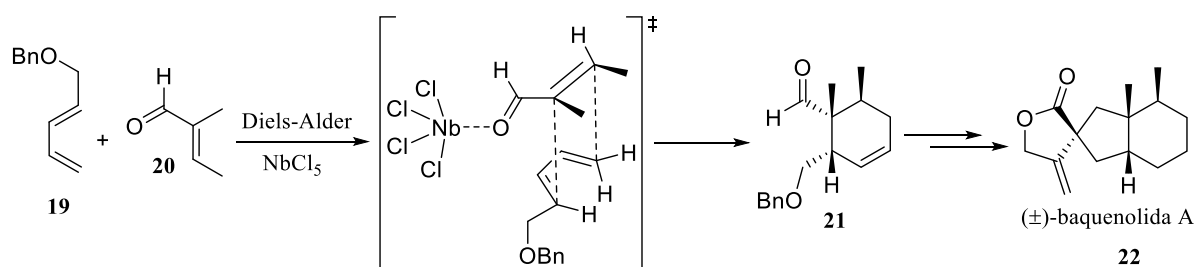
Na presença de $NbCl_5$ α -trialquilestanilmetil- β -ceto-ésteres (**17**) são transformados nos respectivos γ -ceto-ésteres (**18**) (Esquema 6) (YAMAMOTO et al., 1996).

Esquema 6 – Reação de formação dos γ -ceto-ésteres (**18**)



Em 2006, Oliveira e colaboradores empregaram o $NbCl_5$ na reação de Diels-Alder entre o dieno **19** e o aldeído tíglico **20** na obtenção do intermediário **21** para a síntese racêmica da baquenolida A (**22**) (Esquema 7) (Constantino et al., 2006).

Esquema 7 – Reação de Diels-Alder entre os compostos **19** e **20** catalisada por NbCl_5 utilizada como etapa chave na obtenção da mistura racêmica da baquenolida A (**22**)



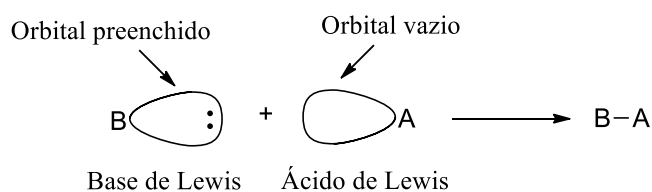
Entre outras aplicações do NbCl_5 como ácido de Lewis em síntese orgânica, podemos citar as seguintes reações: reação de oxidação de álcoois (BATISTA et al., 1997), reação de abertura de anéis de epóxidos (CONSTANTINO; LACERDA; ARAGÃO, 2001), reação de Mukaiyama (KOBAYASHI; BUSUJIMA; NAGAYAMA, 2000), reação de Sakurai (MAETA et al, 1995), reação de alilação de aldeídos e aldiminas (ANDRADE, C.; AZEVEDO, 2001; ANDRADE, C.; AZEVEDO; OLIVEIRA, 2002; ANDRADE, C.; OLIVEIRA, 2002), reação de adição nucleofílica a íons *N*-acil-imínio (ANDRADE, C.; MATOS, 2003), reação aldólica e aza-aldólica (ANDRADE, C. et al., 2004), reação de ciclotrimerização de alcinos (LACHMANN; DU PLESSIS; DU TOIT, 1987, 1990; DU PLESSIS; VILJOEN; DU TOIT, 1991), etc. Além disso, o NbCl_5 também é capaz de promover várias reações multicomponentes (YADAV et al., 2004; WANG, R. et al., 2007; HOU; GAO; ZHANG, Z., 2011; DA SILVA; MARTINS; DA SILVA-FILHO, 2012; DOS SANTOS, W.; DA SILVA-FILHO, 2012; DOS SANTOS, W.; SIQUEIRA; DA SILVA-FILHO, 2013; MARTINS et al., 2013; NASSERI; ALLAHRESANI; ESMAEILI, 2014)

1.7 ÁCIDOS DE LEWIS E FORÇA DOS ÁCIDOS DE LEWIS

Em 1938, Lewis propôs uma definição mais ampla de ácidos e bases, a fim de incluir os compostos que não teriam essa classificação pelas definições de Arrhenius ou de

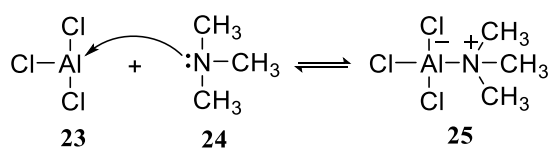
Brønsted-Lowry. A definição proposta por Lewis de ácidos e bases é mais geral e abrangente que a definição de Brønsted-Lowry no sentido de que não se limita apenas a substâncias que doam ou aceitam prótons. De acordo com Lewis, um ácido é uma substância que aceita um par de elétrons e uma base é uma substância que doa um par de elétrons (Figura 5).

Figura 5 – Ácido e base de Lewis (McMURRY, 2010, p. 49)



O fato de um ácido de Lewis ser capaz de aceitar um par de elétrons significa que ele deve possuir um orbital vazio. Desse modo, a definição de Lewis de acidez inclui muitas outras espécies além do íon H^+ . Por exemplo, diversos cátions metálicos, como o Mg^{2+} são ácidos de Lewis porque aceitam um par de elétrons quando formam uma ligação com uma base. Do mesmo modo, os compostos que contêm elementos do grupo 3A, como BF_3 e $AlCl_3$ (**23**), são ácidos de Lewis porque possuem orbitais de valência não preenchidos e, assim, podem aceitar pares de elétrons de bases de Lewis (**24**), como apresentado no Esquema 8. Similarmente, muitos compostos de metais de transição, como $TiCl_4$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ e $NbCl_5$ são ácidos de Lewis (McMURRY, 2010, p. 49).

Esquema 8 – Reação entre $AlCl_3$ (**23**) e trimetilamina (**24**) (McMURRY, 2010, p. 49)



Analisando a reação ácido-base apresentada no Esquema 8, nota-se que a trimetilamina, uma base de Lewis, doa um par de elétrons para um orbital de valência vazio do átomo de alumínio. Nesta reação, a direção do fluxo do par de elétrons é de uma base de Lewis rica em elétrons para um ácido de Lewis pobre em elétrons.

Pearson, em 1963, complementou a teoria de Lewis introduzindo o conceito de dureza e moleza, a fim de explicar a diferente afinidade que alguns compostos apresentavam entre si (PEARSON, 1963). A ideia central da proposta apresentada por Pearson é que ácidos duros preferem se ligar a bases duras, formando ligações com certo caráter iônico, enquanto que os ácidos moles preferem se ligar a bases moles, formando ligações covalentes.

Esta definição de dureza e moleza dos ácidos é baseada nas características do átomo que vai receber o par de elétrons, nos ácidos duros o átomo receptor é pequeno, possui alto caráter positivo e baixa polarizabilidade, enquanto que nos ácidos moles o átomo receptor têm características opostas às dos ácidos duros. Entretanto, é claro que os ácidos duros podem ligar-se a bases moles, e vice-versa, apresentando, portanto, apenas uma preferência em ligar-se com espécies de mesma dureza. Além disso, as qualidades de dureza e moleza dos ácidos e bases são qualidades completamente diferentes da força dos ácidos e bases. Um ácido de Lewis pode ser duro e forte, ou duro e fraco, ou mole e forte, ou mole e fraco; o mesmo ocorre para as bases (CONSTANTINO, 2005, p. 170).

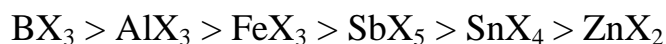
A Tabela 1 mostra a classificação, criada por Pearson, sobre a dureza e moleza dos ácidos de Lewis (PEARSON, 1963).

Tabela 1 – Classificação dos ácidos de Lewis (PEARSON, 1963)

Ácidos de Lewis Duros	Intermediários	Ácidos de Lewis Moles
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ ,	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ , Cs ⁺
Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Sn ²⁺	Pb ²⁺ , B(CH ₃) ₃ , SO ₂ , NO ⁺	Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺
Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , La ³⁺		Tl ³⁺ , Tl(CH ₃) ₃ , BH ₃
Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺ , Ir ³⁺		RS ⁺ , RSe ⁺ , RTe ⁺
Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Pu ⁴⁺		I ⁺ , Br ⁺ , HO ⁺ , RO ⁺
VO ²⁺ , UO ₂ ²⁺ , (CH ₃) ₂ Sn ²⁺		I ₂ , Br ₂ , ICN, etc.
BeMe ₂ , BF ₃ , BCl ₃ , B(OR) ₃		Trinitrobenzeno, etc.
Al(CH ₃) ₃ , Ga(CH ₃) ₃ , In(CH ₃) ₃		Cloranil, quinonas, etc.
RPO ²⁺ , ROPO ²⁺		Tetracianoetileno, etc.
RSO ²⁺ , ROSO ²⁺ , SO ₃		O, Cl, Br, I, R ₃ C
I ⁷⁺ , I ⁵⁺ , Cl ⁷⁺		M ^o (átomos metálicos)
R ₃ C ⁺ , RCO ⁺ , CO ₂ , NC ⁺ , HX		Metais Bulk

Há um número muito pequeno de medidas quantitativas da força dos ácidos de Lewis, comparado ao número de medidas de força dos ácidos de Brønsted-Lowry. A razão é que a força dos ácidos de Lewis depende da natureza da base de Lewis. Desta forma, não é possível construir tabelas de força de ácidos de Lewis como as tabelas de pK_a feitas para os ácidos protônicos (CONSTANTINO, 2005, p. 169).

Em geral se faz uma comparação, sem números e aproximada para classificar alguns ácidos de Lewis. Uma sequência em ordem decrescente para alguns ácidos de Lewis de fórmula MX_n é apresentada abaixo (CONSTANTINO, 2005, p. 169).



X = halogênio ou outro grupo inorgânico

Naturalmente, esta sequência serve apenas para dar uma ideia da natureza complexa do problema. Além de não ser muito precisa, há vários ácidos de Lewis, tanto mais fortes como mais fracos, que não estão incluídos nela.

Uma sequência também foi reportada sobre a atividade dos ácidos de Lewis para a reação de acilação de olefinas e segue a seguinte ordem: $\text{BCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{BF}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{ZnCl}_2$ (KOBAYASHI; BUSUJIMA; NAGAYAMA, 2000). Além disso, várias tentativas para determinar a força dos ácidos de Lewis a partir de dados de RMN (CHILDS; MULHOLLAND; NIXON, 1982; DETERS et al., 1968; FARCASIU et al., 1999) ou de fundamentação teórica (LASZLO; TESTON, 1990; LUO; BENSON, 1991; SATCHELL, D.; SATCHELL, R., 1969) foram relatadas. No entanto, esses esforços não foram longe o suficiente devido à dificuldade em classificar os diferentes tipos de ácidos de Lewis. Ainda, estudos recentes têm mostrado que ácidos de Lewis fortes não necessariamente promovem reações brandas e são seletivos, um dos problemas enfrentados pela síntese orgânica moderna (ENGBERTS et al., 1996; KOBAYASHI, 1994).

Uma nova classificação baseada na atividade e seletividade de 49 ácidos de Lewis de fórmula MCl_n para a reação de adição de um sililenoléter (**28**), derivado da propiofenona, a um aldeído (**26**) e uma aldimina (**27**) foi reportada por Kobayashi e colaboradores (2000) (Esquema 9). Os resultados obtidos para algumas reações são apresentados na Tabela 2.

Esquema 9 – RMC entre benzaldeído (**26**), *N*-benzilidenoanilina (**27**) e um sililenoléter (**28**) na presença dos ácidos de Lewis de fórmula MCl_n

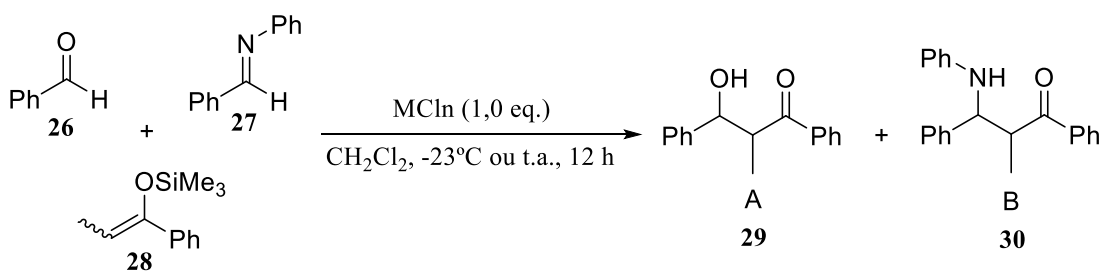


Tabela 2 – Efeito dos ácidos de Lewis para a reação de adição de um sililenoléter (**28**) ao benzaldeído (**26**) e a *N*-benzilidenoanilina^a (**27**) (KOBAYASHI; BUSUJIMA; NAGAYAMA, 2000)

Entrada	MCl _n	Rendimento (%)	A/B ^b
1	ScCl ₃	68	3/97
2	TiCl ₄	96	96/4
3	NbCl ₅	85	72/28
4	MoCl ₅	64	59/41
5	WCl ₆	69	43/57
6	ReCl ₅	63	79/21
7	FeCl ₂	22	16/84
8	ZnCl ₂	23	49/51
9	AlCl ₃	92	88/12
10	InCl ₃	92	17/83
11	SnCl ₄	77	89/11
12	SbCl ₅	53	76/24
13	BiCl ₃	53	24/76

^aCondições reacionais: uma mistura do cloreto metálico (0,50 mmol), benzaldeído (**26**) (0,50 mmol) e *N*-benzilidenoanilina (**27**) (0,50 mmol), em CH₂Cl₂ (1,5 mL), foi agitada por 10 minutos a -23°C. Em seguida, o sililenoléter (**28**) (0,50 mmol), em CH₂Cl₂ (1,5 mL), foi adicionado a mistura reacional, que permaneceu em agitação durante 12 h.

^bProporção dos produtos na amostra bruta.

A partir dos resultados obtidos através das RMCs os cloretos metálicos foram classificados em três grupos: A (ativo), B (fraco) e C (inativo). Além disso, o grupo A foi dividido em A-1 (seletivo a aldeído), A-2 (seletivo a aldimina) e A-3 (neutro). O mesmo critério de divisão também foi utilizado para classificar os ácidos de Lewis do grupo B. A classificação final é mostrada na Tabela 3, sendo que os critérios utilizados estão apresentados na legenda da mesma.

Tabela 3 – Classificação dos ácidos de Lewis de fórmula MCl_n ^a (KOBAYASHI; BUSUJIMA; NAGAYAMA, 2000)

Grupo A (ativo)	
A-1 (seletivo a aldeído)	B Cl ₃ , AlCl ₃ , Ti Cl ₄ , Ga Cl ₃ , Zr Cl ₄ , NbCl ₅ , SnCl ₄ , SbCl ₅ , SbCl ₃ , HfCl ₄ , ReCl ₅
A-2 (seletivo a aldimina)	Sc Cl ₃ , FeCl ₃ , InCl ₃ , BiCl ₃
A-3 (neutro)	MoCl ₅ , MoCl ₃ , SnCl ₃ , TaCl ₅ , WCl ₆ , WCl ₅ , ReCl ₃ , TiCl ₃
Grupo B (fraco)	
B-1 (seletivo a aldeído)	nenhum
B-2 (seletivo a aldimina)	SiCl ₄ , FeCl ₂ , Co Cl ₂ , Cu Cl ₂ , Cu Cl, GeCl ₄ , Y Cl ₃ , Yb Cl ₃ , OsCl ₃ , PtCl ₂
B-3 (neutro)	ZnCl ₂ , RuCl ₃
Grupo C (inativo)	
PCl ₅ , VCl ₃ , CrCl ₃ , MnCl ₂ , NiCl ₂ , RhCl ₃ , PdCl ₂ , AgCl, CdCl ₂ , IrCl ₃ , AuCl, HgCl ₂ , HgCl, PdCl ₂	

^aAtivo: rendimento = > 40%. Fraco ou Inativo: rendimento = < 40%. Seletivo a aldeído: **A/B** = > 2/1. Seletivo a aldimina: **B/A** = > 2/1. Negrito: **A/B** = > 9/1 ou **B/A** = > 9/1.

Os resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3 mostram que o rendimento e a seletividade para a reação de adição do sililenoléter (**28**) ao benzaldeído (**26**) e a *N*-benzilidenoanilina (**27**) são dependentes do cloreto metálico utilizado. Além disso, mostram que o NbCl₅ é um ácido de Lewis bastante ativo e seletivo a aldeídos.

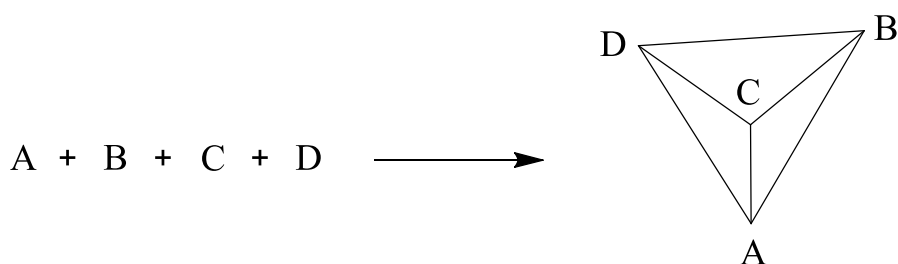
1.8 REAÇÕES MULTICOMPONENTES

1.8.1 DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO

As reações multicomponentes são caracterizadas como processos convergentes em que três ou mais reagentes se combinam de maneira *one-pot*, de modo a se obter um produto final que tenha as características estruturais de cada reagente utilizado e com uma boa complexidade estrutural (Figura 6) (RAMÓN; YUS, 2005; SHAABANI et al., 2011;

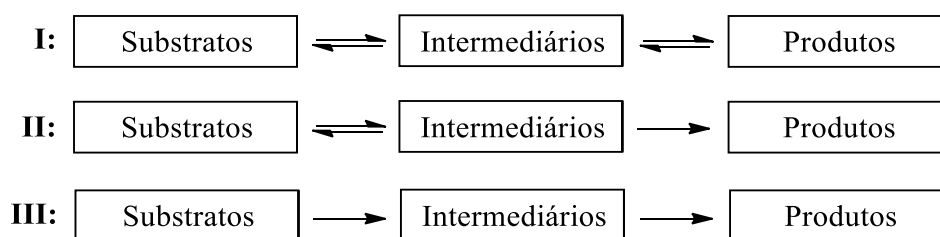
WALLER et al., 2010; ZHU, 2003). As RMCs também apresentam economia de átomos e são seletivas (BIENAYMÉ et al., 2000; ISAMBERT; LAVILLA, 2008; RAMÓN; YUS, 2005), uma característica importante na metodologia sintética moderna (D'SOUZA; MÜLLER, 2007; ISAMBERT; LAVILLA, 2008).

Figura 6 – Modelo esquemático das reações multicomponentes



As RMCs podem ser classificadas de acordo com o mecanismo que as reações ocorrem, sendo divididas em três tipos principais (Esquema 10) (DÖMLING; HERDTWECK; UGI, 1998; DÖMLING; UGI, 2000; UGI et al., 1998).

Esquema 10 – Tipos principais de RMCs



As RMCs nas quais todos os materiais de partida, intermediários e produtos finais estão em equilíbrio são classificadas como do tipo **I**. Essas reações são reversíveis e normalmente os produtos ocorrem como misturas com os compostos intermediários e/ou materiais de partida e são difíceis de serem isolados. Além disso, como a reação é geralmente incompleta, reações secundárias são possíveis, levando a formação de outras impurezas.

Nas RMCs do tipo **II**, todos ou pelo menos parte dos materiais de partida e intermediários estão em equilíbrio, porém, o produto final é formado em uma etapa irreversível. Esse é o tipo de mecanismo mais comum entre as RMCs. As reações deste tipo são as mais vantajosas, pois o equilíbrio é deslocado para a formação dos produtos devido à última etapa ser irreversível. Tais etapas irreversíveis são, por exemplo, o resultado de reações altamente exotérmicas, como uma reação de fechamento de anel ou uma aromatização.

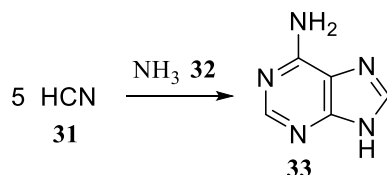
As RMCs nas quais os produtos são formados por sequências de reações químicas praticamente irreversíveis são classificadas como do tipo **III**. Essas reações raramente ocorrem na química preparativa, salvo em transformações bioquímicas (DÖMLING; UGI, 2000; UGI et al., 1998).

Assim, dentre os três tipos de RMCs, a mais sinteticamente atraente é a do tipo **II**, uma vez que pode produzir rendimentos elevados dos produtos puros. Embora tais processos envolvam equilíbrios complexos com muitos intermediários, estes eventualmente levam para a formação irreversível do produto final somente quando todos os componentes tenham participado da reação.

1.8.2 HISTÓRICO

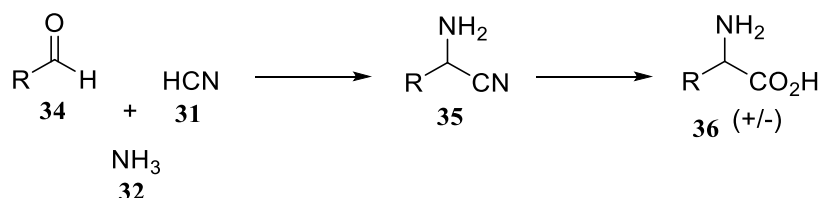
O conceito de RMCs não é desconhecido na natureza e foi importante para a evolução. Acredita-se que a adenina (**33**), um dos principais constituintes do DNA e RNA, foi formada pela condensação de cinco moléculas de HCN (**31**), um componente abundante da atmosfera prebiótica, em uma reação catalisada por NH_3 (**32**) (Esquema 11) (UGI; DÖMLING; HÖRL, 1994; VOET; SCHWARTZ, 1983; ZHU; BIENAYMÉ, 2005, p. 76). As outras bases nucleicas teriam sido formadas por reações similares, envolvendo HCN e H_2O .

Esquema 11 – Síntese prebiótica da adenina (**33**)

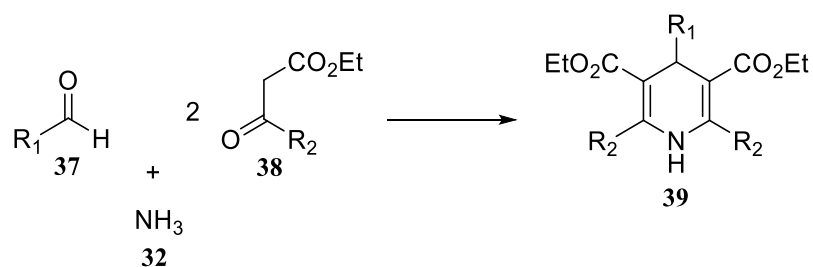


A primeira contribuição para o desenvolvimento da química multicomponente foi realizada por Adolph Strecker em 1850 (STRECKER, 1850). A etapa mais importante da síntese de α -aminoácidos de Strecker é a formação das α -aminonitrilas (**35**) a partir de uma reação tri-componente entre aldeídos (**34**), HCN (**31**) e NH_3 (**32**). A posterior hidrólise destes valiosos intermediários sintéticos resulta em uma mistura racêmica dos α -aminoácidos (**36**) (Esquema 12) (LI, J., 2006, p. 579; STRECKER, 1854).

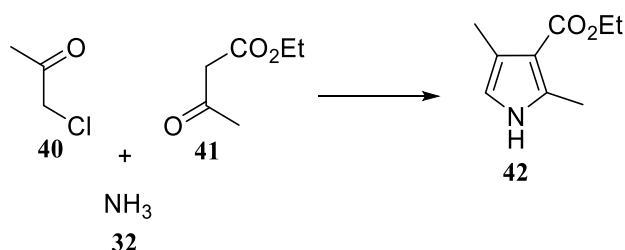
Esquema 12 – Síntese de α -aminoácidos (**36**) via reação de Strecker



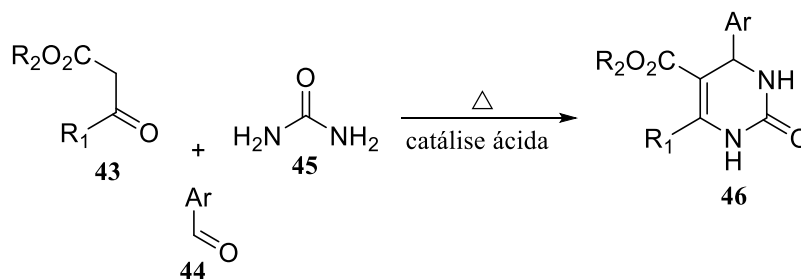
Hantzsch, em 1882, reportou a síntese de di-hidropiridinas (**39**) simetricamente substituídas a partir da condensação de aldeídos (**37**) com 2 equivalentes de β -ceto-ésteres (**38**) na presença de amônia (**32**) (Esquema 13) (HANTZSCH, 1882, 1890; LI, J., 2006, p. 281; ZHU; BIENAYMÉ, 2005, p. 313).

Esquema 13 – Síntese de di-hidropiridinas (**39**) via reação de Hantzsch

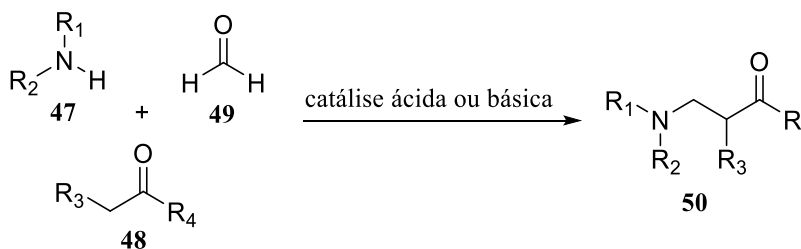
Outra contribuição realizada por Hantzsch foi à síntese de pirróis (**42**) através da condensação de α-clorometilcetonas (**40**) com β-ceto-ésteres (**41**) na presença de amônia (**32**) (Esquema 14) (FERREIRA et al., 2001; LI, J., 2006, p. 283; MATIYCHUK et al., 2004).

Esquema 14 – Síntese de pirróis (**42**) via reação de Hantzsch

Em 1893, o químico italiano Pietro Biginelli reportou a síntese multicomponente de di-hidropirimidinonas (**46**) via reação de ciclocondensação catalisada por ácido de β-ceto-ésteres (**43**), aldeídos aromáticos (**44**) e uréia (**45**) (Esquema 15) (BIGINELLI, 1891; DONDONI; MASSI; SABBATINI, 2002; KAPPE, 2000; LI, J., 2006, p. 51; ZHU; BIENAYMÉ, 2005, p. 313).

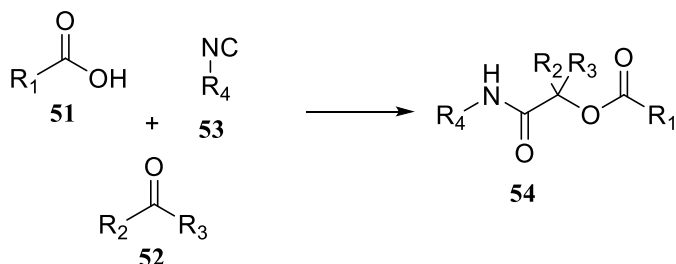
Esquema 15 – Síntese de di-hidropirimidinonas (**46**) via reação de Biginelli

Mannich, em 1912, reportou a síntese de compostos β -aminocarbonilados (**50**), conhecidos como bases de Mannich. Essas bases são obtidas através da condensação de um composto contendo uma ligação C-H ativada (**48**) (usualmente aldeídos ou cetonas) com aminas (**47**) (primárias, secundárias ou amônia) e um aldeído ou cetona não-enolizável (**49**), em meio ácido ou básico (Esquema 16) (LI, J., 2006, p. 361; MANNICH; KRÖSCHE, 1912; ZHU; BIENAYMÉ, 2005, p. 201).

Esquema 16 – Síntese de compostos β -aminocarbonilados (**50**) via reação de Mannich

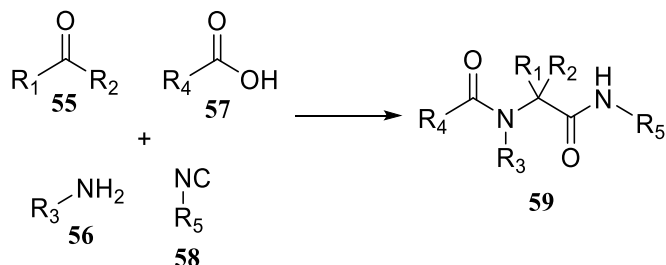
Passerini, em 1921, reportou à primeira RMC envolvendo isocianetos. Ele sintetizou α -aciloxicarboxamidas (**54**) através de uma reação tri-componente entre ácidos carboxílicos (**51**), compostos carbonílicos (**52**) e isocianetos (**53**) (Esquema 17) (DÖMLING; UGI, 2000; LI, J., 2006, p. 444; UGI; WERNER; DÖMLING, 2003; ZHU; BIENAYMÉ, 2005, p. 315).

Esquema 17 – Síntese de α -aciloxicarboxamidas (**54**) via reação de Passerini



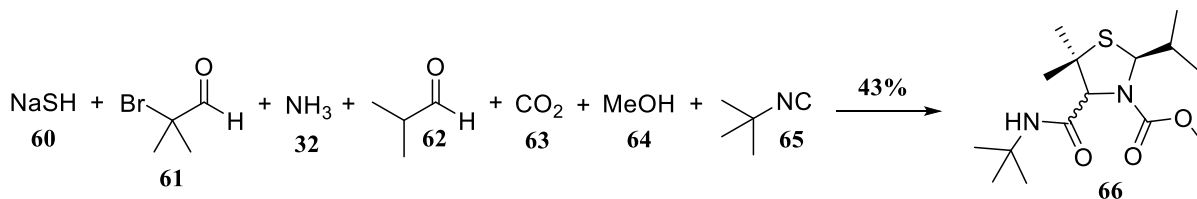
Uma das RMCs mais utilizadas foi reportada em 1959 por Ugi e colaboradores. Eles sintetizaram α -acilaminoamidas (**59**) através de uma reação tetra-componente entre compostos carbonílicos (**55**), aminas primárias (**56**), ácidos carboxílicos (**57**) e isocianetos (**58**) (Esquema 18) (LI, J., 2006, p. 596; UGI; DÖMLING; HÖRL, 1994; ZHU; BIENAYMÉ, 2005, p. 319).

Esquema 18 – Síntese de α -acilaminoamidas (**59**) via reação de Ugi



Em 1993, a primeira RMC envolvendo sete componentes foi reportada por Dömling e Ugi, e se refere à síntese de tiazolidinas (**66**) através da união da reação de Asinger com uma variação da reação de Ugi (Esquema 19) (DÖMLING; UGI, 1993). Esta metodologia foi estudada e empregada posteriormente na síntese de outros heterociclos, tais como: tiazinas, oxazolidinas, oxazinas, etc (DÖMLING; UGI, 1993).

Esquema 19 – Síntese de tiazolidinas (**66**) através da união das reações de Asinger e Ugi



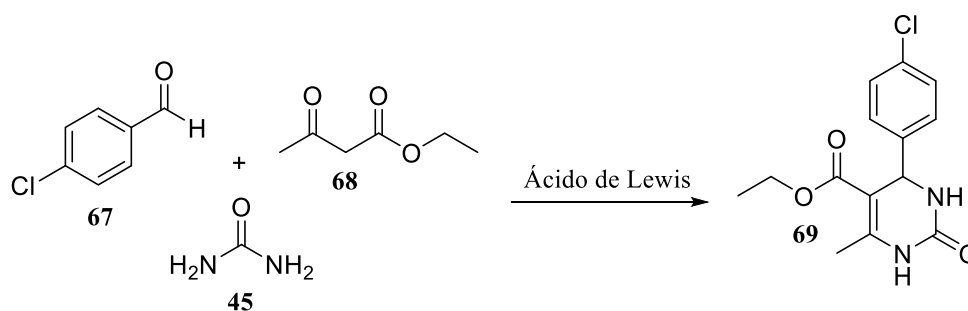
1.8.3 REAÇÕES MULTICOMPONENTES PROMOVIDAS POR ÁCIDOS DE LEWIS

O emprego de catalisadores (metálicos, ácidos ou enzimáticos) tem sido muito importante para o desenvolvimento das RMCs. Esses compostos atuam favorecendo a ocorrência de reações que não se processariam sem a presença deles, diminuindo os tempos reacionais, melhorando o rendimento e inclusive variando a proporção dos produtos formados. Exemplos da utilização de diferentes catalisadores do tipo ácido de Lewis para as RMCs de Biginelli (LU; MA, 2000; LU et al., 2000, 2002; RANU; HAJRA; JANA, 2000; FAN; ZHANG, X.; ZHANG, Y., 2002; REDDY et al., 2002; SABITHA et al., 2003; YADAV et al., 2004; NAGAWADE; KOTHARKAR; SHINDE, 2005; SHI, L. et al., 2007; JAIN; PRASAD, V.; SAIN, 2008) e Mannich (WANG, R. et al., 2007) são apresentados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Nas Tabelas 6, 7 e 8, os resultados obtidos pelo nosso grupo de pesquisa utilizando o NbCl₅ na síntese de tetra-hidropiridinas (**74**) (MARTINS et al., 2013), piranoquinolinas (**77** e **78**) (DA SILVA; MARTINS; DA SILVA-FILHO, 2012) e 2,4-difenilquinolinas (**81**) (ANDRADE, A.; DOS SANTOS, G.; DA SILVA-FILHO, 2014), respectivamente, é comparado com outros catalisadores reportados na literatura (SABITHA et al., 2006; SEMWAL; NAYAK, 2006; ZHOU, Z. et al., 2007; CAO, K. et al., 2009; YU et al., 2010; LI,

X. et al., 2011; TANG, J. et al., 2011; BRAHMACHARI; DAS, 2012; GHASHANG, 2012; SHAFIEE; NAJAFABADI; GHASHANG, 2012, 2013; YAO, C. et al., 2012).

Tabela 4 – Atividade catalítica de alguns ácidos de Lewis de fórmula MCl_n para a reação de Biginelli



Entrada	MCl_n	Solvente	Temp. (°C)	Tempo (h)	Rendimento ^a (%)	Referência
1	Nenhum	Nenhum	80	6	0	JAIN; PRASAD, V.; SAIN, 2008
2	$CoCl_2$	CH_3CH_2OH	Refluxo	4	98	LU et al., 2002
3	$FeCl_3$	CH_3CH_2OH	Refluxo	4	93	LU; MA, 2000
4	$AlCl_3$	CH_3CH_2OH	Refluxo	3	93	SHI, L. et al., 2007
5	$InCl_3$	THF	Refluxo	6,5	92	RANU; HAJRA; JANA, 2000
6	VCl_3	CH_3CN	Refluxo	2	90	SABITHA et al., 2003
7	$LaCl_3$	CH_3CH_2OH	Refluxo	5	92	LU et al., 2000
8	$SmCl_3$	CH_3CH_2OH	Refluxo	6	84	FAN; ZHANG, X.; ZHANG, Y., 2002
9	$TiCl_4$	CH_3CH_2OH	Refluxo	1,5	95	NAGAWADE; KOTHARKAR; SHINDE, 2005
10	$ZrCl_4$	CH_3CH_2OH	Refluxo	6	95	REDDY et al., 2002
11	$NbCl_5$	CH_3CH_2OH	t.a.	3	93	YADAV et al., 2004

^aRendimento do produto isolado.

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que independente do solvente e do cloreto metálico (ácido de Lewis) utilizado, para se obter a di-hidropirimidinona **69** com alto rendimento e baixo tempo reacional, as reações necessitam serem realizadas sob refluxo. Entretanto, a reação realizada com o $NbCl_5$ (Tabela 4, entrada 11) mostrou ser uma exceção a

essa regra, já que a mesma ocorre à temperatura ambiente. Assim, esse resultado demonstra a eficácia do NbCl_5 para a reação de Biginelli.

Tabela 5 – Atividade catalítica de alguns ácidos de Lewis de fórmula MCl_n para a reação de Mannich^a (WANG, R. et al., 2007)

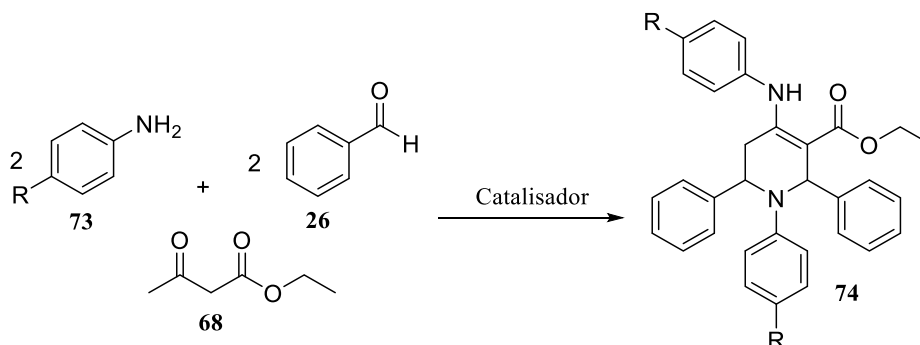
Reaction scheme showing the Mannich reaction: Benzaldehyde (26) + Acetophenone (70) + Aniline (71) $\xrightarrow{\text{Ácido de Lewis}}$ Mannich base (72).

Entrada	MCl_n	Tempo (h)	Rendimento ^b (%)
1	Nenhum	48	0
2	ZnCl_2	24	0
3	CuCl_2	24	0
4	AlCl_3	24	0
5	FeCl_3	24	0
6	LaCl_3	24	0
7	InCl_3	24	0
8	NbCl_5	12	95

^aCondições reacionais: benzaldeído (**26**) (1,0 mmol), acetofenona (**70**) (1,0 mmol), anilina (**71**) (1,0 mmol) e catalisador (0,1 mmol) em etanol (1,0 mL), à temperatura ambiente.

^bRendimento do produto isolado.

Analisando os resultados expostos na Tabela 5, verifica-se que apenas o NbCl_5 é capaz de promover a RMC de Mannich nas condições reacionais utilizadas. Esse resultado evidencia o alto poder catalítico do NbCl_5 , já que a mesma reação não ocorre na presença de AlCl_3 e FeCl_3 , ácidos de Lewis reconhecidamente fortes e, além disso, a reação se processa em um bom tempo reacional e apresenta um ótimo rendimento (Tabela 5, entrada 8). No entanto, vale ressaltar o que já foi discutido anteriormente (Seção 1.7), ácidos de Lewis fortes não necessariamente promovem reações brandas e são seletivos.

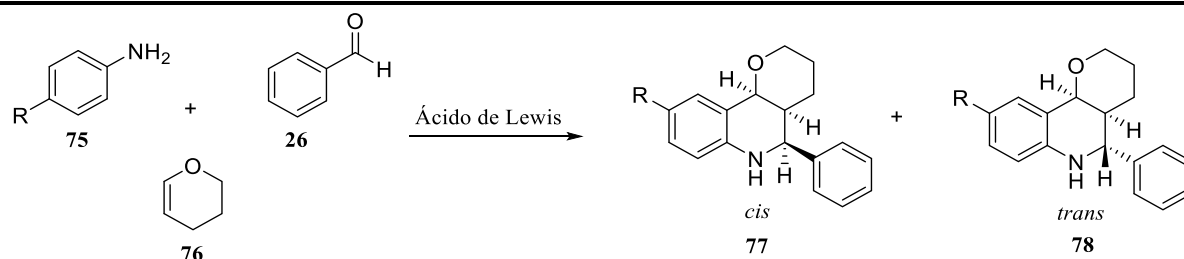
Tabela 6 – Atividade catalítica de alguns catalisadores na síntese de tetra-hidropiridinas^a (**74**)

Entrada	R	Catalisador	Solvente	Tempo (h)	Rendimento ^b (%)	Referência
1	OCH ₃				70	SHAFIEE;
2	Cl	NiCl ₂	CH ₃ CH ₂ OH	24	73	NAJAFABADI;
3	CH ₃				94	GHASHANG, 2012
4	OCH ₃				70	SHAFIEE;
5	Cl	Mg(HSO ₄) ₂	CH ₃ CN	24	72	NAJAFABADI;
6	CH ₃				75	GHASHANG, 2013
7	H			14	77	
8	OCH ₃			13	70	GHASHANG, 2012
9	Cl	Zn(HSO ₄) ₂	CH ₃ CN	16	70	
10	CH ₃			12	75	
11	H			16	79	
12	OCH ₃			18	71	BRAHMACHARI;
13	Cl	Bi(NO ₃) ₃	CH ₃ CH ₂ OH	14	76	DAS, 2012
14	CH ₃			18	75	
15	H				60	
16	OCH ₃				70	MARTINS et al.,
17	Cl	NbCl ₅	CH ₃ CN	24	65	2013
18	CH ₃				67	

^aTodas as reações foram realizadas à temperatura ambiente.

^bRendimento dos produtos isolados.

A Tabela 6 mostra que os resultados obtidos na síntese de tetra-hidropiridinas (**74**) com o NbCl₅ não foram melhores que os já reportados utilizando outros catalisadores, apresentando rendimentos em alguns casos abaixo e outros comparáveis, em tempos reacionais similares. Contudo, podemos considerar que foi descrita uma nova metodologia para a síntese de tetra-hidropiridinas.

Tabela 7 – Atividade catalítica de alguns ácidos de Lewis na síntese de piranoquinolinas (**77** e **78**)

Entrada	R	Ácido de Lewis	Solvente	Tempo (minutos)	Rendimento ^a (%), Proporção <i>cis/trans</i>	Referência
1	H			1800	80, 88/12	
2	OCH ₃			2160	62, 97/03	
3	Br	GdCl ₃	THF	1800	82, 82/18	YU et al., 2010
4	F			2160	70, 82/18	
5	Cl			1800	82, 80/20	
6	H			120	76, 21/79	
7	OCH ₃	CuBr ₂	CH ₃ CN	135	46, 37/63	SEM WAL; NAYAK, 2006
8	Br			270	57, 26/74	
9	H	VCl ₃	CH ₃ CN	150	90, 20/80	SABITHA et al., 2006
10	Br			180	82, 25/75	
11	H				93, 04/96	
12	OCH ₃	SmI ₂	THF	300	95, 02/98	ZHOU, Z. et al., 2007
13	F				76, 11/89	
14	Cl				74, 09/91	
15	H			20	80, 15/85	
16	OCH ₃			20	75, 05/95	DA SILVA; MARTINS; DA SILVA-FILHO, 2012
17	Br	NbCl ₅	CH ₃ CN	60	83, 07/93	
18	F			10	75, 06/94	
19	Cl			10	70, 08/92	

^aRendimento dos produtos isolados.

A análise dos resultados apresentados na Tabela 7 mostra que o isômero *trans* (**78**) é o produto majoritário na maioria das RMCs, com exceção da reação realizada utilizando o GdCl₃ com ácido de Lewis (Tabela 7, entradas 1-5) onde o isômero *cis* (**77**) foi obtido em maior proporção. No entanto, Ma e colaboradores (1999) já haviam reportado a síntese de piranoquinolinas similares usando o mesmo catalisador na qual o produto majoritário foi o

isômero *trans*. Deste modo, as condições do solvente, em particular o tipo e a quantidade, são os principais fatores que afetam a esterosseletividade do produto (YU et al., 2010).

Na Tabela 7, é possível observar novamente a eficácia do NbCl₅, uma vez que essas RMCs apresentaram um ótimo rendimento em um baixo tempo reacional, além de uma alta diastereosseletividade.

Tabela 8 – Atividade catalítica de ácidos de Lewis na síntese de 2,4-difenilquinolinas (**81**)

The reaction scheme shows the synthesis of 2,4-diphenylquinoline (81) from an aniline derivative (79), benzaldehyde (26), and phenylacetylene (80) using a Lewis acid catalyst and O₂. The product 81 is a quinoline ring with a phenyl group at position 2 and a phenyl group at position 4, and an R group at position 6.

Entrada	R	Ácido de Lewis	Solvente	Tempo (h)	Temp. (°C)	Rend. ^a (%)	Referência
1	H	I ₂	CH ₃ NO ₂	12	Refluxo	61	LI, X. et al., 2011
2	OCH ₃					71	
3	H					70	CAO, K. et al., 2009
4	Cl	FeCl ₃	PhCH ₃	24	110	65	
5	OCH ₃					83	
6	H					88	YAO, C. et al., 2012
7	Cl	Fe(OTf) ₃	Nenhum	3	100	82	
8	OCH ₃					78	
9	NO ₂					69	
10	H					88	TANG, J. et al., 2011
11	Cl	Yb(Pfb) ₃	Nenhum	12	80	92	
12	OCH ₃					90	
13	H					70	ANDRADE, A.; DOS SANTOS, G.; DA SILVA-FILHO, 2014
14	Cl	NbCl ₅	CH ₃ CN	24	Refluxo	78	
15	OCH ₃					84	
16	NO ₂					96	

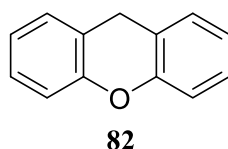
^aRendimento dos produtos isolados.

A análise dos resultados expostos na Tabela 8 mostra que as RMCs utilizando o NbCl_5 na síntese de 2,4-difenilquinolinas (**81**) apresentaram rendimentos em alguns casos abaixo, outros acima, e em outros comparáveis os já reportados com os demais ácidos de Lewis. Além disso, mostra também que a RMC catalisada pelo NbCl_5 empregando o derivado de anilina que possui a função nitro como grupo R (Tabela 8, entrada 16) apresentou um excelente rendimento, bem superior ao obtido com o ácido de Lewis $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (Tabela 8, entrada 9).

1.9 XANTENOS E SEUS DERIVADOS

Os xantenos (**82**) são compostos que apresentam em sua estrutura básica dois anéis benzênicos fundidos a um anel 4*H*-pirano (Figura 7).

Figura 7 – Estrutura básica do xantenos (**82**)

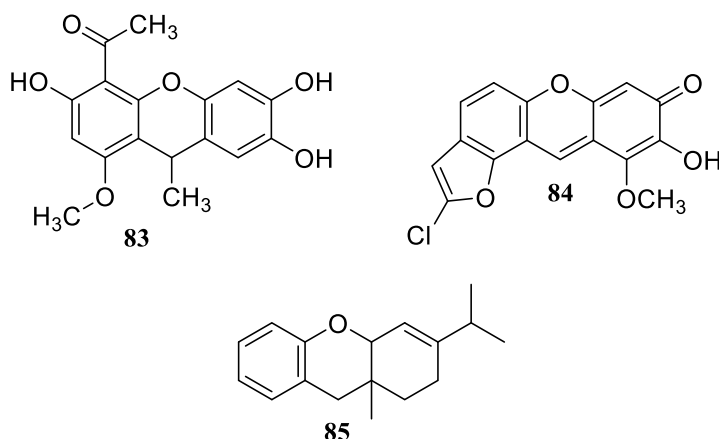


A síntese de xantenos e seus derivados apresentam grande interesse devido suas aplicações medicinais como agente antibacteriano e antifúngico (LIMSUWAN et al., 2009; OMOLO et al., 2011), anti-inflamatório e analgésico (HAFEZ et al., 2008; BANERJEE et al., 2011), antiviral (JAMISON et al., 1990; NAIDU et al., 2012), antioxidante (NISHIYAMA et al., 1998), anticancerígeno (CHATTERJEE et al., 1996; SONG et al., 2013), citotóxico (BHATTACHARYA et al., 2009) e antiproliferativo (KUMAR et al., 2010).

Esses compostos também têm sido utilizados como sensibilizadores em terapia fotodinâmica (NECKERS, 1989; GUTIÉRREZ; GARCÍA, 1998; CHANG et al., 2008), na indústria alimentícia como aditivos (TANAKA, 2001; CHEQUER et al., 2012; QI et al.,

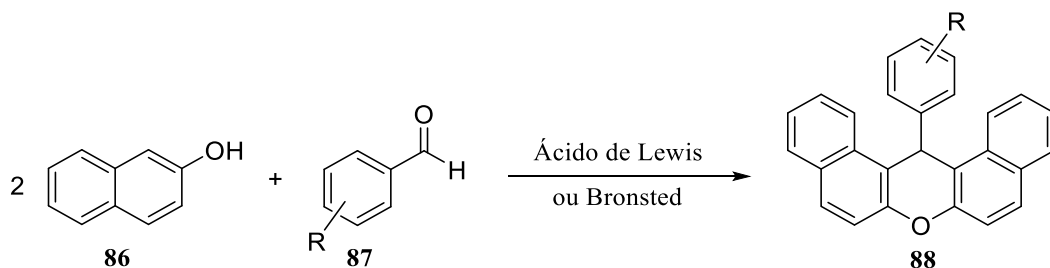
2012; ODO et al., 2012), na tecnologia laser (AHMAD et al., 2002; DE; DAS, S.; GIRIGOSWAMI, 2005) e como materiais fluorescentes para a visualização de biomoléculas (KNIGHT, C.; STEPHENS, 1989; LIU, J.; DIWU; LEUNG, 2001; HILDERBRAND; WEISSLEDER, 2007). Ainda, xantenos e seus derivados podem ser utilizados como corantes sensibilizadores em DSSCs (HARA et al., 2000; PRADHAN; BATABYAL; PAL, 2007; GUILLÉN et al., 2008; SHARMA et al., 2009), como materiais que transportam “buracos” em OLEDs (CHU et al., 2012), e, também como blocos de construção de moléculas mais complexas (WU, D. et al., 2008, 2009; GHODRATBEIGI; RASHIDI-RANJBAR; ABBASI, 2011; SASHIDHARA et al., 2012; RAFIEE; KHALILI, 2013).

Xantenos são compostos raros em produtos naturais e têm sido isolados apenas das plantas das famílias Compositae e Fabaceae (RAVINDRANATH; SESHADRI, 1973; THANGADURAI et al., 2001; CAO, J. et al., 2007, 2008; HUANG, L. et al., 2010). Os compostos **83**, **84** e **85** são exemplos de xantenos obtidos a partir de fontes naturais (Figura 8). Blumeaxanteno (**83**) e blumeaxanteno II (**84**) foram isolados da *Blumea riparia* DC (Compositae), uma erva medicinal chinesa tradicionalmente usada para o tratamento de distúrbios ginecológicos (HUANG, L. et al., 2010), e o 3-isopropil-9a-metil-1,2,4a,9a-tetra-hidroxanteno (**85**) foi isolado da *Indigofera longiracemosa* Boiv. Ex Baill. (Fabaceae), utilizada na medicina tradicional indiana como um antídoto para todos os venenos de serpente (THANGADURAI et al., 2001).

Figura 8 – Exemplos de xantenos naturais (**83**, **84** e **85**)

Devido às inúmeras aplicações dos xantenos e seus derivados, a síntese desses compostos tem sido muito estudada, e vários protocolos sintéticos foram relatados (CASIRAGHI et al., 1973; KNIGHT, D.; LITTLE, 2001; KUO; FANG, 2001; WANG, J.; HARVEY, 2002; JHA; BEAL, 2004; LU; DUBROVSKIY; LAROCK, 2012; KARAMI et al., 2013). Além disso, derivados de 14-*aril*-14*H*-dibenzo[*a,j*]xantenos (**88**) podem ser facilmente preparados pela reação de condensação *one-pot* do 2-naftol (**86**) com aldeídos aromáticos (**87**) na presença de ácidos de Lewis (SAINI; KUMAR; SANDHU, 2006; DING; AN; ZOU, 2007; WANG, L. M. et al., 2008; URINDA et al., 2009; WANG, B. et al., 2010; SOLEIMANI; KHODAEI; KOSHVANDI, 2011; TABATABAEIAN et al., 2011; MIRJALILI et al., 2011; ZOLFIGOL et al., 2012; RAO; KAUSHIK; HALVE, 2012; CAO, Y. et al., 2013) ou Brønsted (GONG, K. et al., 2009; HAJIPOUR et al., 2010; RAHMATPOUR, 2011; GHASSAMIPOUR; SARDARIAN, 2012; PRASAD, D.; PREETAM; NATH, 2012) (Esquema 20).

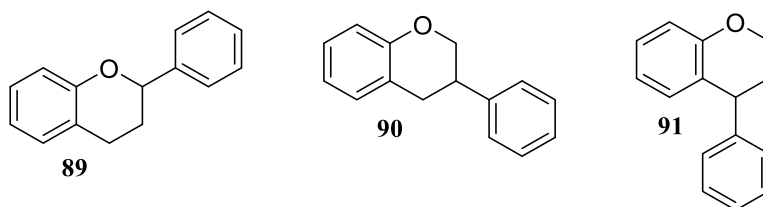
Esquema 20 – Síntese de derivados de 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xantenos (**88**) na presença de ácidos de Lewis ou Brønsted



1.10 4-ARIL-3,4-DI-HIDROCUMARINAS

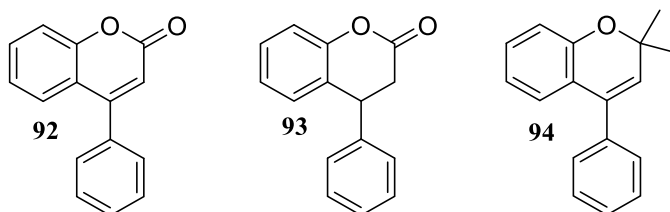
O termo flavonoides é geralmente utilizado para descrever uma ampla classe de produtos naturais que possuem um esqueleto carbônico C₆-C₃-C₆, ou mais especificamente, uma funcionalidade fenilbenzopirano. Dependendo da posição da ligação do anel fenílico à unidade benzopirano, estes compostos podem ser divididos em três classes: os flavonoides (2-fenilbenzopirano) (**89**), isoflavonoides (3-fenilbenzopirano) (**90**) e os neoflavonoides (4-fenilbenzopirano) (**91**) (Figura 9) (MARAIS et al., 2006).

Figura 9 – Classes de flavonoides baseadas na posição da ligação do anel fenílico a unidade benzopirano: flavonoide (**89**), isoflavonoide (**90**) e neoflavonoide (**91**)



Os neoflavonoides se assemelham estruturalmente e biogeneticamente aos flavonoides e isoflavonoides, e compreendem as 4-arylumarinas (**92**), 4-aryl-3,4-di-hidroumarinas (**93**) e neoflavenos (**94**) (Figura 10) (MARAIS et al., 2006).

Figura 10 – Classes dos neoflavonoides: 4-arilcumarinas (**92**), 4-aryl-3,4-di-hidrocumarinas (**93**) e neoflavenos (**94**)

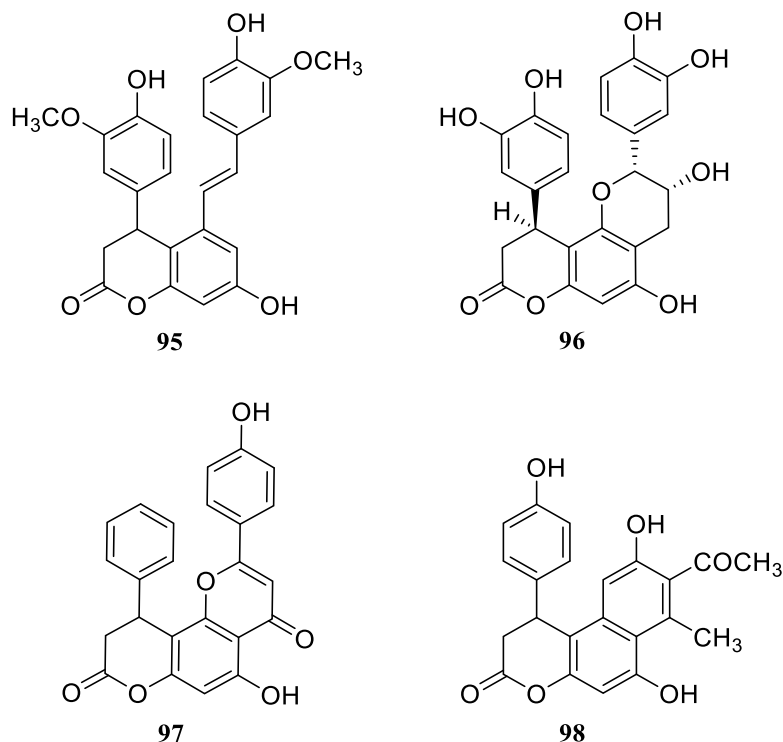


De acordo com o apresentado acima, 4-aryl-3,4-di-hidrocumarinas (**93**) (neoflavononas) são compostos de ocorrência natural e este esqueleto é comum em muitas moléculas naturais e sintéticas que apresentam grande interesse devido suas propriedades biológicas, incluindo atividade anti-inflamatória (YAO, C. S.; LIN; WANG, L., 2006), antimicrobica (PIZZOLATTI et al., 2002; SUN et al., 2012), antioxidante (LEE, J. M.; TSENG; LEE, Y., 2001; ZHANG, X. F. et al., 2006; TABANCA et al., 2007; SUN et al., 2011), antiplasmódica (NOGUEIRA; LOPES, 2011) e estrogênica (NISHIMURA et al., 2000; ROELENIS et al., 2005). Estes compostos também são conhecidos por serem inibidores das enzimas aldose redutase (IINUMA et al., 1989) e histona deacetilase (sirtuínas) (POSAKONY et al., 2004; NEUGEBAUER et al., 2008; SCHEMIES; SIPPL; JUNG, 2009; LAWSON et al., 2010; FREITAG et al., 2011; HEINKE et al., 2011).

Dentre algumas moléculas naturais que contêm a subunidade estrutural 4-aryl-3,4-di-hidrocumarina em suas estruturas podemos citar o Gnetumontanin C (**95**), Cinchonain Ia (**96**), Calomelanol F (**97**) e o 8-acetil-6,9-di-hidroxi-1-(4-hidroxifenil)-7-metilbenzo[*f*]croman-3-ona (**98**) que foram isoladas das lianas do *Gnetum montanum* f. *megalocarpum* (Gnetaceae) (LI, X. M. et al., 2004), da casca da *Trichilia catigua* A. Juss. (Meliaceae) (TANG, W. et al., 2007; RESENDE et al., 2011), do exsudato da *Pityrogramma calomelanos* (Polipodiaceae) (ASAI et al., 1992; DONNELLY; BOLAND, 1995), e de uma amostra comercial de Aloe vera (do exsudato seco das folhas cortadas da planta *Aloe* spp.) (SPERANZA et al., 1996),

respectivamente (Figura 11). Vale destacar que o composto **98** é um exemplo de 4-aryl-3,4-dihidro-benzo[*f*]cumarina natural.

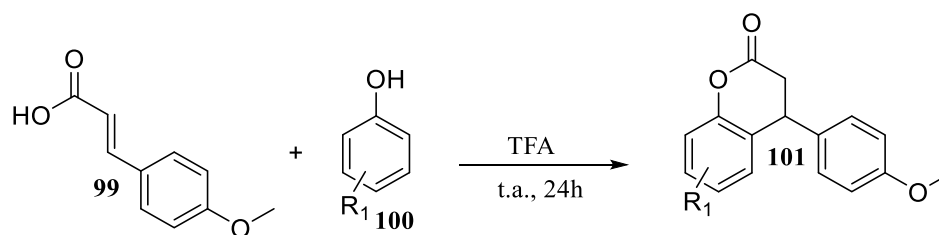
Figura 11 – Exemplos de moléculas naturais que contêm a subunidade estrutural 4-aryl-3,4-dihidrocumarina: gnetumontanin C (**95**), chinchonain Ia (**96**), calomelanol F (**97**) e o 8-acetil-6,9-dihidroxi-1-(4-hidroxifenil)-7-metilbenzo[*f*]croman-3-ona (**98**)



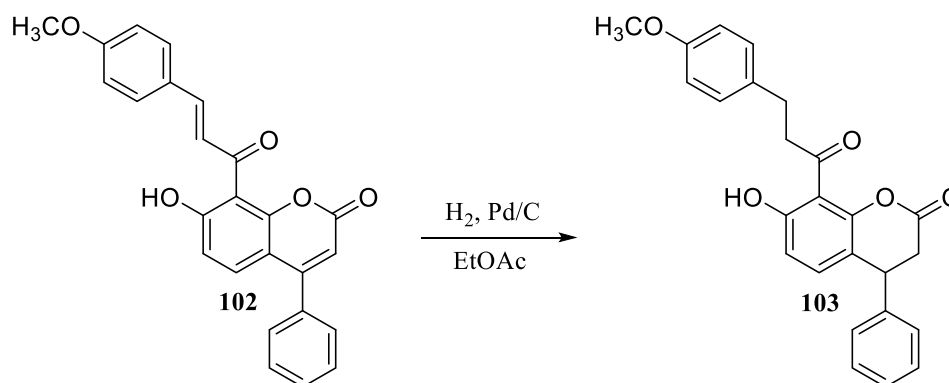
Devido à importância das 4-aryl-3,4-dihidrocumarinas, diversos protocolos sintéticos foram relatados, incluindo a reação de hidroarilação de derivados do ácido cinâmico (**99**) com diferentes fenóis (**100**) em meio ácido (Esquema 21) (JIA et al., 2000; SPERANZA; MORELLI; MANITTO, 2000; AOKI et al., 2005; LI, K.; FORESEE; TUNGE, 2005), hidrogenação catalítica de cumarinas (**102**) (Esquema 22) (McGUIRE; SHILCRAT; SORENSON, 1999; SEMENIUCHENKO; GROTH; KHILYA, 2009), reação de fenóis (**104**) com derivados do ácido de Meldrum (**105**) catalisada pelo $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ (Esquema 23) (FILLION et al., 2006), hidroarilação de ésteres benzilidênicos (**107**) catalisada por ácido de Lewis

(Esquema 24) (DUAN; JANA; TUNGE, 2009), entre outros (KRAJNIAK; RITCHIE; TAYLOR, 1973; BARLUENGA; ANDINA; AZNAR, 2006; JAGDALE; SUDALAI, 2007; ALDEN-DANFORTH; SCERBA; LECTKA, 2008; KIM, H.; YUN, J., 2010).

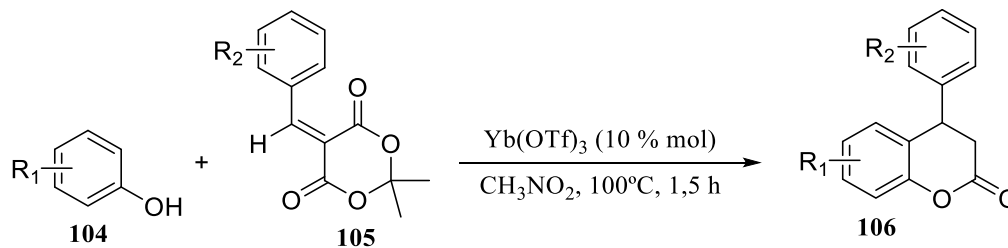
Esquema 21 – Hidroarilação de derivados do ácido cinâmico (**99**) com diferentes fenóis (**100**) em meio ácido

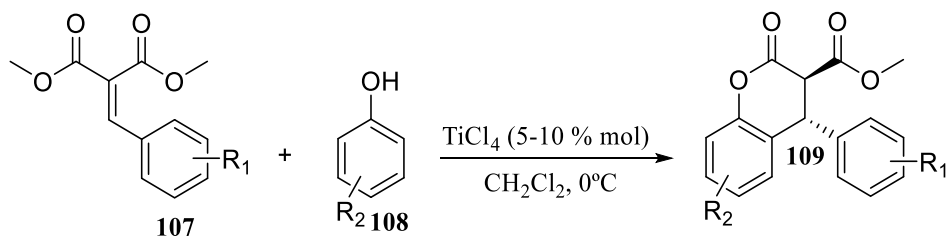


Esquema 22 – Hidrogenação catalítica de cumarinas (**102**)

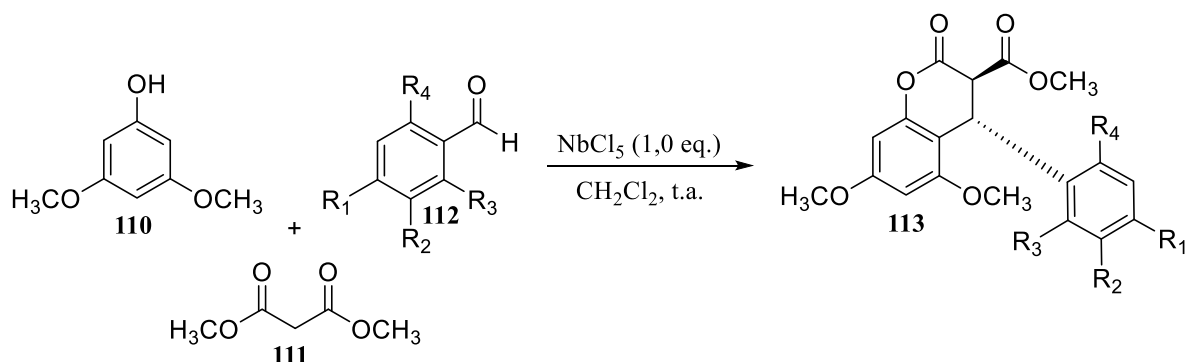


Esquema 23 – Reação de fenóis (**104**) com derivados do ácido de Meldrum (**105**) catalisada pelo $\text{Yb}(\text{OTf})_3$



Esquema 24 – Hidroarilação de ésteres benzilidênicos (**107**) catalisada por ácido de Lewis

Em contraste com os protocolos apresentados acima, um protocolo sintético que envolve uma reação multicomponente entre 3,5-dimetoxifenol (**110**), malonato de dimetila (**111**) e diferentes aldeídos aromáticos (**112**) na presença de NbCl_5 como ácido de Lewis, foi descrito recentemente por nosso grupo de pesquisa (Esquema 25) (DOS SANTOS, W.; DA SILVA-FILHO, 2012).

Esquema 25 – RMCs entre 3,5-dimetoxifenol (**110**), malonato de dimetila (**111**) e aldeídos aromáticos (**112**) na presença de NbCl_5 

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve por objetivo investigar o uso do pentacloro de nióbio como ácido de Lewis em reações *one-pot* para a obtenção de 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xantenos e de 4-aryl-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas, moléculas com potencial aplicação no desenvolvimento de corantes sensibilizadores do tipo D- π -A para utilização em dispositivos de Grätzel.

Como objetivos específicos, propôs-se: (1) comparar os resultados obtidos nessas reações *one-pot* com os descritos na literatura utilizando outros catalisadores; e (2) realizar a caracterização óptica desses compostos através de análises de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e de fluorescência.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados referentes à síntese e a caracterização estrutural e óptica dos derivados de 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno e de 4-aryl-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarina.

3.1 SÍNTESE DE 14-ARIL-14*H*-DIBENZO[*a,j*]XANTENOS

Conforme mencionado na seção 1.9, os derivados de 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno podem ser facilmente preparados pela reação de condensação *one-pot* do 2-naftol com aldeídos aromáticos na presença de ácidos de Lewis ou Brønsted. Assim, neste trabalho relatamos nossos estudos sobre o uso do NbCl₅ como ácido de Lewis nessas reações *one-pot*.

Antes de sintetizarmos os derivados de 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno, resolvemos primeiramente determinar a melhor proporção de NbCl₅ a ser utilizada nessa reação de condensação *one-pot*. Deste modo, a reação entre 2-naftol (**86**) e benzaldeído (**26**) foi utilizada como reação modelo (Esquema 26), e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Esquema 26 – Reação *one-pot* entre 2-naftol (**86**) e benzaldeído (**26**)

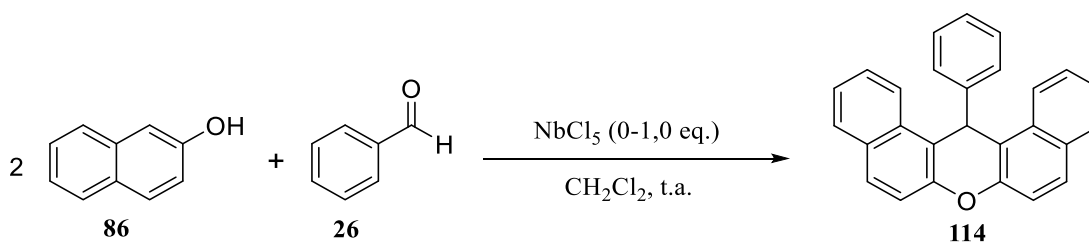


Tabela 9 – Estudo da reação *one-pot* entre 2-naftol (**86**) e benzaldeído^a (**26**)

Entrada	NbCl ₅ (eq.)	Tempo (h)	Rendimento ^b (%)
1	0	120	5
2	0,10	48	60
3	0,25	48	90
4	0,50	24	75
5	1,0	48	20

^aCondições reacionais: 2-naftol (**86**) (1,0 mmol), benzaldeído (**26**) (0,5 mmol) e NbCl₅ (0-1,0 eq.) em 5 mL de CH₂Cl₂, à temperatura ambiente, sob atmosfera de N₂.

^bRendimento do produto isolado.

A análise da Tabela 9 mostra que esta reação *one-pot* ocorre mesmo na ausência de catálise, porém, a sua cinética é lenta (Tabela 9, entrada 1). Além disso, mostra também que a reação é fortemente influenciada pela quantidade de NbCl₅ utilizada, sendo que os melhores resultados foram obtidos utilizando 0,25 eq. de NbCl₅ em 48 horas (Tabela 9, entrada 3) e 0,50 eq. em 24 horas (Tabela 9, entrada 4). Assim, resolvemos utilizar nessas reações *one-pot* 0,25 eq. de NbCl₅ por ser uma baixa concentração e que resultou em um produto com excelente rendimento.

Após definidas as condições reacionais, outros aldeídos aromáticos (**67** e **115a-v**) foram avaliados na presença de 0,25 eq. de NbCl₅. Estas reações *one-pot* ocorreram sob atmosfera de N₂, à temperatura ambiente, e utilizando CH₂Cl₂ anidro como solvente. Os produtos obtidos foram purificados por recristalização em etanol e caracterizados por métodos espectroscópicos (RMN-¹H, RMN-¹³C e IV) e espectrométrico (CG-EM). Os resultados obtidos estão resumidos no Esquema 27 e na Tabela 10.

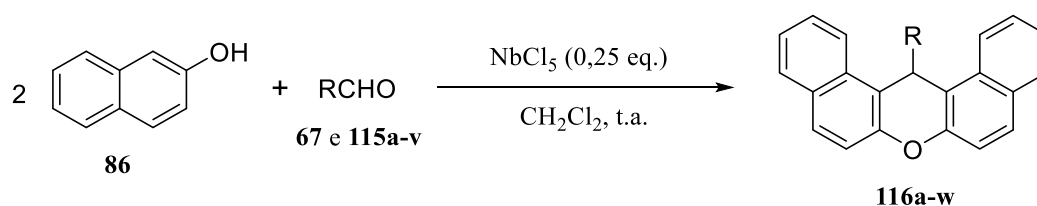
Esquema 27 – Síntese dos derivados de 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno (**116a-w**) promovida por NbCl₅

Tabela 10 – Resultados obtidos para a síntese dos derivados de 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno (**114** e **116a-w**) promovida por NbCl₅

Produto	R	Aldeído	Tempo (h)	Rend. ^{a/} (%)	Ponto de Fusão (°C)	
					Deter. ^b	Reportado ^c
114	C ₆ H ₅	26	48	90	190	190-191 (DING; AN; ZOU, 2007)
116a	4-F-C ₆ H ₄	115a	48	91	247	245 (POUPELIN et al., 1978a)
116b	3-F-C ₆ H ₄	115b	48	93	222	220 (POUPELIN et al., 1978a)
116c	2-F-C ₆ H ₄	115c	24	95	233	234 (POUPELIN et al., 1978a)
116d	4-Cl-C ₆ H ₄	67	48	95	295	295 (ROSTAMIZADEH et al., 2008)
116e	3-Cl-C ₆ H ₄	115d	48	96	200	199-200 (KUMARI et al., 2008)
116f	2-Cl-C ₆ H ₄	115e	24	96	220	221 (POUPELIN et al., 1978a)
116g	4-Br-C ₆ H ₄	115f	48	97	300	300-302 (JIN et al., 2006)
116h	3-Br-C ₆ H ₄	115g	48	97	195	194-195 (ROSTAMIZADEH et al., 2008)
116i	2-Br-C ₆ H ₄	115h	24	96	215	216-217 (NASR-ESFAHANI; ABDIZADEH, 2013)
116j	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	115i	48	70	201	202-203 (GONG, K. et al., 2009)
116k	3-OCH ₃ -C ₆ H ₄	115j	24	91	182	180-181 (BHATTACHARYA; RANA, 2007)
116l	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	115k	24	93	261	258-259 (MIRJALILI et al., 2011)
116m	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	115l	24	98	329	326-328 (TABATABAEIAN et al., 2011)
116n	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	115m	24	97	225	224-226 (DING; AN; ZOU, 2007)
116o	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	115n	24	95	233	233-234 (ROSTAMIZADEH et al., 2008)
116p	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	115o	24	96	201	197-198 (MIRJALILI et al., 2011)
116q	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	115p	24	98	208	208 (POUPELIN et al., 1978a)
116r	4-[(CH ₃) ₃ C]-C ₆ H ₄	115q	24	92	302	303 (PRASAD, D.; NATH, 2012)
116s	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	115r	48	96	285	281 (POUPELIN et al., 1978b)
116t	4-SCH ₃ -C ₆ H ₄	115s	48	88	213	216 (HUNNUR et al., 2008)
116u	3-OCH ₃ -4- OCOCH ₃ -C ₆ H ₃	115t	48	94	225-227	-
116v	2,4,6-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂	115u	48	NF ^d	-	-
116w	4-[(CH ₃) ₂ N]-C ₆ H ₄	115v	48	Traços ^e	-	-

^aRendimento dos produtos isolados.

^bPonto de fusão determinado através análises de DSC ou em um aparelho digital para ponto de fusão.

^cPonto de fusão reportados.

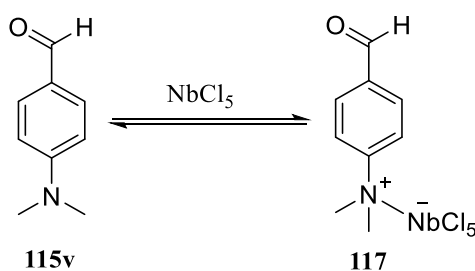
^dNF = produto não formado.

^eApenas traços do produto foi visualizado na placa de CCD.

Em geral, os resultados apresentados na Tabela 10 mostram que os derivados de 14-aril-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno foram obtidos com excelentes rendimentos sob condições brandas de reação em 24 ou 48 horas. Além disso, observa-se que este protocolo permite a utilização de aldeídos aromáticos que possuem grupos doadores e retiradores de elétrons nas posições *orto*, *meta* e *para*. Entretanto, o produto **116v** não foi formado, e, o **116w** apresentou apenas traços na placa de CCD.

Acreditamos que a não formação do produto **116v** pode ser devido ao alto impedimento estérico causado pelo grupo metila presente nas posições 2 e 6 do mesitaldeído (**115u**). Agora, a formação de apenas traços do produto **116w** pode ser devido a ocorrência de uma forte complexação entre o grupo amino do aldeído **115v** e o NbCl₅ (Esquema 28), uma vez que durante a reação observamos que ocorre uma precipitação poucas horas depois do início da mesma. Uma reação semelhante ocorre com a anilina e seus derivados *N*-substituídos, que reagem fortemente com um ácido de Lewis, geralmente AlCl₃, e por isso não sofrem reação de Friedel-Crafts (McMURRY, 2010, p. 532).

Esquema 28 – Possível complexação entre 4-dimetilaminobenzaldeído (**115v**) e NbCl₅



Na tabela 11, o resultado obtido neste trabalho (Entrada 1) na síntese do 14-(4-clorofenil)-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno (**116d**) é comparado com alguns estudos descritos na literatura (KHOSROPOUR et al., 2005; DAS, B. et al., 2006; NAGARAPU et al., 2007; DABIRI et al., 2008a, 2008b; URINDA et al., 2009; WANG, B. et al., 2010;

RAHMATPOUR; AALAIE, 2011). Os resultados desses estudos mostram que, independente do catalisador utilizado, na presença ou ausência de solvente, temperaturas acima da ambiente são necessárias para obter o dibenzoxanteno **116d** com um alto rendimento. Quando comparado com esses compostos, o NbCl₅ provou ser capaz de promover essa reação de condensação *one-pot* com um excelente rendimento à temperatura ambiente, porém, em um tempo reacional maior.

Tabela 11 – Comparação da eficiência de alguns catalisadores para a síntese do 14-(4-clorofenil)-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno (**116d**)

Entrada	Catalisador	Solvente	Temp./°C	Tempo/h	Rend. ^c %, referência
1	NbCl ₅ ^a	DCM	t.a.	48	95, (Neste trabalho)
2	Alum ^b	DCM	t.a.	24	Traços, (DABIRI et al., 2008b)
3	PS/AlCl ₃ ^b	DCM	Refluxo	6	Traços, (RAHMATPOUR; AALAIE, 2011)
4	PTSA ^b	DCE	Refluxo	18	93, (KHOSROPOUR et al., 2005)
5	In(OTf) ₃ ^b	H ₂ O	100	7	80, (URINDA et al., 2009)
6	Alum ^b	H ₂ O	100	4	90, (DABIRI et al., 2008b)
7	MK-10 ^a	Nenhum	120	2	89, (DABIRI et al., 2008a)
8	PTSA ^b	Nenhum	125	2,5	95, (KHOSROPOUR et al., 2005)
9	I ₂ ^a	Nenhum	90	3	90, (DAS, B. et al., 2006)
10	WO ₃ /ZrO ₂ ^b	Nenhum	125	2	92, (NAGARAPU et al., 2007)
11	FeCl ₃ ^a	Nenhum	100	10	96, (WANG, B. et al., 2010)
12	WCl ₆ ^b	Nenhum	110	0,1	97, (ZOLFIGOL et al., 2012)

^a4-clorobenzaldeído/2-naftol = 0,5 mmol:1,0 mmol.

^b4-clorobenzaldeído/2-naftol = 1,0 mmol:2,0 mmol.

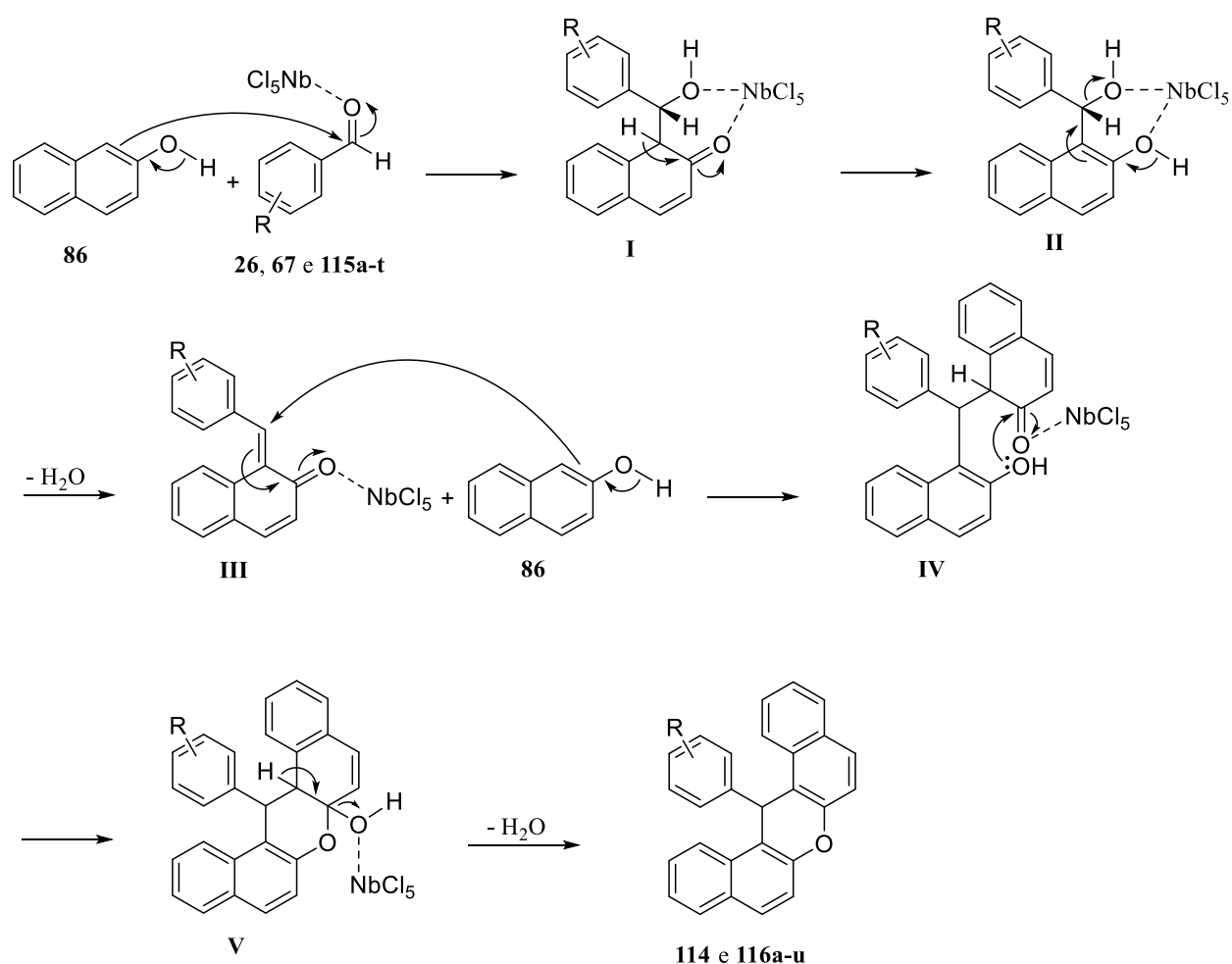
^cRendimento do produto isolado.

Uma proposta de mecanismo para essa reação de condensação *one-pot* é apresentada no Esquema 29, e acreditamos que esse mecanismo seja o mesmo que o proposto por Zolfigol e colaboradores (2012) utilizando WCl₆ como um ácido de Lewis.

Nesse mecanismo, inicialmente os aldeídos aromáticos (**26**, **67** e **115a-t**) são ativados pelo NbCl₅. Em seguida, a carbonila ativada dos aldeídos é atacada pelo composto **86**,

produzindo o intermediário **I**. O intermediário **II** é formado pela transferência de um átomo de hidrogênio em **I**. Posteriormente, após a eliminação de uma molécula de água, a *orto*-quinona metídio (**III**) é gerada *in situ*. O intermediário **III** é ativado por NbCl_5 e atua como um aceptor de Michael. Então, após a ativação este intermediário sofre uma adição de Michael de outra molécula do 2-naftol (**86**) e produz o intermediário **IV**. A seguir, o intermediário **IV** é convertido no **V** através de uma reação de fechamento de anel de **IV** promovida por NbCl_5 . Finalmente, após a eliminação de uma molécula de água do intermediário **V**, os dibenzoxantenos (**114** e **116a-u**) são formados.

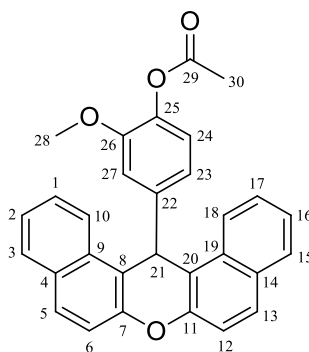
Esquema 29 – Proposta de mecanismo para a reação de condensação *one-pot* entre 2-naftol (**86**) e aldeídos aromáticos (**26**, **67** e **115a-t**) promovida por NbCl_5



3.1.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS DERIVADOS DE 14-ARIL-14H-DIBENZO[*a,j*]XANTENO

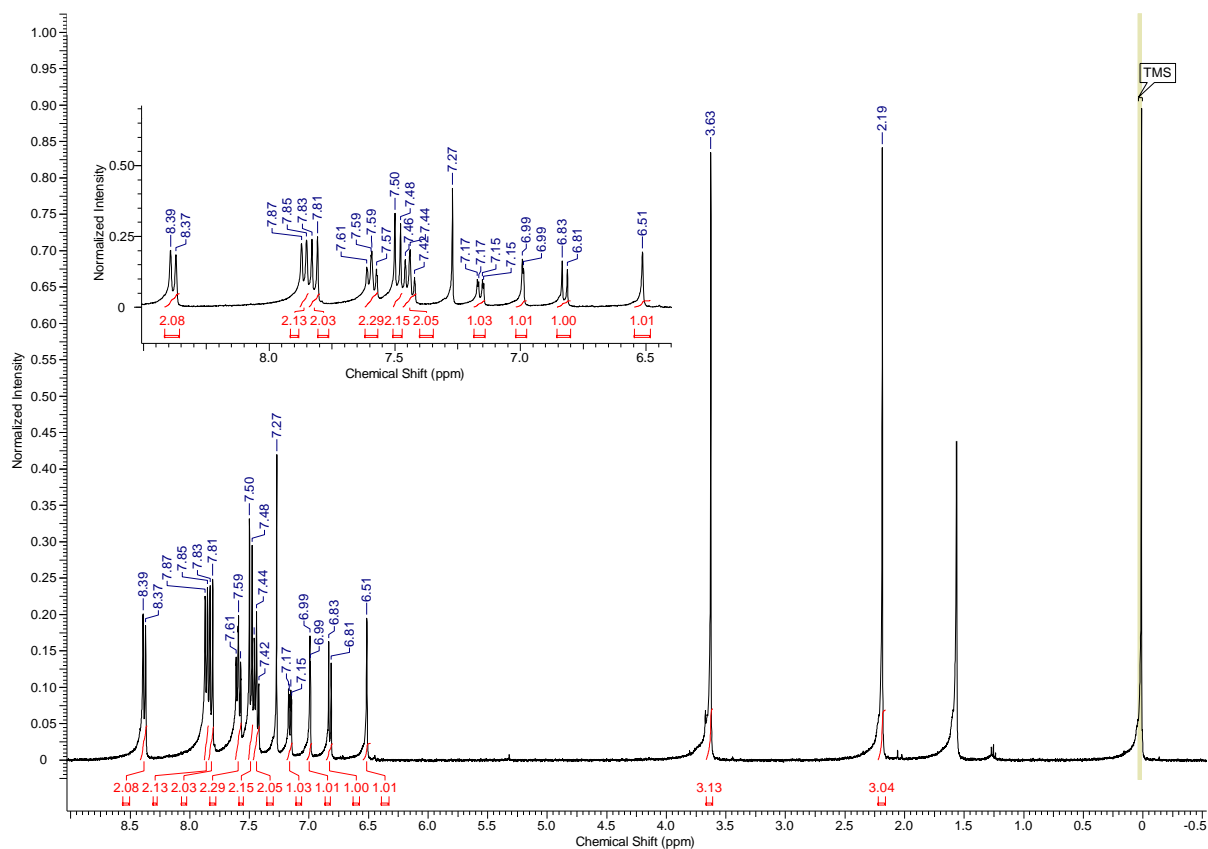
Na Figura 12, é mostrada a estrutura do composto **116u** numerada. Essa numeração dos átomos não segue nenhuma norma ou recomendação oficial, apenas foi adotada com o objetivo de facilitar a identificação dos átomos de hidrogênio e de carbono nos espectros de RMN que apresentaremos nesta seção.

Figura 12 – Numeração dos átomos do composto **116u**



A seguir, serão mostrados espectros de RMN em 1D (^1H , ^{13}C e ^{13}C -DEPT-135) e 2D (^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HSQC e ^1H , ^{13}C -HMBC), e, também, o espectro de IV e de EMAR para o composto **116u** (Figuras 13-20). Vale ressaltar que os espectros dos outros derivados de 14-aryl-14H-dibenzo[*a,j*]xanteno (**114** e **116a-t**) são muito parecidos aos do composto **116u**, variando em apenas alguns sinais, o que é devido a grande semelhança estrutural apresentada pelos derivados dibenzoxantênicos.

O espectro de RMN- ^1H do composto **116u** é mostrado na Figura 13 a seguir.

Figura 13 – Espectro de RMN-¹H do composto **116u** (CDCl₃, 400 MHz, TMS)

A análise do espectro de RMN-¹H do composto **116u** (Figura 13) mostrou a presença de três dubletos integrando para dois hidrogênios. O dubleto em δ 8,38 ($J_1 = 8,5$ Hz) corresponde aos hidrogênios H-10 e H-18, o dubleto em δ 7,86 ($J_1 = 8,1$ Hz) aos hidrogênios H-3 e H-15 e o dubleto em δ 7,82 ($J_1 = 8,9$ Hz) aos hidrogênios H-6 e H-12. Em δ 7,59 ($J_1 = 8,5$ Hz; $J_2 = 6,8$ Hz e $J_3 = 1,0$ Hz) tem-se a presença de um duplo duplo dubleto, integrando para dois hidrogênios, o qual corresponde aos hidrogênios H-1 e H-17. Em seguida, nota-se a presença de outro dubleto e de um multipletto, ambos com integral para dois hidrogênios. O dubleto em δ 7,49 ($J_1 = 8,9$ Hz) corresponde aos hidrogênios H-5 e H-13, e o multipletto entre δ 7,47 – 7,41 aos hidrogênios H-2 e H-16. Em δ 7,16 ($J_1 = 8,2$ Hz e $J_2 = 2,0$ Hz) tem-se a presença de um duplo dubleto, integrando para um hidrogênio, referente ao H-23. Na sequência, observa-se a presença de mais dois dubletos, que integram para um hidrogênio. O dubleto em δ 6,99 ($J_1 = 2,0$ Hz) corresponde ao H-27 e o dubleto em δ 6,82

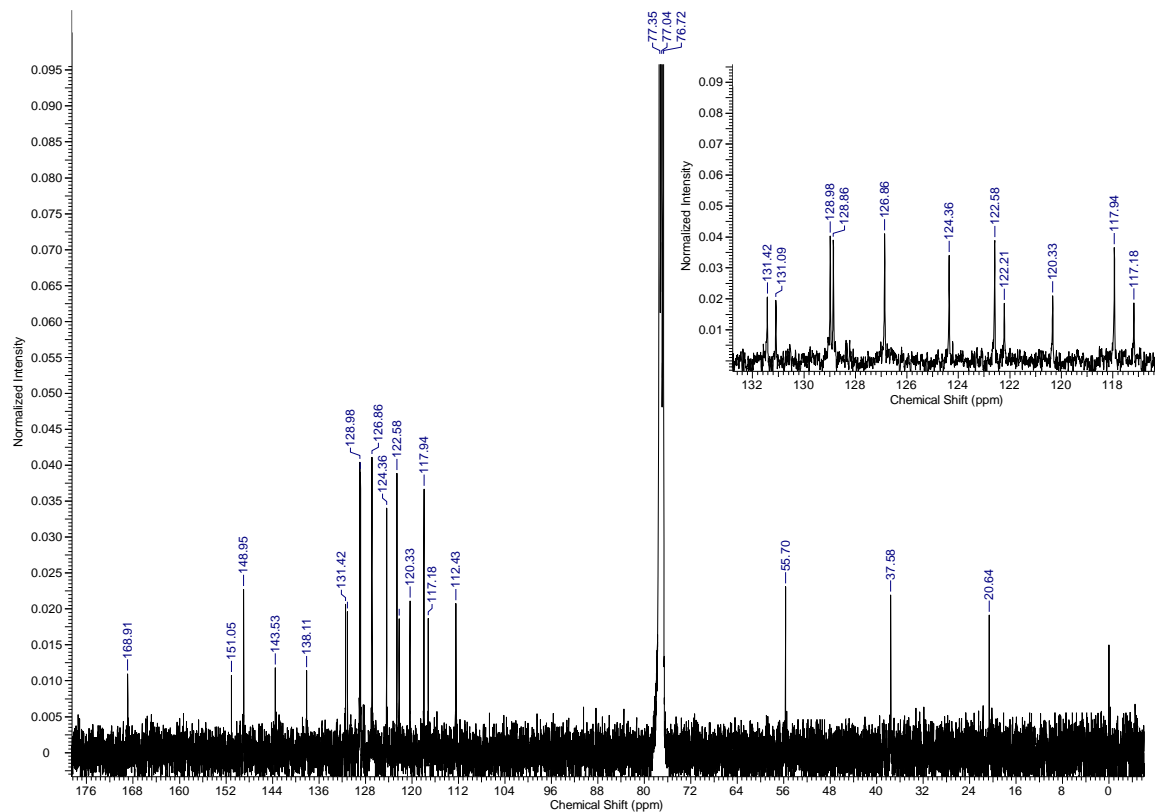
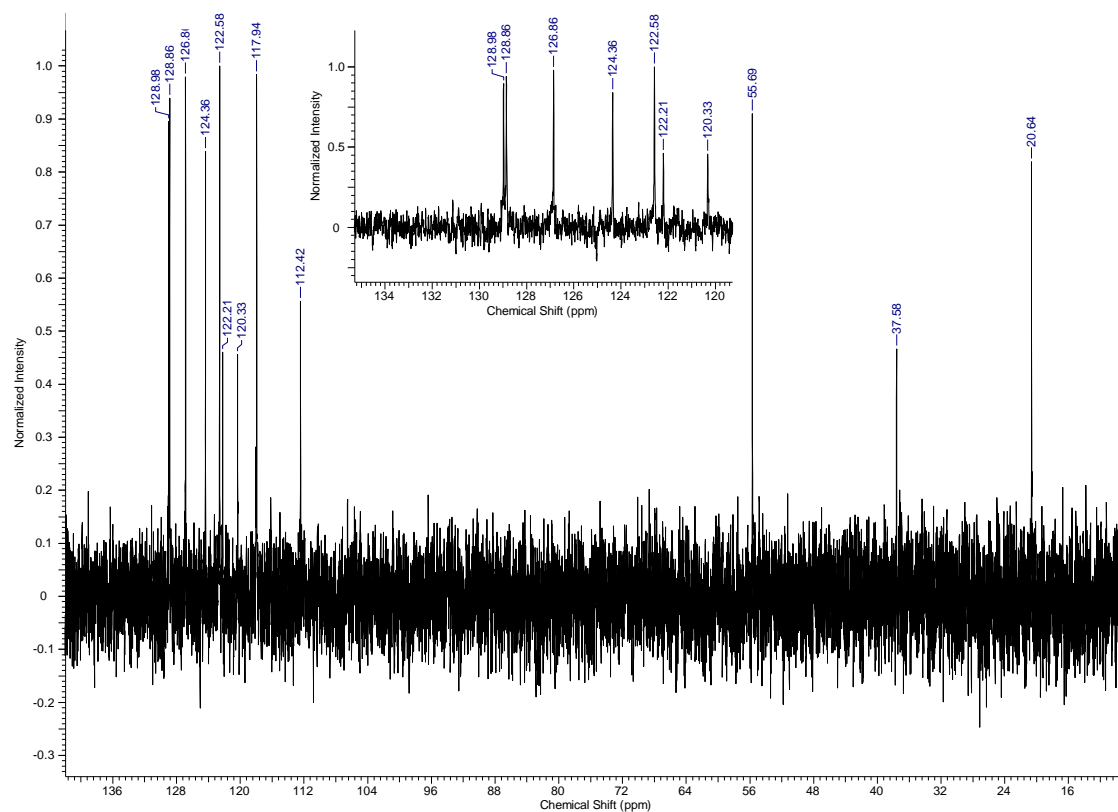
($J_1 = 8,2$ Hz) ao H-24. Por fim, nota-se a presença de três singletos, o primeiro integrando para um hidrogênio e os outros dois integrando para três hidrogênios. O singlete em δ 6,51 corresponde ao hidrogênio H-21, o singlete em δ 3,63 aos hidrogênios H-28 e o singlete em δ 2,19 aos hidrogênios H-30.

Na Tabela 12, abaixo, são apresentados os dados espectroscópicos de RMN- ^1H para o composto **116u**. Vale destacar que as correlações observadas nos espectros de COSY e HSQC, que serão apresentados nas Figuras 16 e 17, respectivamente, auxiliaram na atribuição dos átomos de hidrogênio da molécula.

Tabela 12 – Dados espectroscópicos de RMN- ^1H do composto **116u** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
8,38	H-10 e H-18	d	$J_1 = 8,5$
7,86	H-3 e H-15	d	$J_1 = 8,1$
7,82	H-6 e H-12	d	$J_1 = 8,9$
7,59	H-1 e H-17	ddd	$J_1 = 8,5; J_2 = 6,8$ e $J_3 = 1,0$
7,49	H-5 e H-13	d	$J_1 = 8,9$
7,47 – 7,41	H-2 e H-16	m	
7,16	H-23	dd	$J_1 = 8,2$ e $J_2 = 2,0$
6,99	H-27	d	$J_1 = 2,0$
6,82	H-24	d	$J_1 = 8,2$
6,51	H-21	s	
3,63	H-28	s	
2,19	H-30	s	

Os espectros de RMN- ^{13}C ($\{^1\text{H}\}$) e DEPT-135) do composto **116u** são mostrados nas Figuras 14 e 15, a seguir.

Figura 14 – Espectro de RMN-¹³C {¹H} do composto **116u** (CDCl₃, 100 MHz)**Figura 15** – Espectro de RMN-¹³C (DEPT-135) do composto **116u** (CDCl₃, 100 MHz)

Os espectros de RMN-¹³C (¹H) e DEPT-135) do composto **116u** (Figuras 14 e 15) revelaram a presença de vinte sinais, dos quais oito são de carbonos quaternários, sendo um deles referente ao carbono carbonílico (C-29), três de carbonos vizinhos a átomos de oxigênio (C-26; C-7 e C-11; C-25) e quatro de carbonos aromáticos não oxigenados (C-22; C-9 e C-19; C-4 e C-14; C-8 e C-20). Os doze sinais restantes correspondem a quinze carbonos sp² (C-6 e C-12; C-3 e C-15; C-1 e C-17; C-2 e C-16; C-10 e C-18; C-24; C-23; C-5 e C-13; C-27) e três carbonos sp³ (C-28; C-21; C-30). Os dados espectroscópicos de RMN-¹³C {¹H} e de DEPT-135 do composto **116u** estão resumidos nas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

Tabela 13 – Dados espectroscópicos de RMN-¹³C {¹H} do composto **116u** (CDCl₃)

δ (ppm)	Atribuição
168,9	C-29 (C=O)
151,0	C-26 (CO)
148,9	C-7 e C-11 (CO)
143,5	C-22 (C)
138,1	C-25 (CO)
131,4	C-9 e C-19 (C)
131,1	C-4 e C-14 (C)
129,0	C-6 e C-12 (CH)
128,9	C-3 e C-15 (CH)
126,9	C-1 e C-17 (CH)
124,4	C-2 e C-16 (CH)
122,6	C-10 e C-18 (CH)
122,2	C-24 (CH)
120,3	C-23 (CH)
117,9	C-5 e C-13 (CH)
117,2	C-8 e C-20 (C)
112,4	C-27 (CH)
55,7	C-28 (OCH ₃)
37,6	C-21 (CH)
20,6	C-30 (CH ₃)

Tabela 14 – Dados espectroscópicos de RMN-¹³C (DEPT-135) do composto **116u** (CDCl₃)

δ (ppm)	Atribuição
129,0	C-6 e C-12 (CH)
128,9	C-3 e C-15 (CH)
126,9	C-1 e C-17 (CH)
124,4	C-2 e C-16 (CH)
122,6	C-10 e C-18 (CH)
122,2	C-24 (CH)
120,3	C-23 (CH)
117,9	C-5 e C-13 (CH)
112,4	C-27 (CH)
55,7	C-28 (OCH ₃)
37,6	C-21 (CH)
20,6	C-30 (CH ₃)

Vale destacar que as correlações observadas nos espectros de HSQC e HMBC, que serão apresentados nas Figuras 17 e 18, respectivamente, auxiliaram na atribuição dos átomos de carbono da molécula.

Nas figuras 16, 17 e 18, a seguir, são apresentados os espectros de RMN em 2D (¹H,¹H-COSY, ¹H,¹³C-HSQC e ¹H,¹³C-HMBC) do composto **116u**, sendo que as correlações ¹H/¹H e ¹H/¹³C observadas nesses experimentos estão mostradas na Tabela 15.

Figura 16 – Espectro de RMN ^1H , ^1H -COSY do composto **116u** (CDCl_3)

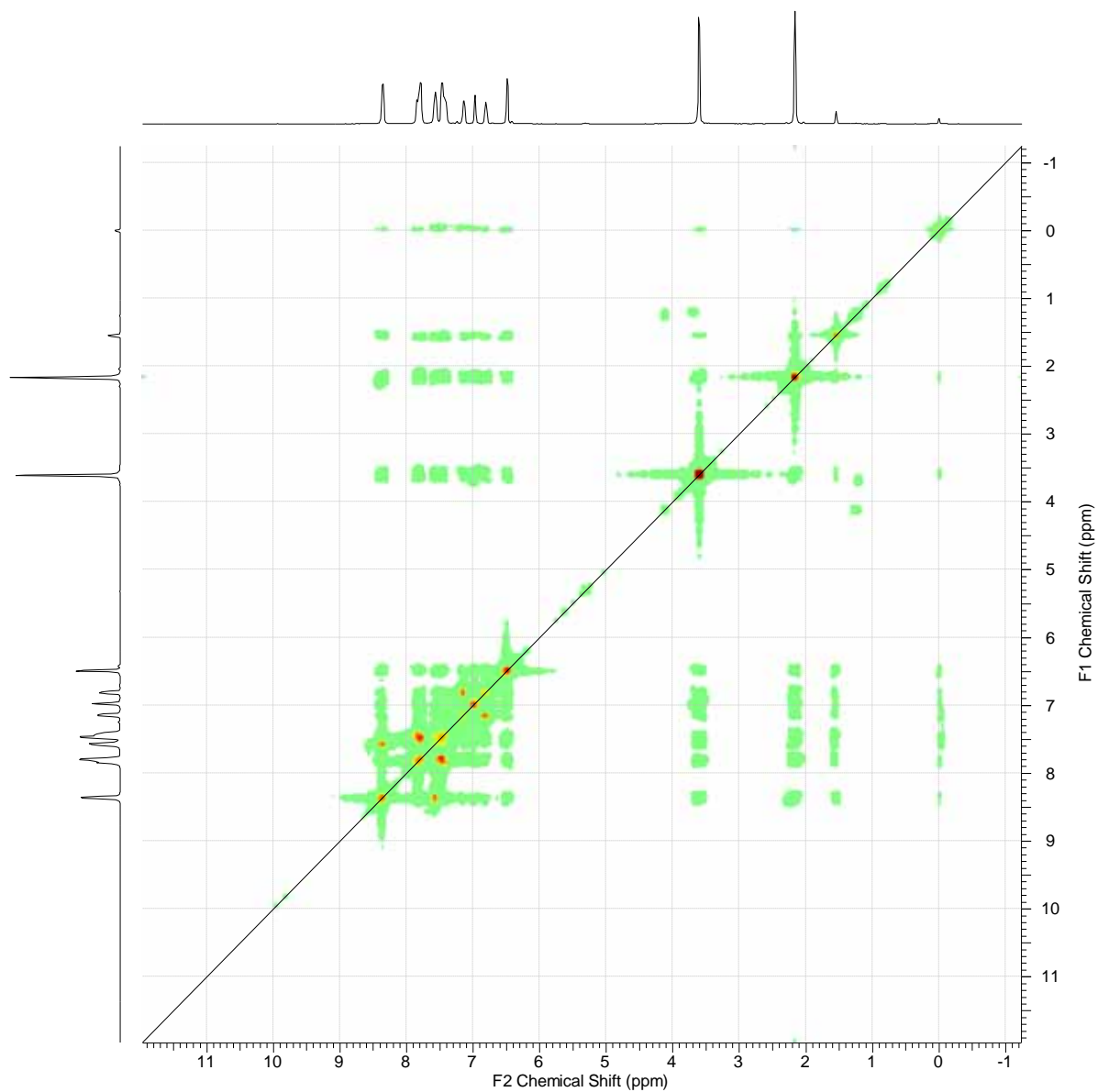


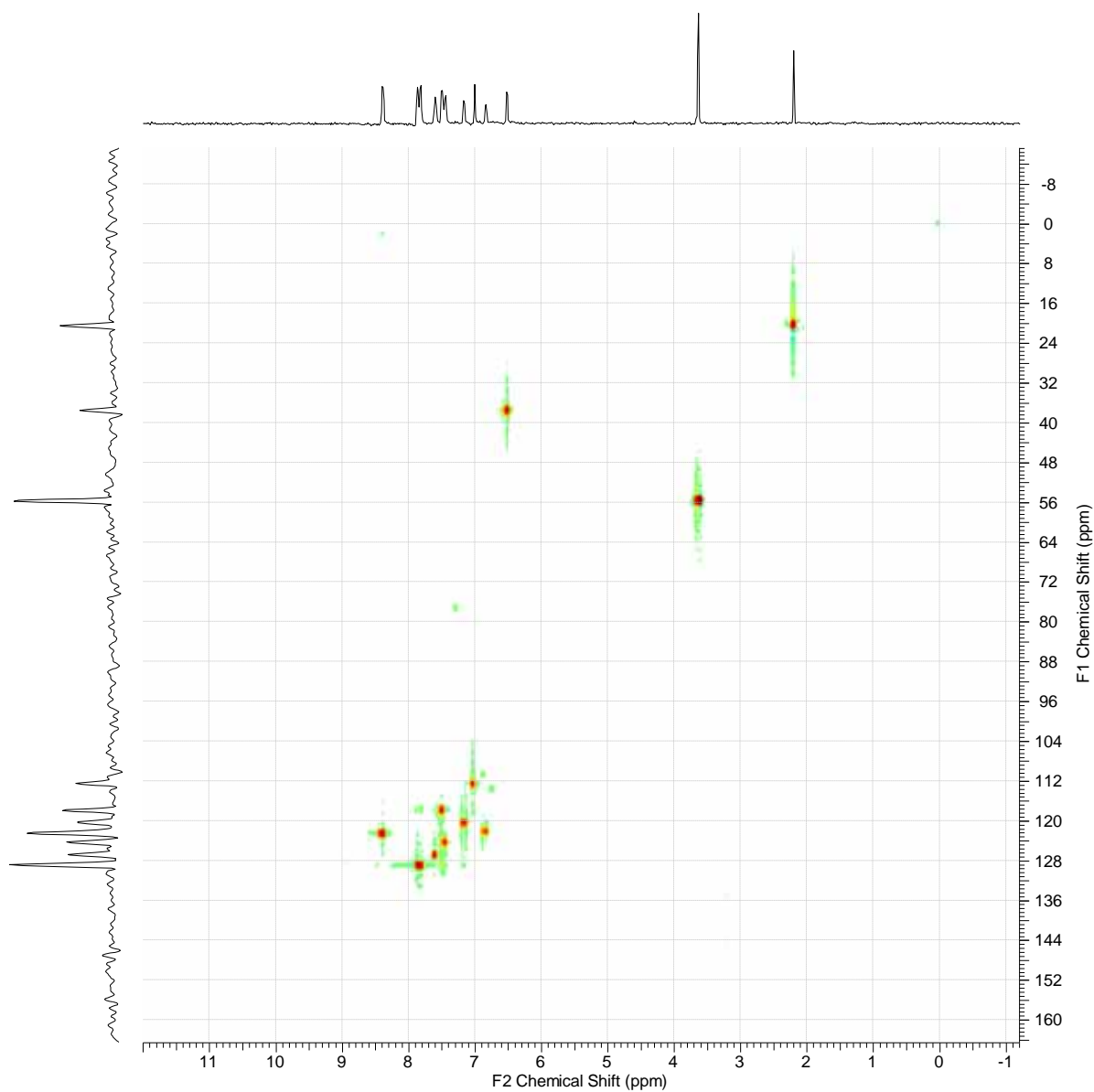
Figura 17 – Espectro de RMN ^1H , ^{13}C -HSQC do composto **116u** (CDCl_3)

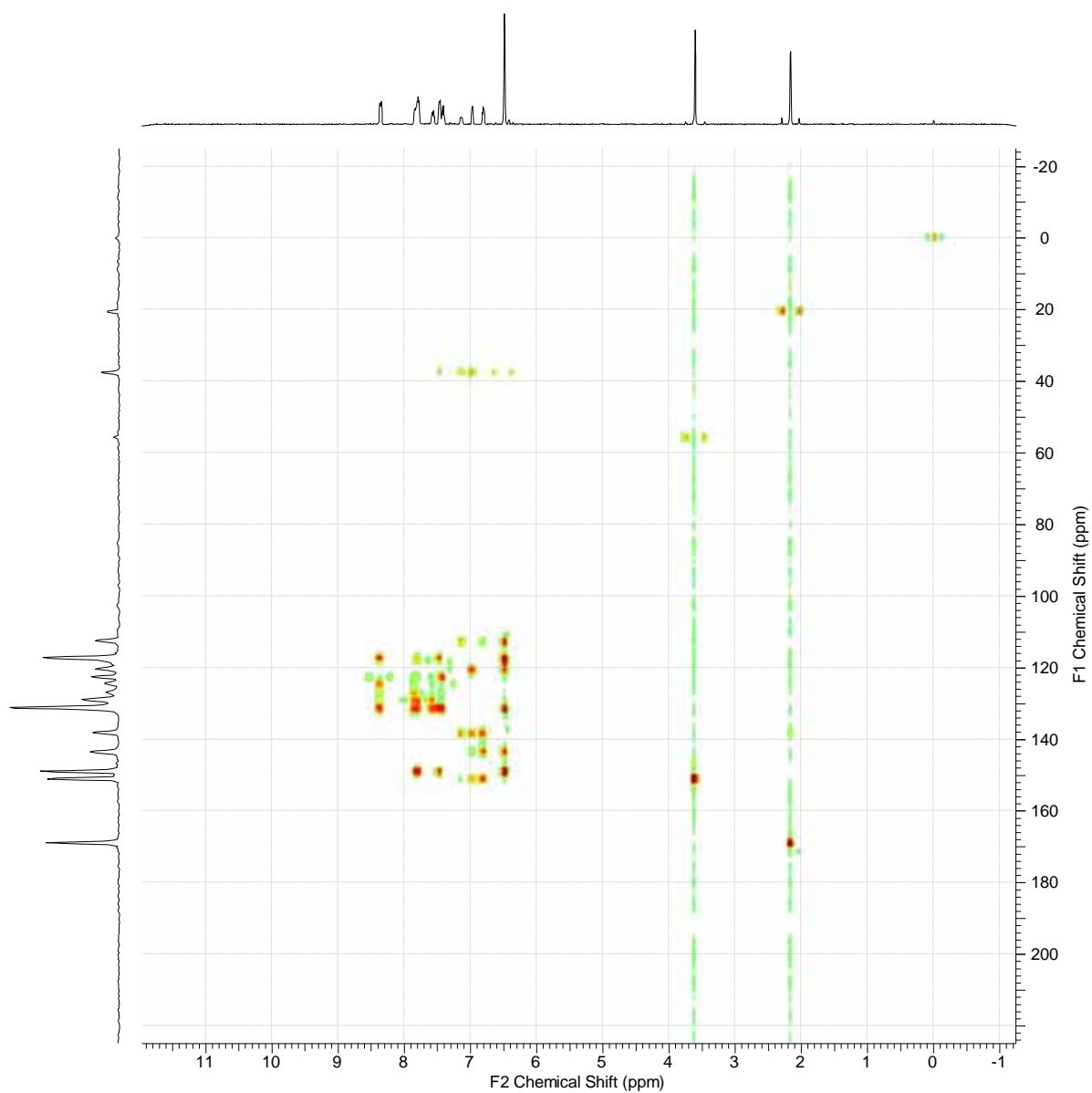
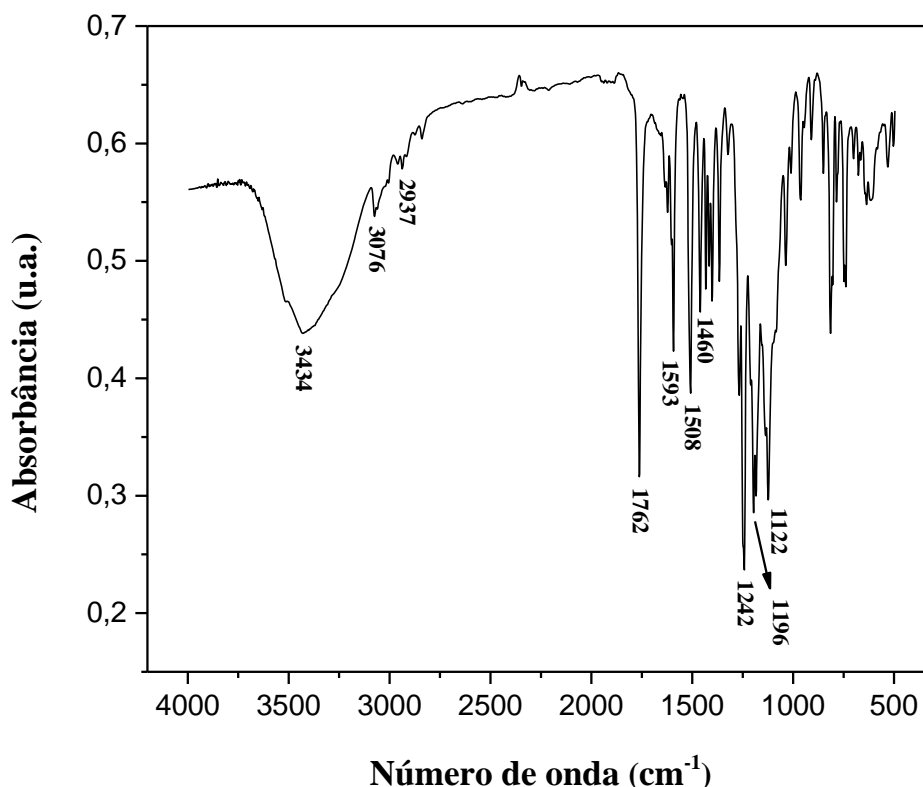
Figura 18 – Espectro de RMN ^1H , ^{13}C -HMBC do composto **116u** (CDCl_3)

Tabela 15 – Correlações $^1\text{H}/^1\text{H}$ e $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ do composto **116u** (CDCl_3)

C	H	COSY	HSQC	HMBC
1	1	H-2, H-3 e H-10	H-1	H-2, H-3 e H-10
2	2	H-1, H-3 e H-10	H-2	H-1, H-3 e H-10
3	3	H-2	H-3	H-1, H-6 e H-10
4	-	-	-	H-2, H-5 e H-10
5	5	H-6	H-5	-
6	6	H-5	H-6	H-3 e H-10
7	-	-	-	H-5, H-6 e H-21
8	-	-	-	H-5, H-6, H-10 e H-21
9	-	-	-	H-1, H-3, H-6 e H-21
10	10	H-1	H-10	H-2 e H-3
11	-	-	-	H-12, H-13 e H-21
12	12	H-13	H-12	H-15 e H-18
13	13	H-12	H-13	-
14	-	-	-	H-13, H-16 e H-18
15	15	H-16	H-15	H-12, H-17 e H-18
16	16	H-15, H-17 e H-18	H-16	H-15, H-17 e H-18
17	17	H-15, H-16 e H-18	H-17	H-15, H-16 e H-18
18	18	H-17	H-18	H-15 e H-16
19	-	-	-	H-12, H-15, H-17 e H-21
20	-	-	-	H-12, H-13, H-18 e H-21
21	21	-	H-21	H-5, H-13, H-23 e H-27
22	-	-	-	H-21, H-24 e H-27
23	23	H-24 e H-27	H-23	H-21 e H-27
24	24	H-23	H-24	-
25	-	-	-	H-23, H-24, H-27 e H-30
26	-	-	-	H-23, H-24, H-27 e H-28
27	27	H-23	H-27	H-21, H-23 e H-24
28	28	-	H-28	-
29	-	-	-	H-30
30	30	-	H-30	-

Na Figura 19, a seguir, é apresentado o espectro de IV em KBr do composto **116u**.

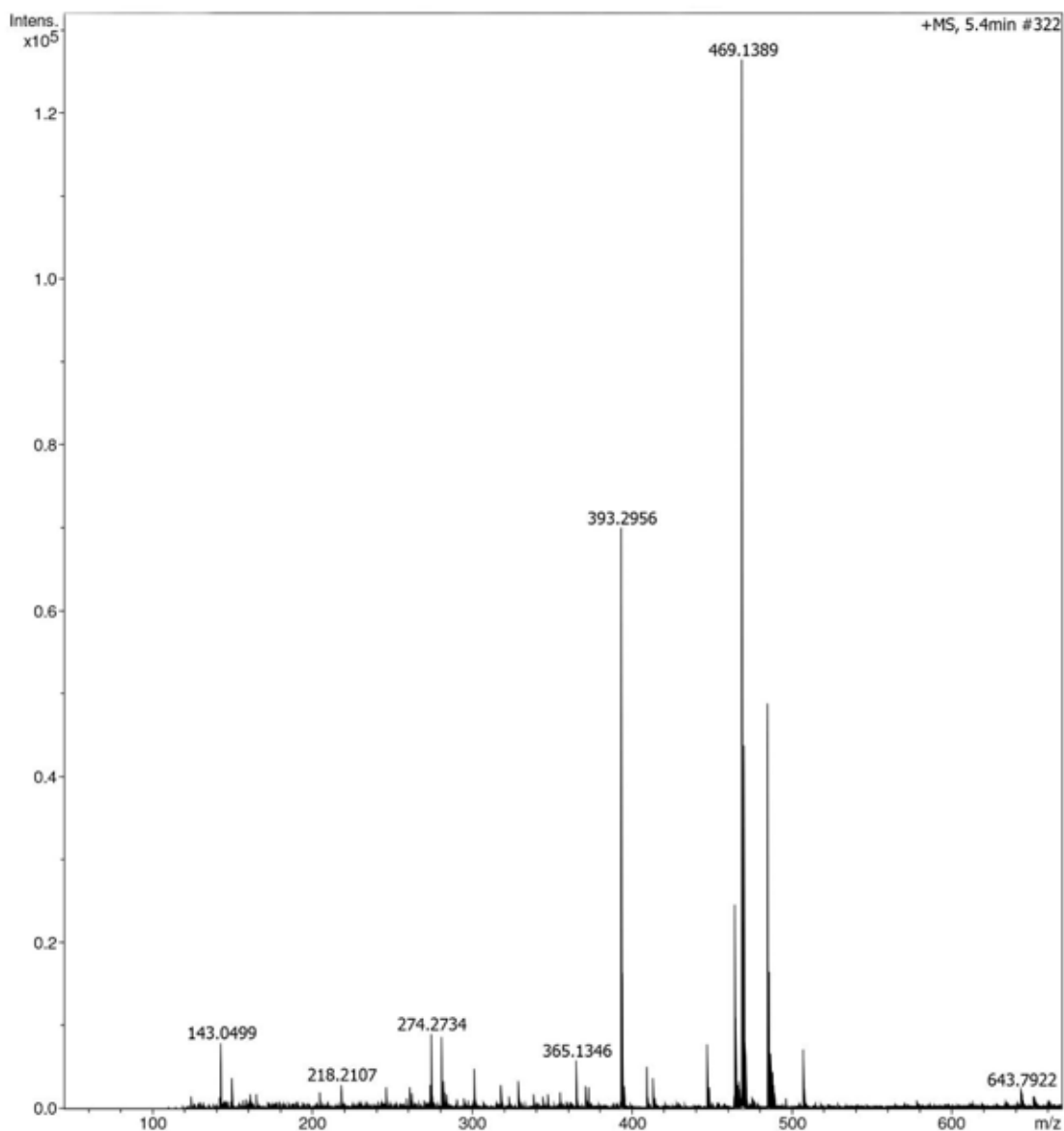
Figura 19 – Espectro de IV em KBr do composto **116u**

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto **116u** (Figura 19) mostrou a presença de um grupo hidroxila devido à banda larga em 3434 cm^{-1} proveniente do estiramento da ligação O-H, porém, como esse composto não possui nenhuma hidroxila, acreditamos que essa banda resulta da presença de etanol, uma vez que o composto **116u** foi recristalizado nesse solvente. Na região de 3000 cm^{-1} são observadas bandas de baixa intensidade provenientes dos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H dos grupos metílicos e metínicos. A banda de absorção 1762 cm^{-1} é proveniente do estiramento da ligação C=O da carbonila do éster ligado ao anel aromático. Na região entre 1300 e 1100 cm^{-1} são observadas bandas de alta intensidade que são referentes ao estiramento da ligação =C-O-C= do éter cíclico. Vale ressaltar que a deformação da ligação C-O associada à carbonila do grupo éster, e, também, do grupo metoxila ligado ao anel aromático absorvem nessa região. Foram observadas também bandas entre 1600 e 1450 cm^{-1} referentes a

estiramentos da ligação C=C, que confirma a presença de anéis aromáticos na estrutura do composto **116u**.

Na Figura 20, a seguir, é apresentado o espectro de EMAR do composto **116u**.

Figura 20 – Espectro de EMAR do composto **116u**



O espectro de EMAR do composto **116u** (Figura 20) mostra dois picos principais, na qual um deles apresenta uma relação m/z de 393,2956 Da e o outro de 469,1389 Da. O pico de massas com relação m/z de 393,2956 Da é referente a um fragmento da molécula. Já o pico de

massas com relação m/z de 469,1389 Da refere-se ao íon $C_{30}H_{22}NaO_4^+$ $[M + Na]^+$, que apresenta uma massa teórica de 469,1410 Da. Portanto, através do espectro de EMAR confirmou-se a massa molecular do composto **116u**, sendo que os valores de massas teórico e experimental para o aduto de sódio apresentou uma diferença de 2,1 mDa ou um erro relativo de 4,5 ppm.

3.1.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS DERIVADOS DE 14-ARIL-14H-DIBENZO[*a,j*]XANTENO

A caracterização óptica dos derivados de 14-aril-14H-dibenzo[*a,j*]xanteno (**114** e **116a-u**) foi realizada através de análises de absorção na região do UV-Vis (Figura 21) e de emissão de fluorescência (Figura 22). Os resultados obtidos para essas análises estão apresentados na Tabela 16.

O rendimento quântico de fluorescência foi determinado utilizando o método comparativo de Williams, Winfield e Miller (1983), que envolve o uso de uma substância padrão cujo valor de Φ_F é conhecido, e conta com a comparação das áreas integradas sob a curva do espectro de emissão do padrão e da amostra. Assim, os valores de Φ_F podem ser obtidos através da Equação 1,

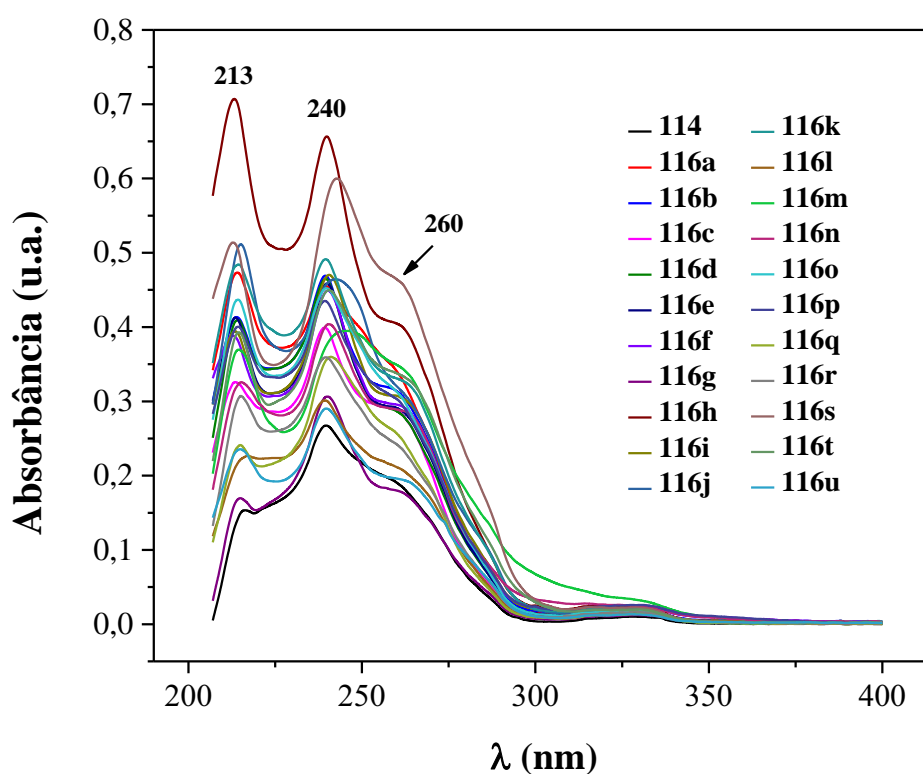
$$\Phi = \Phi_p \times \frac{Abs_p \times A}{Abs \times A_p} \times \frac{n^2}{n_p^2} \quad (\text{Equação 1})$$

onde o subscrito p refere-se ao padrão, Abs e Abs_p são respectivamente as intensidades de absorvância da amostra e do padrão no comprimento de onda de excitação, A é a área sob a curva de emissão e n o índice de refração do solvente utilizado (WILLIAMS; WINFIELD; MILLER, 1983; EATON, 1988). Vale ressaltar que escolhemos esse método devido à

simplicidade de operação, porém, existem outros métodos que podem ser utilizados para determinar o rendimento quântico de fluorescência (DEMAS; CROSBY, 1971).

Na Figura 21, a seguir, são apresentadas curvas de absorção na região do UV-Vis para os derivados dibenzoxantênicos (**114** e **116a-u**) em solução de etanol ($1,0 \times 10^{-5}$ M).

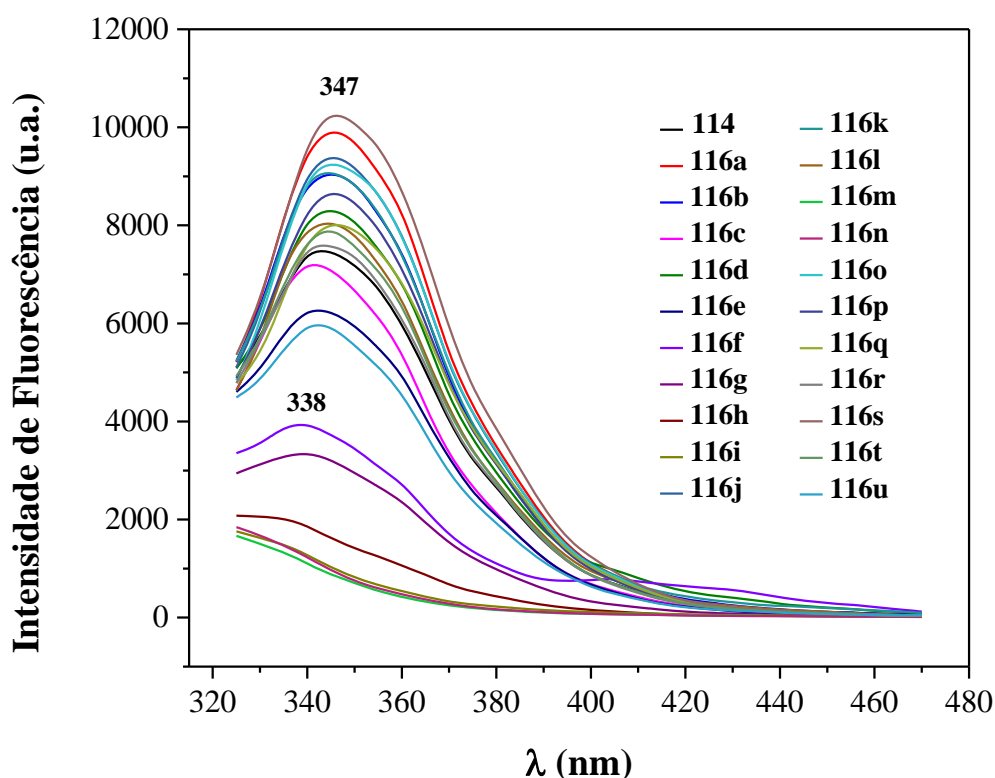
Figura 21 – Espectro de absorção na região do UV-Vis para os derivados dibenzoxantênicos (**114** e **116a-u**) em solução de etanol ($1,0 \times 10^{-5}$ M)



De acordo com as curvas de UV-Vis mostradas na Figura 21, todos os derivados dibenzoxantênicos (**114** e **116a-u**) apresentaram duas bandas de absorção, uma primeira em torno de 210 nm e uma segunda que possui um máximo em torno de 240 nm e apresenta um ombro em torno de 260 nm. Assim, os valores máximos de absorção para esses compostos foram obtidos a partir da derivada primeira dessas curvas de absorção na região do UV-Vis.

Na Figura 22 são apresentadas curvas de emissão de fluorescência para os derivados de 14-*aril*-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno (**114** e **116a-u**) em solução de etanol ($1,0 \times 10^{-6}$ M), excitados a 254 nm.

Figura 22 – Espectro de emissão de fluorescência para os derivados de 14-*aril*-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno (**114** e **116a-u**) em solução de etanol ($1,0 \times 10^{-6}$ M), excitados a 254 nm



A análise das curvas de fluorescência dos derivados dibenzoxantênicos (**114** e **116a-u**) (Figura 22) mostrou que as intensidades máximas de emissão ocorreram entre 330 – 350 nm. Ainda, revelou também que as bandas de menor intensidade, que proporcionaram os menores valores de Φ_F (Tabela 16), foram obtidas para os derivados que possuem grupos bromo (**116h** e **116i**) e nitro (**116m** e **116n**) em suas estruturas.

Os resultados obtidos para as análises de absorção na região do UV-Vis (Figura 21) e de emissão de fluorescência (Figura 22) estão resumidos na Tabela 16, a seguir.

Tabela 16 – Absortividade molar, máximos de absorção e emissão de fluorescência, intensidade relativa de fluorescência, deslocamentos de Stokes e rendimento quântico de fluorescência para o 9,10-difenilantraceno e, também, para os dibenzoxantenos (**114** e **116a-u**)^a

Entrada	Compostos	ϵ_{\max} ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	λ_{\max} (abs) (nm)	λ_{\max} (em) (nm)	IRF ^b	Stokes (nm)	Φ_F ^c
1	9,10-Difenilantraceno	83610	255	410	77500	155	0,660 ^d
2	114	20060	256	342	5811	86	0,221
3	116a	35560	257	345	10043	88	0,185
4	116b	32050	256	345	9122	89	0,202
5	116c	29460	256	342	7366	86	0,172
6	116d	29350	256	344	7075	88	0,177
7	116e	29310	258	345	8325	87	0,207
8	116f	29650	259	339	3989	80	0,114
9	116g	18100	259	340	3373	81	0,118
10	116h	40770	258	335	2658	77	0,053
11	116i	30810	259	335	1762	76	0,045
12	116j	32050	260	345	9502	85	0,182
13	116k	33250	259	345	9784	86	0,198
14	116l	21530	258	343	8219	85	0,271
15	116m	35150	259	335	1530	76	0,034
16	116n	28980	259	335	1493	76	0,041
17	116o	32510	257	345	10253	88	0,211
18	116p	30590	259	345	8780	86	0,192
19	116q	26400	258	347	7885	89	0,214
20	116r	24540	259	344	7638	85	0,214
21	116s	47040	258	348	13802	90	0,185
22	116t	34130	258	345	8762	87	0,180
23	116u	19690	259	342	6086	83	0,228

^aOs compostos foram excitados em 254 nm.

^bIntensidade relativa de fluorescência.

^cRendimento quântico relativo de fluorescência.

^dValor de Φ_F obtido de WU, H. et al., 2009.

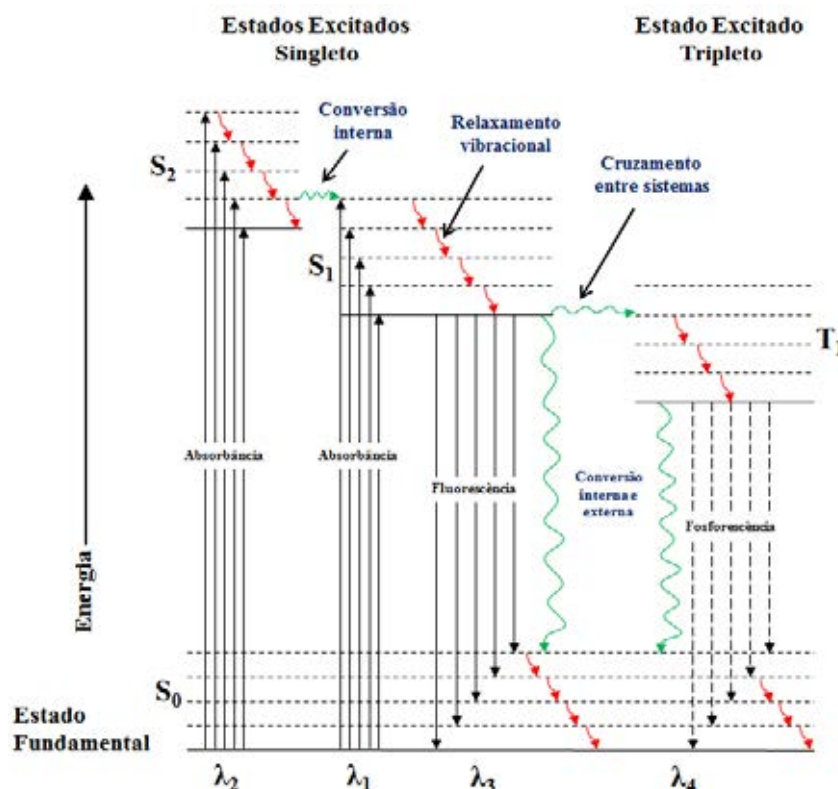
Através da análise da Tabela 16 observa-se que alguns derivados de 14-aril-14H-dibenzo[*a,j*]xanteno apresentaram bons rendimentos quânticos, porém, menores que o composto padrão (Tabela 16, entrada 1), e, também, que os dibenzoxantenos que possuem substituintes no anel fenila mostraram menor Φ_F do que o derivado não substituído (**114**), sendo as exceções os derivados **116l** e **116u** (Tabela 16, entradas 14 e 23). Além disso, conforme mencionado anteriormente, os menores valores de Φ_F foram obtidos para os derivados que possuem grupos bromo (**116h** e **116i**) e nitro (**116m** e **116n**) em suas estruturas.

É bem conhecido o fato de que compostos orgânicos nitro-substituídos apresentam um baixo valor de Φ_F (VALEUR, 2001, p. 58). Alguns pesquisadores acreditam que o grupo nitro sofre decomposição fotoquímica quando a luz é absorvida por essas moléculas, o que resulta na diminuição do rendimento quântico de fluorescência (GUILBAULT, 1990; VALEUR, 2001, p. 58), já outros pensam que a diminuição do Φ_F é devido à ocorrência de um aumento na velocidade dos processos de desativação não radiativos, sendo o processo mais importante à conversão interna (VALEUR, 2001, p. 58; HACHIYA; ASAI; KONISHI, 2013). De qualquer forma, acreditamos que esses efeitos explicam o baixo valor de Φ_F encontrado para os dibenzoxantenos **116m** e **116n**.

No caso dos dibenzoxantenos **116h** e **116i**, o baixo valor de Φ_F pode ser explicado pela ocorrência de um fenômeno estrutural conhecido como efeito interno do átomo pesado (NIJEGORODOV et al., 2006). Átomos pesados como bromo e iodo favorecem o cruzamento intersistema (processo na qual o spin do elétron excitado é invertido e, com isso, permite a migração deste para um estado tripleto) (Figura 23), devido ao acoplamento spin-órbita, e com isso diminuem a eficiência quântica de fluorescência, uma vez que causa a desativação do estado excitado singleto (BENDIG; HELM; KREYSIG, 1978; MARTINHO, 1989; NIJEGORODOV et al., 2006; VALEUR, 2001, p. 56). Assim, moléculas que contêm átomos pesados são frequentemente fosforescentes (LAKOWICZ, 2006, p. 5).

Na Figura 23 é apresentado o diagrama de Jablonski simplificado, na qual são mostrados os processos físicos que podem ocorrer após uma molécula absorver um fóton com energia da faixa ultravioleta ou visível (SOTOMAYOR et al., 2008).

Figura 23 – Diagrama de Jablonski, mostrando os processos físicos que podem ocorrer após uma molécula absorver um fóton com energia da faixa ultravioleta ou visível. S_0 é o estado eletrônico fundamental. S_1 e T_1 são os estados excitados singlete e tripleto de menor energia, respectivamente. S_2 é um segundo estado excitado singlete. As setas retas representam os processos envolvendo fótons, e as setas onduladas são as transições não radioativas. (SOTOMAYOR et al., 2008)

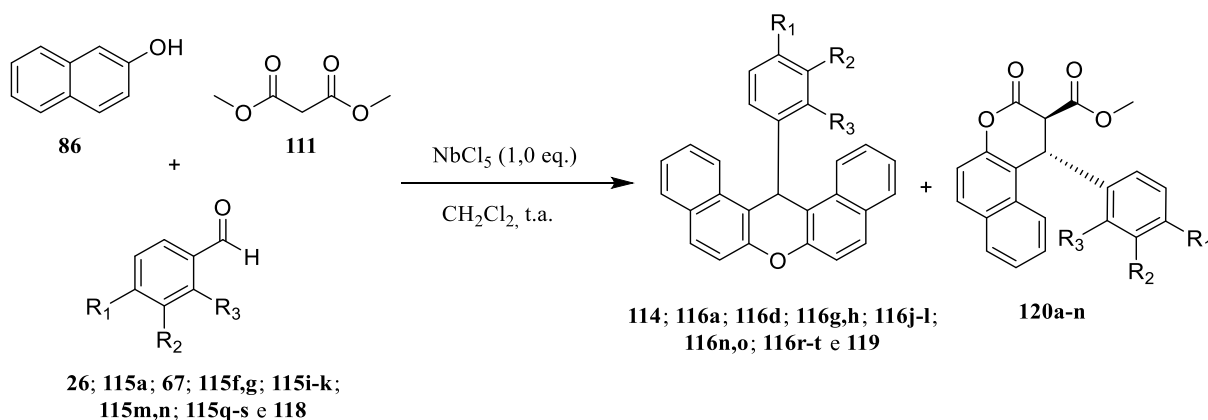


3.2 SÍNTESE DE 4-ARIL-3,4-DI-HIDRO-BENZO[f]CUMARINAS

Os derivados de 4-aril-3,4-di-hidro-cumarina podem ser facilmente sintetizados através de uma RMC entre 3,5-dimetoxifenol, malonato de dimetila e aldeídos aromáticos na presença de $NbCl_5$ como ácido de Lewis (Seção 1.10). Assim, devido à possibilidade de utilizar outros compostos fenólicos nessa reação, neste trabalho relatamos a continuidade dos estudos sobre o desenvolvimento deste novo protocolo sintético, verificando qual é o efeito da substituição do 3,5-dimetoxifenol pelo 2-naftol. Portanto, foram feitas reações entre 2-naftol (**86**), malonato de dimetila (**111**) e aldeídos aromáticos (**26**; **115a**; **67**; **115f,g**; **115i-k**;

115m,n; 115q-s e 118) na presença de 1,0 eq. de NbCl_5 (Esquema 30). Essas RMCs ocorreram sob atmosfera de N_2 , à temperatura ambiente, e utilizando CH_2Cl_2 anidro como solvente. Os produtos obtidos foram isolados por coluna cromatográfica utilizando-se sílica gel, recristalizados em etanol e as di-hidro-cumarinas (**120a-n**) foram caracterizadas por métodos espectroscópicos (RMN- ^1H , RMN- ^{13}C e IV) e espectrométrico (EMAR).

Esquema 30 – RMC entre 2-naftol (**86**), malonato de dimetila (**111**) e aldeídos aromáticos (**26; 115a; 67; 115f,g; 115i-k; 115m,n; 115q-s e 118**) na presença de NbCl_5



Conforme apresentado no Esquema 30, a RMC entre 2-naftol (**86**), malonato de dimetila (**111**) e aldeídos aromáticos (**26; 115a; 67; 115f,g; 115i-k; 115m,n; 115q-s e 118**) leva a formação de dois produtos reacionais, os derivados de 14-aryl-14H-dibenzo[a,j]xanteno (**114; 116a; 116d; 116g,h; 116j-l; 116n,o; 116r-t e 119**) e de 4-aryl-3,4-di-hidrobenzo[f]cumarina (**120a-n**). Os espectros de RMN- ^1H da amostra bruta para a RMC entre 2-naftol (**86**), malonato de dimetila (**111**) e 4-clorobenzaldeído (**67**) (Figuras 24 e 25), comprovam a formação desses compostos. Além disso, esses espectros também foram utilizados para determinar a proporção dos produtos formados nessas RMCs. Os resultados obtidos para essas RMCs promovidas pelo NbCl_5 estão apresentados na Tabela 17.

Figura 24 – Espectro de RMN-¹H da amostra bruta para a RMC entre 2-naftol (**86**), malonato de dimetila (**111**) e 4-clorobenzaldeído (**67**) promovida por NbCl₅

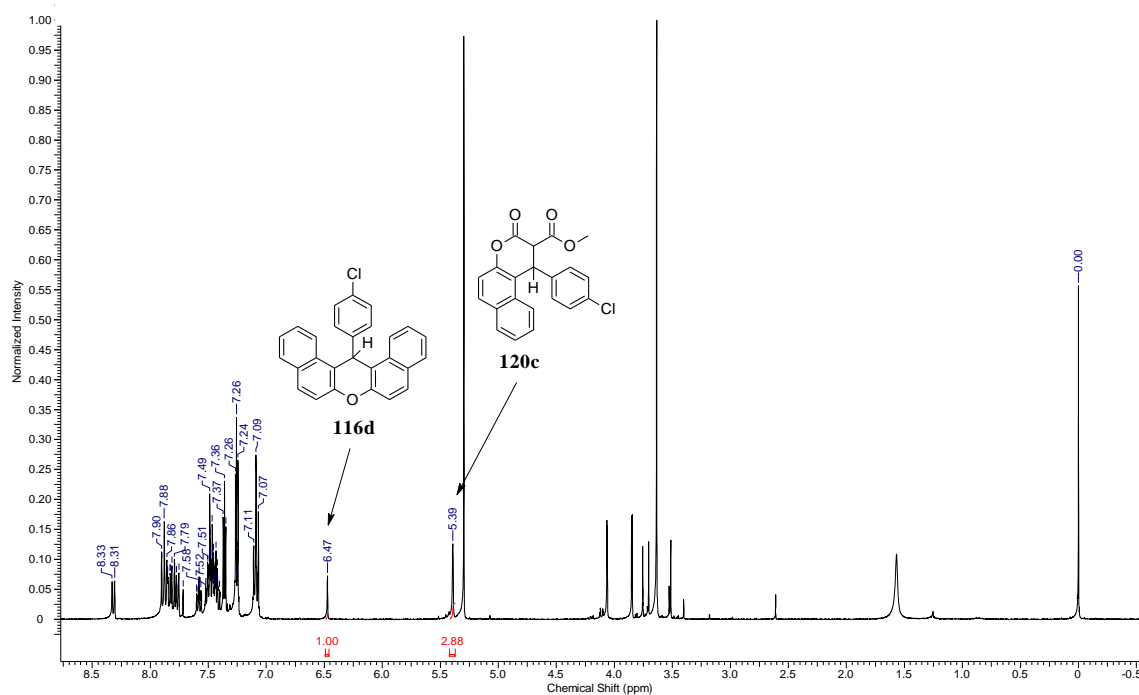


Figura 25 – Expansão do espectro de RMN-¹H da amostra bruta para a RMC entre 2-naftol (**86**), malonato de dimetila (**111**) e 4-clorobenzaldeído (**67**) promovida por NbCl₅

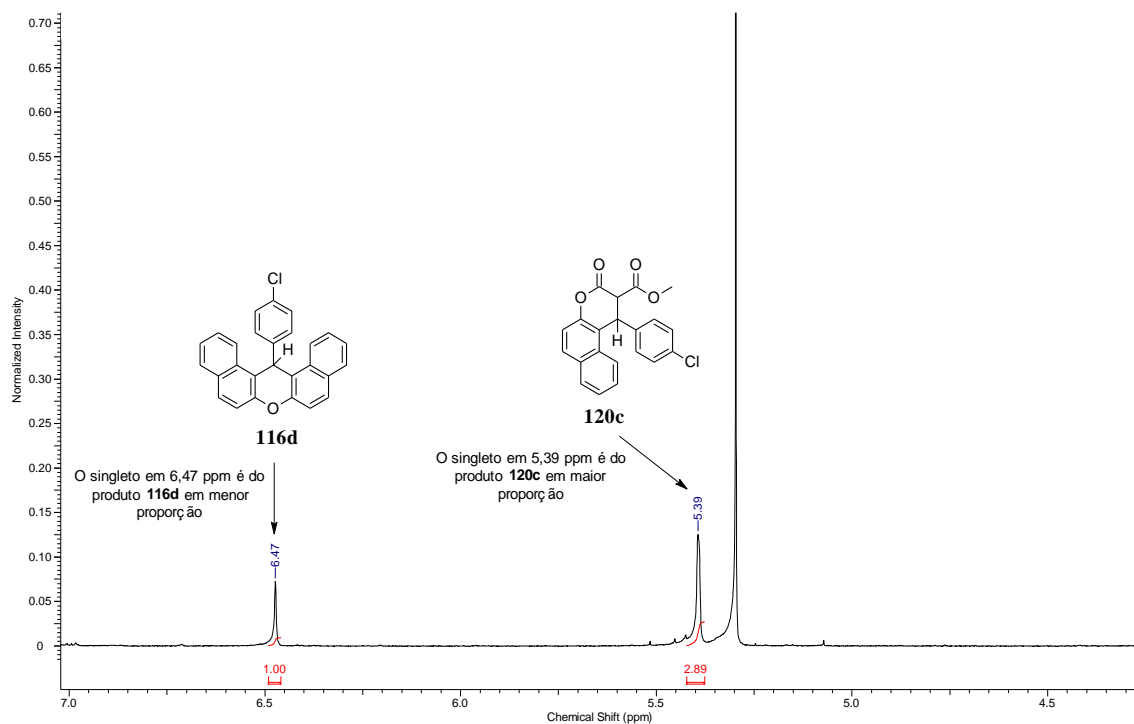


Tabela 17 – Resultados para a RMC entre 2-naftol (**86**), malonato de dimetila (**111**) e aldeídos aromáticos (**26**; **115a**; **67**; **115f,g**; **115i-k**; **115m,n**; **115q-s** e **118**) na presença de NbCl₅^a

Entrada	Aldeído	R ₁	R ₂	R ₃	Tempo (h)	Proporção dos produtos ^b	Rendimento dos produtos ^c (%)
1	26	H	H	H	24	40/60	30:49 (114:120a)
2	115a	F	H	H	24	39/61	29:50 (116a:120b)
3	67	Cl	H	H	24	23/77	17:62 (116d:120c)
4	115f	Br	H	H	24	40/60	31:50 (116g:120d)
5	115g	H	Br	H	24	41/59	34:51 (116h:120e)
6	115i	OCH ₃	H	H	36	01/99	01:93 (116j:120f)
7	115j	H	OCH ₃	H	24	48/52	36:41 (116k:120g)
8	115k	H	H	OCH ₃	36	11/89	08:67 (116l:120h)
9	115m	H	NO ₂	H	24	46/54	38:48 (116n:120i)
10	115n	CH ₃	H	H	36	19/81	16:72 (116o:120j)
11	115q	(CH ₃) ₃ C	H	H	36	16/84	13:74 (116r:120k)
12	115r	C ₆ H ₅	H	H	36	22/78	16:61 (116s:120l)
13	115s	SCH ₃	H	H	36	02/98	02:79 (116t:120m)
14	118	OH	OCH ₃	H	36	01/99	01:90 (119:120n)

^aCondições reacionais: 2-naftol (**86**) (2,0 mmol), malonato de dimetila (**111**) (2,1 mmol), aldeídos aromáticos (**26**; **115a**; **67**; **115f,g**; **115i-k**; **115m,n**; **115q-s** e **118**) (2,1 mmol) e NbCl₅ (1,0 eq.) em 10 mL de CH₂Cl₂, à temperatura ambiente, sob atmosfera de N₂.

^bA proporção dos produtos formados foi obtida através da análise do espectro de RMN-¹H das amostras brutas.

^cRendimento dos produtos isolados.

Os resultados expostos na Tabela 17 mostram que os derivados de 4-aril-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarina (**120a-n**) foram os produtos obtidos em maior proporção nessas RMCs do que os derivados de 14-aril-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno (**114**; **116a**; **116d**; **116g,h**; **116j-l**; **116n,o**; **116r-t** e **119**). Além disso, observa-se que a proporção desses produtos é dependente do derivado de benzaldeído utilizado, sendo que as maiores proporções de 4-aril-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas foram obtidas quando o derivado de benzaldeído apresenta em sua estrutura um substituinte na posição *para*.

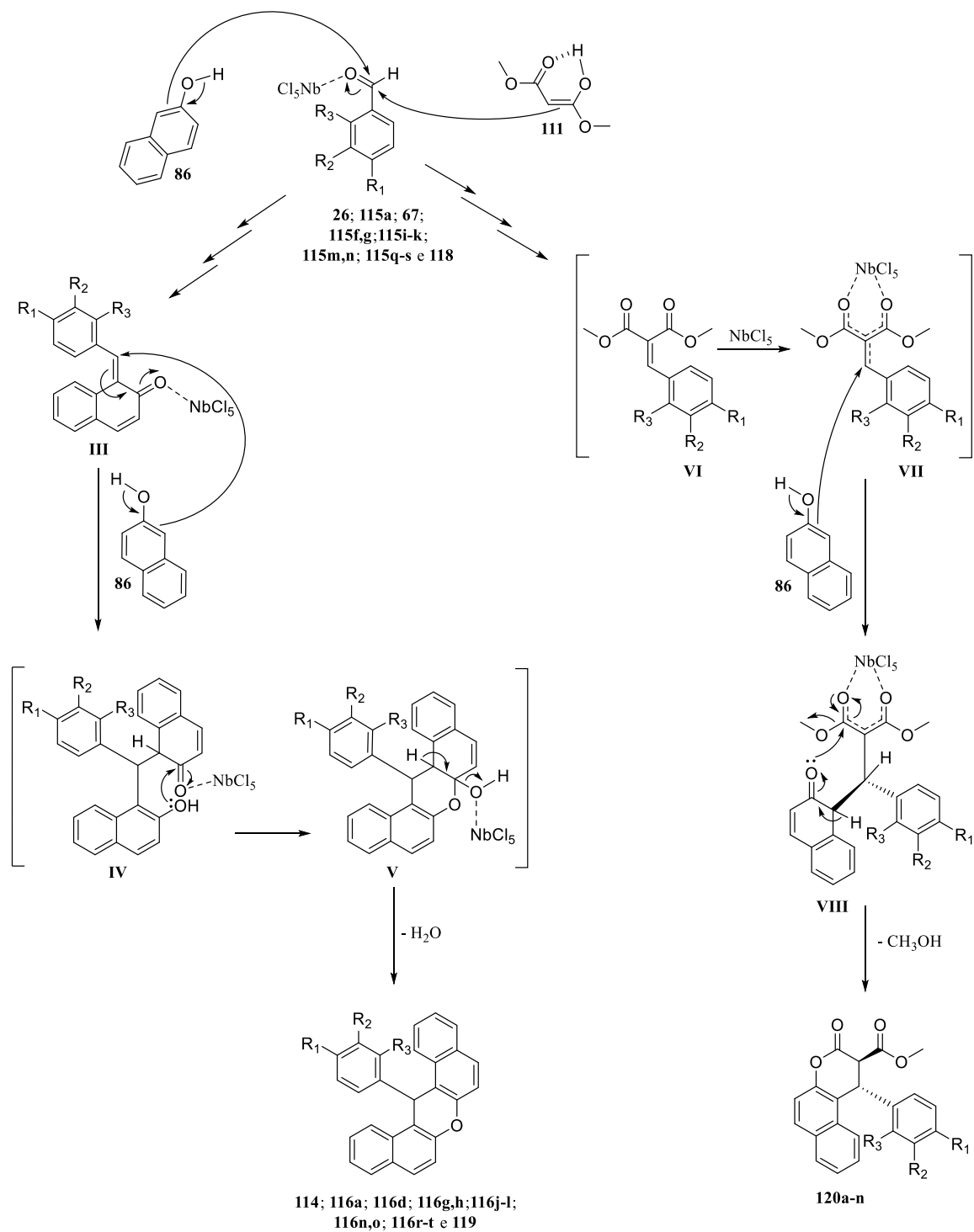
Uma proposta de mecanismo para a RMC entre 2-naftol (**86**), malonato de dimetila (**111**) e aldeídos aromáticos (**26**; **115a**; **67**; **115f,g**; **115i-k**; **115m,n**; **115q-s** e **118**) na presença de NbCl₅ é apresentada no Esquema 31. Nesse mecanismo, inicialmente os aldeídos aromáticos são ativados pelo NbCl₅ e, assim, podem reagir com uma molécula do composto

86 ou **111**, formando os intermediários-chave **III** (*orto*-quinona metídio) e **VI** (éster benzilidênico) *in situ*, respectivamente.

Conforme já apresentado no Esquema 29, o intermediário **III** é ativado por NbCl₅ e, então, sofre uma adição de Michael de outra molécula do composto **86**, formando o intermediário **IV**. Em seguida, o intermediário **IV** é convertido no **V** através de uma reação de fechamento de anel de **IV** promovida por NbCl₅. E, finalmente, após a eliminação de uma molécula de água do intermediário **V**, os dibenzoxantenos (**114**; **116a**; **116d**; **116g,h**; **116j-l**; **116n,o**; **116r-t** e **119**) são formados. Já o intermediário **VI**, formado por meio de uma reação de condensação de Knoevenagel, é ativado por NbCl₅, gerando o intermediário **VII**. A seguir, o intermediário **VII** reage com uma molécula do composto **86** através de uma reação de hidroarilação, produzindo o intermediário **VIII**. Por fim, após uma reação de lactonização intramolecular com eliminação de uma molécula de metanol do intermediário **VIII**, as 3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas (**120a-n**) são formadas.

Uma possível explicação para os resultados apresentados na Tabela 17 pode então ser obtida através da análise do Esquema 31. Assim, acreditamos que as 4-*aril*-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas (**120a-n**) foram os produtos obtidos em maior proporção nessas RMCs do que os derivados de 14-*aril*-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno (**114**; **116a**; **116d**; **116g,h**; **116j-l**; **116n,o**; **116r-t** e **119**) devido o intermediário **VI** ser formado mais rapidamente no meio reacional do que o intermediário **III**. Além disso, o motivo da obtenção das maiores proporções de 3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas nas reações que foram utilizadas aldeídos aromáticos *para*-substituídos é que o grupo carbonila desses compostos é mais acessível do que a dos derivados *orto* e *meta*-substituídos, favorecendo ainda mais a formação do intermediário **VI**.

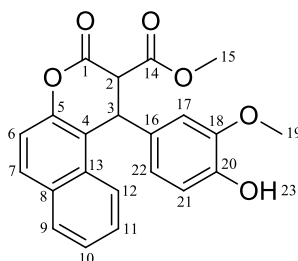
Esquema 31 – Proposta de mecanismo para a RMC entre 2-naftol (**86**), malonato de dimetila (**111**) e aldeídos aromáticos (**26**; **115a**; **67**; **115f,g**; **115i-k**; **115m,n**; **115q-s** e **118**) promovida por NbCl_5



3.2.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS DERIVADOS DE 4-ARIL-3,4-DI-HIDRO-BENZO[f]CUMARINA

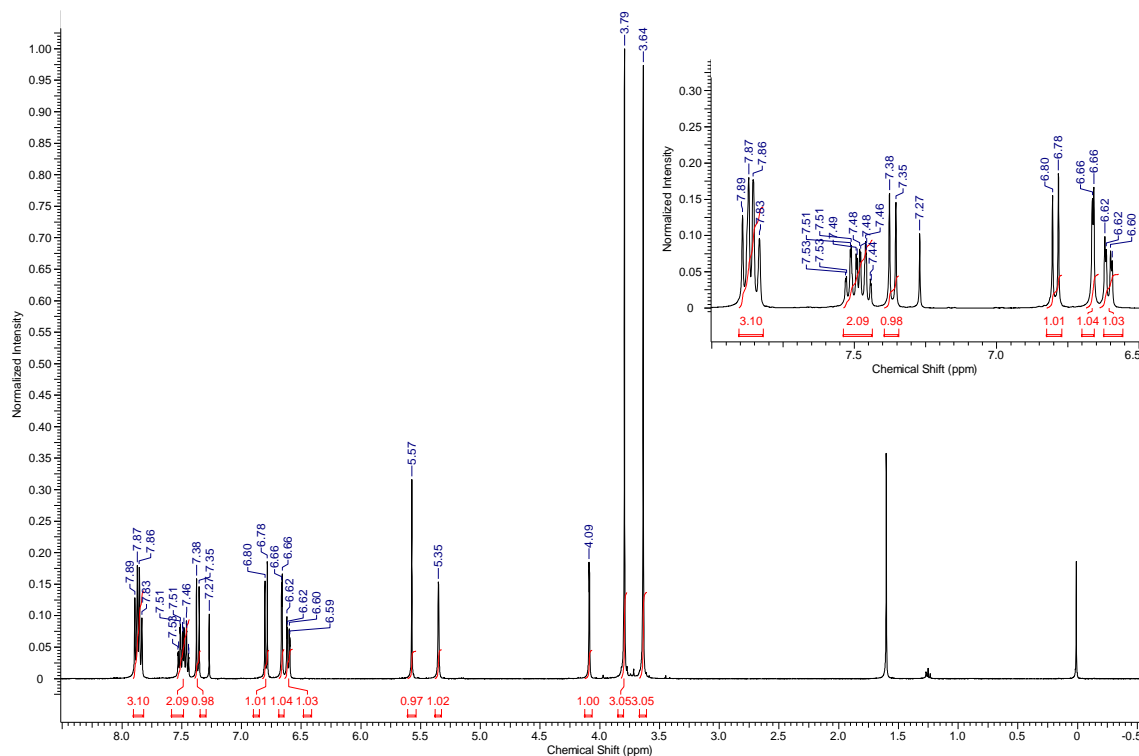
Na Figura 26, é mostrada a estrutura do composto **120n** numerada. Essa numeração dos átomos não segue nenhuma norma ou recomendação oficial, apenas foi adotada para facilitar a identificação dos átomos de hidrogênio e de carbono nos espectros de RMN que apresentaremos nesta seção.

Figura 26 – Numeração dos átomos do composto **120n**



A seguir, serão apresentados espectros de RMN em 1D (^1H , ^{13}C , ^{13}C -DEPT-135 e ^1H , ^1H -NOE-*Diff*) e 2D (^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HSQC e ^1H , ^{13}C -HMBC), e, também, o espectro de IV e de EMAR para o composto **120n** (Figuras 27-36). Vale ressaltar que as mesmas características observadas nesses espectros se aplicam para os demais compostos sintetizados (**120a-m**) devido a grande semelhança estrutural apresentada pelos derivados 3,4-di-hidro-benzo[f]cumarínicos.

O espectro de RMN- ^1H do composto **120n** é mostrado na Figura 27, a seguir.

Figura 27 – Espectro de RMN-¹H do composto **120n** (CDCl₃, 400 MHz, TMS)

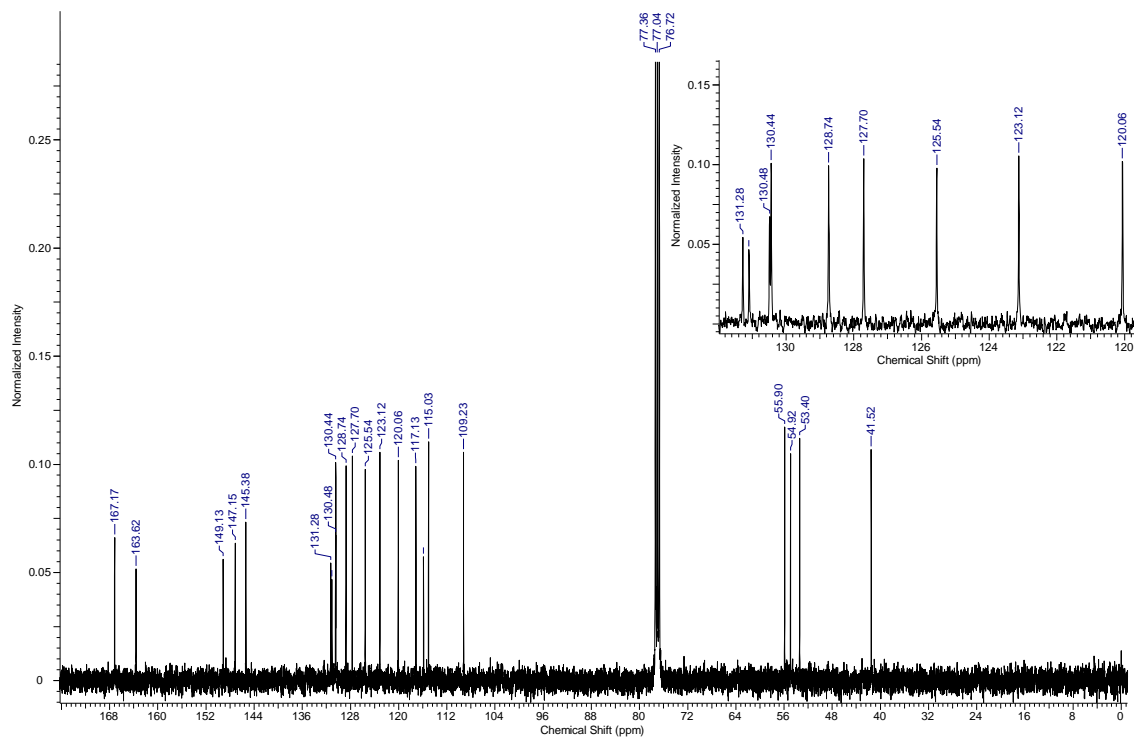
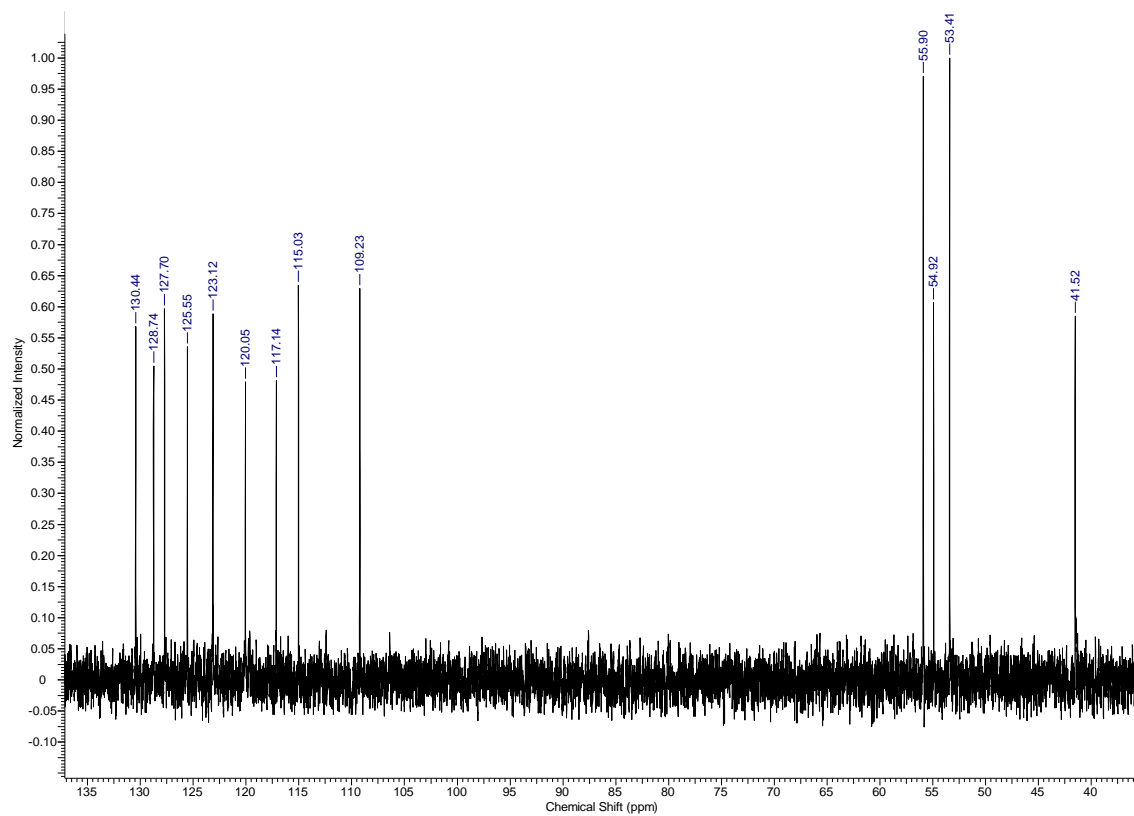
A análise do espectro de RMN-¹H do composto **120n** (Figura 27) mostrou a presença de um multipletto entre δ 7,90 – 7,82, integrando para três hidrogênios, correspondendo aos hidrogênios aromáticos H-7, H-9 e H-12. Entre δ 7,54 – 7,44 tem-se a presença de outro multipletto, integrando para dois hidrogênios, referente aos hidrogênios H-10 e H-11. Em seguida, observa-se a presença de três dubletos integrando para um hidrogênio. O dubletto em δ 7,37 ($J_1 = 8,8$ Hz) corresponde ao H-6, o dubletto em δ 6,79 ($J_1 = 8,2$ Hz) ao H-21 e o dubletto em δ 6,66 ($J_1 = 2,0$ Hz) ao H-17. Em δ 6,61 ($J_1 = 8,2$ Hz e $J_2 = 2,0$ Hz) tem-se a presença de um duplo dubletto, integrando para um hidrogênio, o qual corresponde ao H-22. A seguir, nota-se a presença de um singletto, um singletto largo e um dubletto, todos integrando para um hidrogênio. O singletto em δ 5,57 corresponde ao hidrogênio da hidroxila (H-23), o singletto largo em δ 5,35 ao H-3 e o dubletto em δ 4,09 ($J_1 = 1,5$ Hz) ao H-2. Por fim, observa-se a presença de dois singletos integrando para três hidrogênios. O singletto em δ 3,79 se refere aos hidrogênios H-19 e o singletto em δ 3,64 aos hidrogênios H-15.

Na Tabela 18, são apresentados os dados espectroscópicos de RMN-¹H do composto **120n**. Vale destacar que as correlações observadas nos espectros de COSY e HSQC, que serão apresentados nas Figuras 30 e 31, respectivamente, auxiliaram na atribuição dos átomos de hidrogênio da molécula.

Tabela 18 – Dados espectroscópicos de RMN-¹H do composto **120n** (CDCl₃)

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	<i>J</i> (Hz)
7,90 – 7,82	H-7, H-9 e H-12	m	
7,54 – 7,44	H-10 e H-11	m	
7,37	H-6	d	$J_1 = 8,8$
6,79	H-21	d	$J_1 = 8,2$
6,66	H-17	d	$J_1 = 2,0$
6,61	H-22	dd	$J_1 = 8,2$ e $J_2 = 2,0$
5,57	H-23	s	
5,35	H-3	sl	
4,09	H-2	d	$J_1 = 1,5$
3,79	H-19	s	
3,64	H-15	s	

Os espectros de RMN-¹³C (¹H} e DEPT-135) do composto **120n** são mostrados nas Figuras 28 e 29, a seguir.

Figura 28 – Espectro de RMN-¹³C {¹H} do composto **120n** (CDCl₃, 100 MHz)**Figura 29** – Espectro de RMN-¹³C (DEPT-135) do composto **120n** (CDCl₃, 100 MHz)

Os espectros de RMN-¹³C (¹H) e DEPT-135) do composto **120n** (Figuras 28 e 29) revelaram a presença de vinte e dois sinais, dos quais nove são de carbonos quaternários, sendo dois deles referentes aos carbonos carbonílicos (C-14; C-1), três de carbonos vizinhos a átomos de oxigênio (C-5; C-18; C-20) e quatro de carbonos aromáticos não oxigenados (C-13; C-8; C-4; C-16). Os treze sinais restantes correspondem a nove carbonos sp² (C-7; C-9; C-10; C-11; C-12; C-22; C-6; C-21; C-17) e quatro carbonos sp³ (C-19; C-2; C-15; C-3). Os dados espectroscópicos de RMN-¹³C {¹H} e de DEPT-135 do composto **120n** estão resumidos nas Tabelas 19 e 20, respectivamente.

Tabela 19 – Dados espectroscópicos de RMN-¹³C {¹H} do composto **120n** (CDCl₃)

δ (ppm)	Atribuição
167,2	C-14 (C=O)
163,6	C-1 (C=O)
149,1	C-5 (CO)
147,1	C-18 (CO)
145,4	C-20 (CO)
131,3	C-13 (C)
131,1	C-8 (C)
130,5	C-4 (C)
130,4	C-7 (CH)
128,7	C-9 (CH)
127,7	C-11 (CH)
125,5	C-10 (CH)
123,1	C-12 (CH)
120,0	C-22 (CH)
117,1	C-6 (CH)
115,9	C-16 (C)
115,0	C-21 (CH)
109,2	C-17 (CH)
55,9	C-19 (OCH ₃)
54,9	C-2 (CH)
53,4	C-15 (OCH ₃)
41,5	C-3 (CH)

Tabela 20 – Dados espectroscópicos de RMN-¹³C (DEPT-135) do composto **120n** (CDCl₃)

δ (ppm)	Atribuição
130,4	C-7 (CH)
128,7	C-9 (CH)
127,7	C-11 (CH)
125,5	C-10 (CH)
123,1	C-12 (CH)
120,0	C-22 (CH)
117,1	C-6 (CH)
115,0	C-21 (CH)
109,2	C-17 (CH)
55,9	C-19 (OCH ₃)
54,9	C-2 (CH)
53,4	C-15 (OCH ₃)
41,5	C-3 (CH)

Vale destacar que as correlações observadas nos espectros de HSQC e HMBC, que serão apresentados nas Figuras 31 e 32, respectivamente, auxiliaram na atribuição dos átomos de carbono da molécula.

Nas figuras 30, 31 e 32, a seguir, são apresentados os espectros de RMN em 2D (¹H,¹H-COSY, ¹H,¹³C-HSQC e ¹H,¹³C-HMBC) do composto **120n**, sendo que as correlações ¹H/¹H e ¹H/¹³C observadas nesses experimentos estão mostradas na Tabela 21.

Figura 30 – Espectro de RMN ^1H , ^1H -COSY do composto **120n** (CDCl_3)

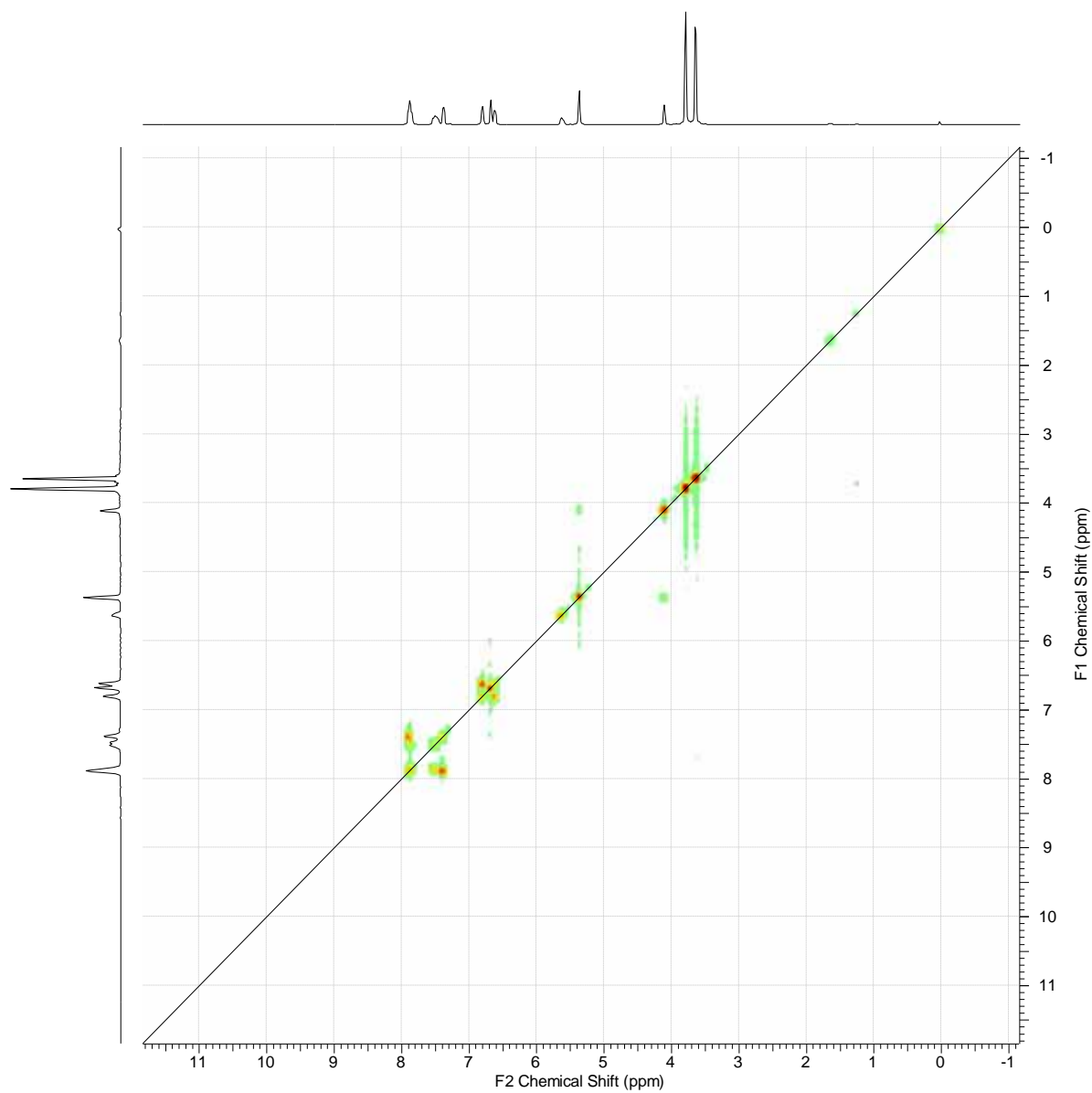


Figura 31 – Espectro de RMN ^1H , ^{13}C -HSQC do composto **120n** (CDCl_3)

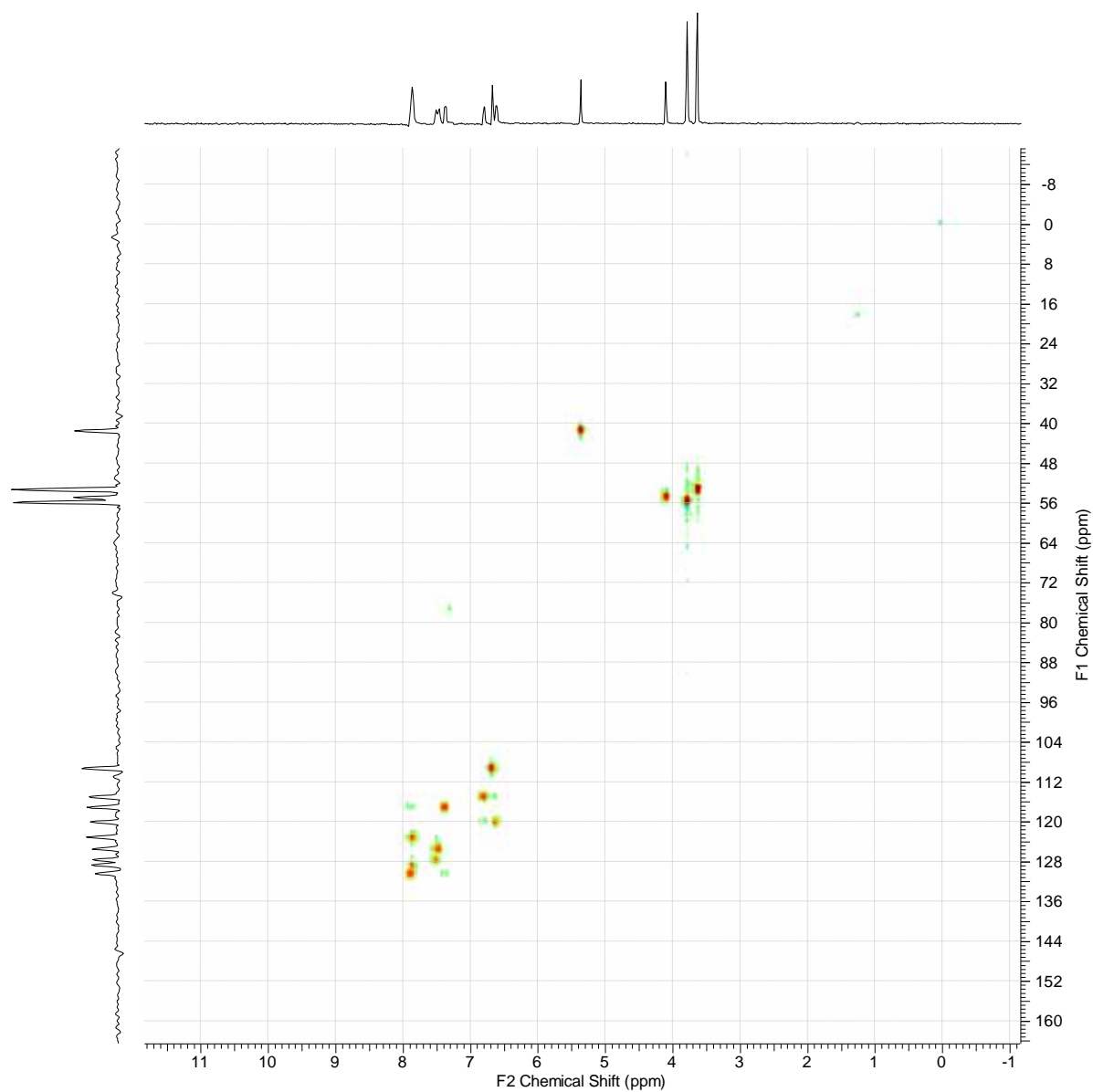


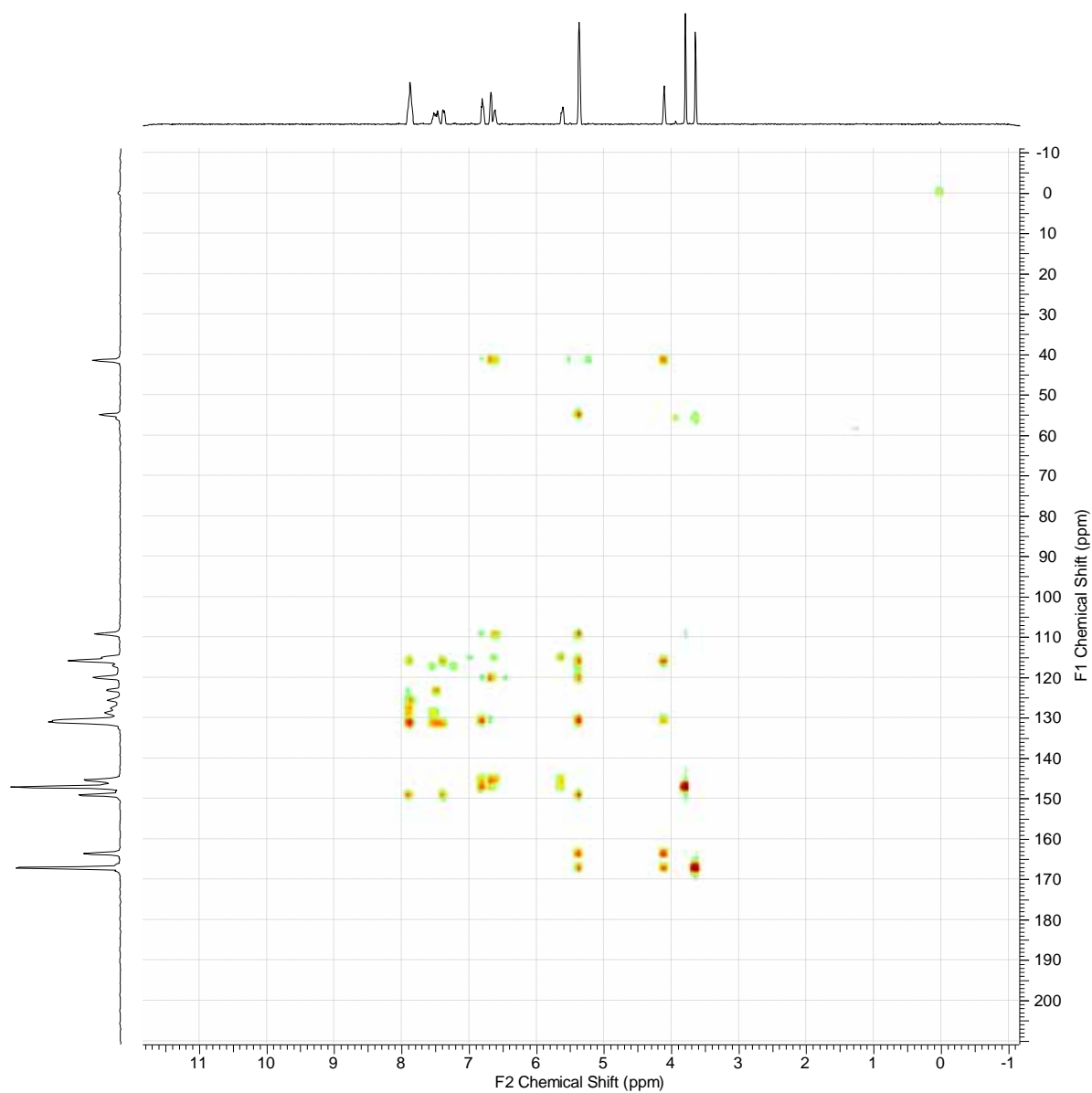
Figura 32 – Espectro de RMN ^1H , ^{13}C -HMBC do composto **120n** (CDCl_3)

Tabela 21 – Correlações $^1\text{H}/^1\text{H}$ e $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ do composto **120n** (CDCl_3)

C	H	COSY	HSQC	HMBC
1	-	-	-	H-2 e H-3
2	2	H-3	H-2	H-3
3	3	H-2	H-3	H-2, H-17 e H-22
4	-	-	-	H-3 e H-21
5	-	-	-	H-3, H-6 e H-7
6	6	H-7	H-6	H-11
7	7	H-6	H-7	H-2 e H-17
8	-	-	-	H-6, H-7, H-9 e H-10
9	9	H-10	H-9	H-7, H-9 e H-11
10	10	H-9 e H-11	H-10	H-9 e H-12
11	11	H-10 e H-12	H-11	H-9
12	12	H-11	H-12	H-10
13	-	-	-	H-6 e H-10
14	-	-	-	H-2, H-3 e H-15
15	15	-	H-15	-
16	-	-	-	H-2, H-3, H-6 e H-7
17	17	H-22	H-17	H-3 e H-22
18	-	-	-	H-17, H-19, H-21 e H-23
19	19	-	H-19	-
20	-	-	-	H-17, H-21, H-22 e H-23
21	21	H-22	H-21	H-22 e H-23
22	22	H-17 e H-21	H-22	H-3 e H-17
-	23	-	-	-

Na Figura 33, a seguir, são mostrados espectros de RMN de NOE-*Diff* do composto **120n** com irradiação dos hidrogênios H-3 (b) e H-2 (c), e dos grupos metoxila H-19 (d) e H-15 (e). Em (a) é mostrado o espectro de RMN- ^1H do composto **120n** como referência. Os resultados obtidos a partir da análise desses espectros estão apresentados na Tabela 22.

Figura 33 – Espectros de NOE-Diff do composto **120n** (CDCl₃, 500 MHz, TMS): a) Espectro de RMN-¹H como referência; b) irradiação em H-3 (5,35 ppm); c) irradiação em H-2 (4,09 ppm); d) irradiação em H-19 (3,79 ppm); e) irradiação em H-15 (3,64 ppm)

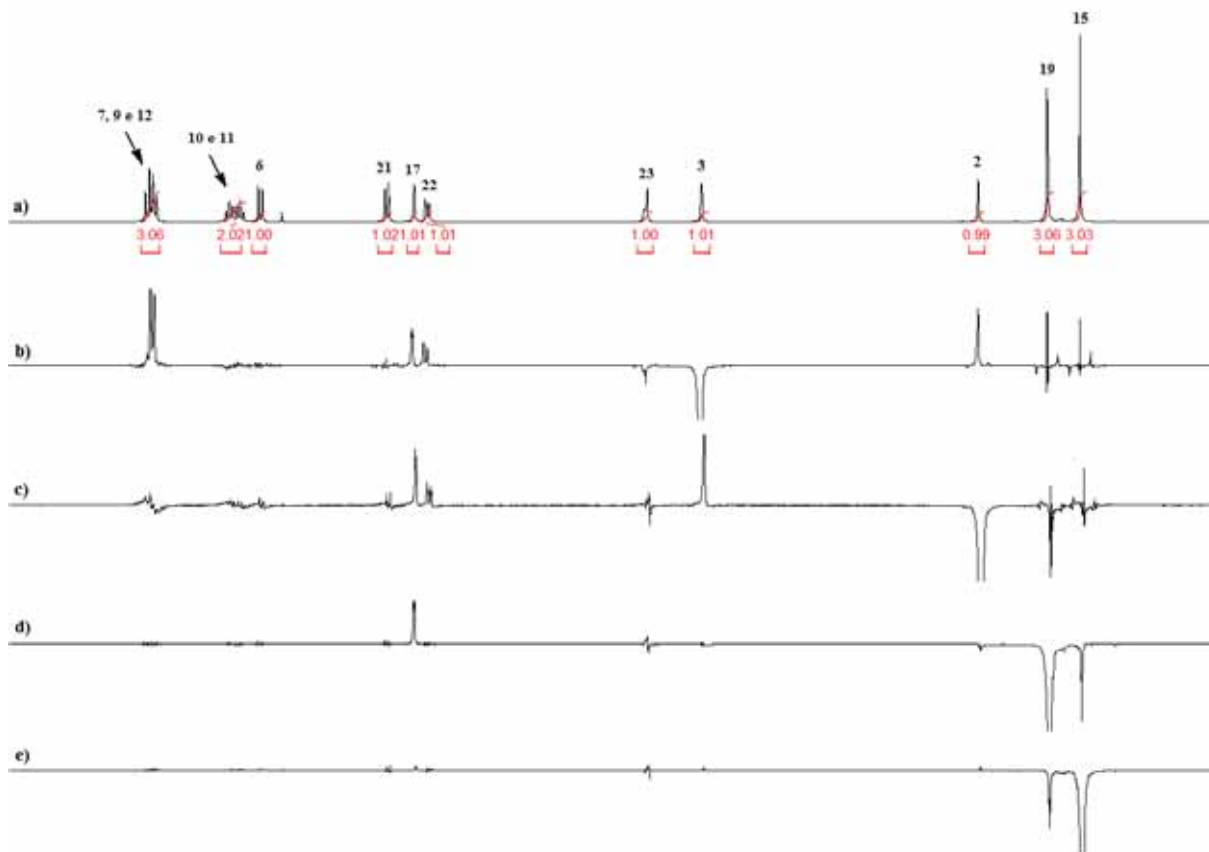
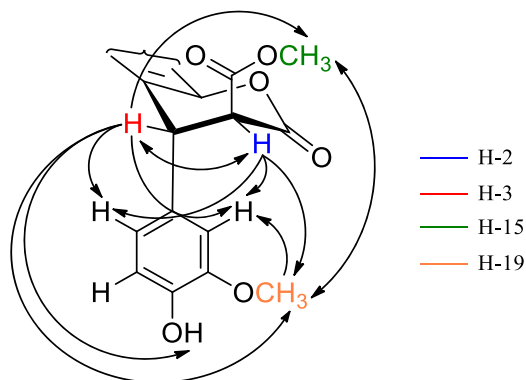


Tabela 22 – Dados espectroscópicos de RMN de NOE-Diff do composto **120n** (CDCl₃)

δ (ppm) Irradiado	Atribuição	Efeito NOE Observado (%)
5,35	H-3 (H)	H-12 (15,8%); H-17 (4,4%); H-22 (4,0%); H-23 (1,3%); H-2 (6,8%); H-19 (1,1%) e H-15 (0,7%)
4,09	H-2 (H)	H-17 (2,8%); H-22 (1,5%); H-3 (5,1%) e H-19 (0,8%)
3,79	H-19 (OCH ₃)	H-17 (3,4%) e H-15 (4,0%)
3,64	H-15 (OCH ₃)	H-19 (3,7%)

A partir do efeito NOE observado (Figura 33 e Tabela 22) foi possível determinar quais grupos de prótons estão próximos entre si. Além disso, esses resultados nos auxiliaram na representação da conformação cadeira de parte da estrutura do composto **120n** (Figura 34).

Figura 34 – Correlações NOE observadas para o composto **120n**



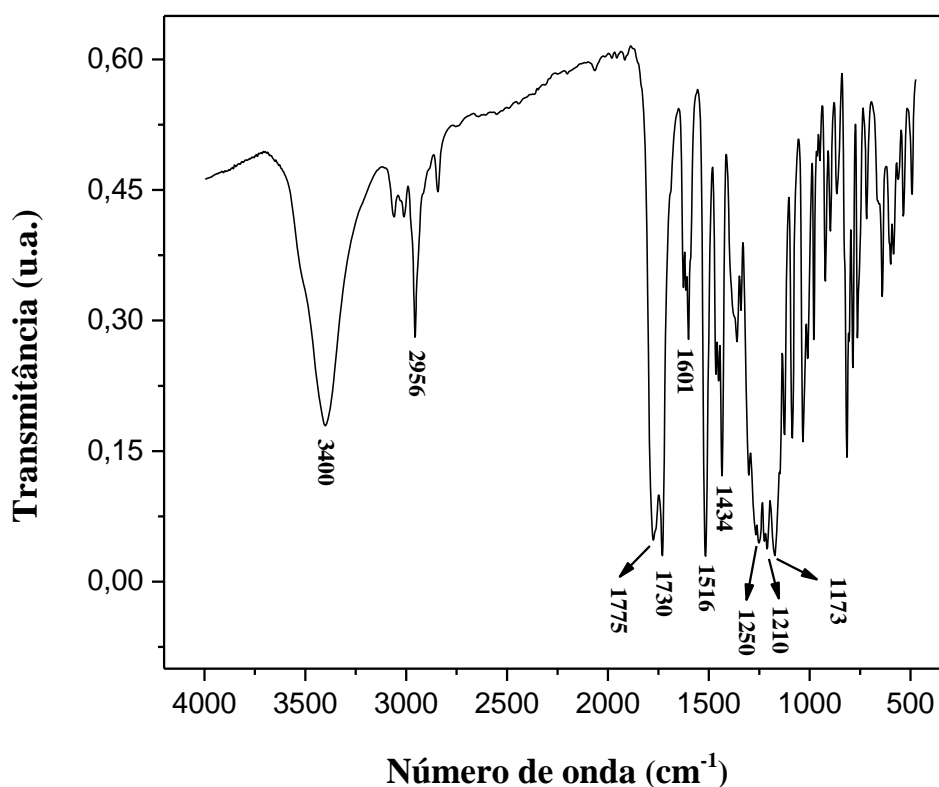
É bem conhecido o fato de que moléculas com n centros de quiralidade (carbono assimétrico) possuem 2^n estereoisômeros (McMURRY, 2010, p. 285). Assim, como o composto **120n** possui dois carbonos assimétricos é possível à existência de $2^2 = 4$ estereoisômeros (dois pares de enantiômeros). Entretanto, o espectro de RMN- ^1H do composto mostrou a formação de apenas um único produto (um par de enantiômero), que de acordo com as análises de NOE-*Diff* acreditamos se tratar do isômero que possui os hidrogênios H-2 e H-3 em conformação *trans pseudo-diequatorial*.

Duan, Jana e Tunge (2009) obtiveram 4-aryl-3,4-di-hidro-cumarinas através da hidroarilação de ésteres benzilidênicos catalisada por TiCl_4 , conforme já apresentado no Esquema 24, na qual o produto majoritário foi o isômero *trans* (proporção *cis:trans* é em torno de 1:20). Ainda, com o auxílio de simulações de mecânica molecular os pesquisadores observaram que o produto *trans* é mais estável cerca de 10 kcal/mol e que deveria adotar uma conformação meia-cadeira, fatos que foram confirmados por cristalografia de raios-X. Além disso, vale destacar que o valor de J para o hidrogênio H-2 ($J = 1,5$ Hz) obtido para o composto **120n** e, também, para as outras 3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas (**120a-m**), é o mesmo que o encontrado para as di-hidro-cumarinas que foram sintetizadas por estes pesquisadores.

Portanto, os resultados obtidos nesse trabalho, e, também, no trabalho de Duan e colaboradores (2009), nos leva a acreditar que as RMCs utilizando o NbCl_5 produz uma mistura racêmica do isômero *trans*.

Na Figura 35, a seguir, é apresentado o espectro de IV em KBr do composto **120n**.

Figura 35 – Espectro de IV em KBr do composto **120n**

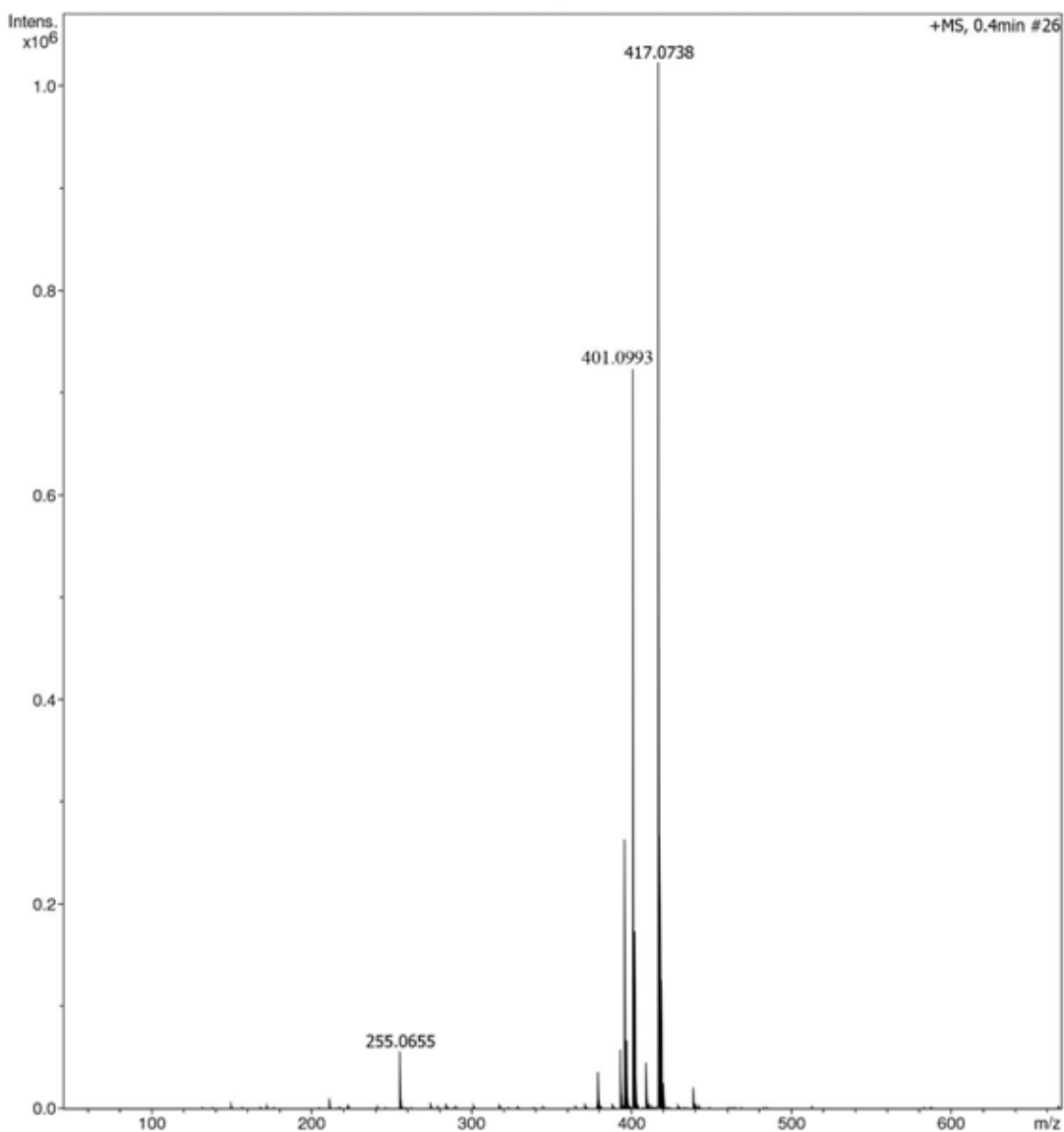


O espectro de absorção na região do infravermelho do composto **120n** (Figura 35) indicou a presença de um grupo hidroxila devido à banda em 3400 cm^{-1} proveniente do estiramento da ligação O-H. Na região de 2956 cm^{-1} são observadas bandas provenientes dos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H dos grupos metílicos e metínicos. As duas bandas de absorção em 1775 e 1730 cm^{-1} são provenientes do estiramento da ligação C=O da carbonila do éster ligado ao anel lactônico e da carbonila da lactona, respectivamente, que estão associadas com as bandas intensas entre 1300 e 1100 cm^{-1} referentes à deformação

da ligação C-O. Foram observadas também bandas entre 1600 e 1450 cm^{-1} referentes a estiramentos da ligação C=C, que confirma a presença de anéis aromáticos na estrutura do composto **120n**.

Na Figura 36, a seguir, é apresentado o espectro de EMAR do composto **120n**.

Figura 36 – Espectro de EMAR do composto **120n**



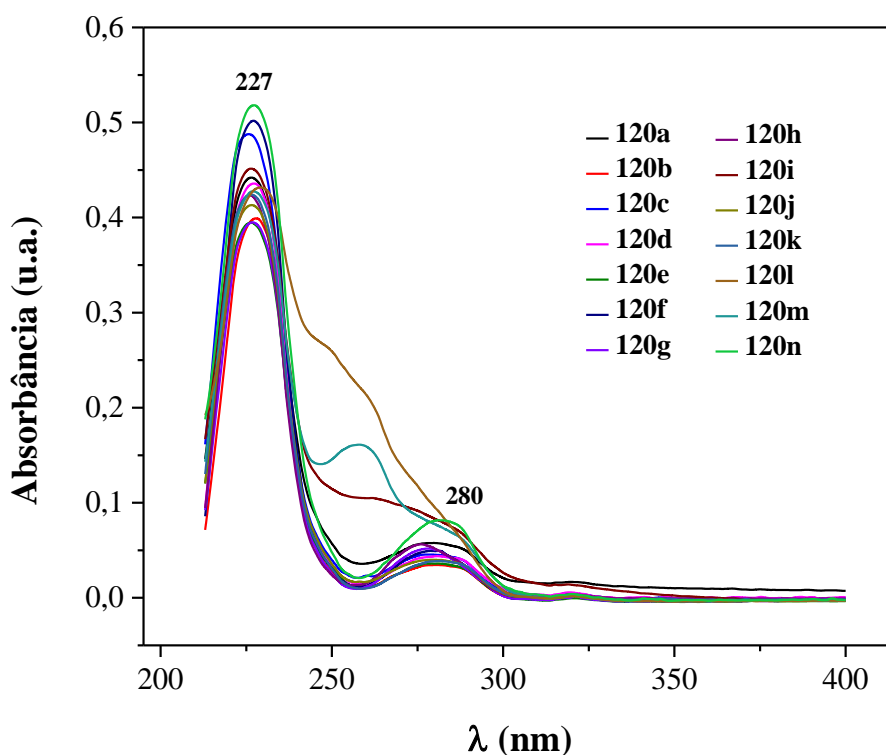
O espectro de EMAR do composto **120n** (Figura 36) mostra dois picos principais, na qual um deles apresenta uma relação m/z de 401,0993 Da e o outro de 417,0738 Da. O pico de

massas com relação m/z de 401,0993 Da é referente ao íon $C_{22}H_{18}NaO_6^+ [M + Na]^+$, que apresenta uma massa teórica de 401,0996 Da. Já o pico de massas com relação m/z de 417,0738 Da refere-se ao íon $C_{22}H_{18}KO_6^+ [M + K]^+$, que apresenta uma massa teórica de 417,0735 Da. Portanto, através do espectro de EMAR confirmou-se a massa molecular do composto **120n**, sendo que os valores de massas teórico e experimental para ambos os íons aduto apresentaram uma diferença de 0,3 mDa ou um erro relativo de 0,7 ppm.

3.2.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS DERIVADOS DE 4-ARIL-3,4-DI-HIDRO-BENZO[f]CUMARINA

Na Figura 37 são apresentadas curvas de absorção no UV-Vis para os derivados de 4-aril-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina (**120a-n**) em solução de etanol ($1,0 \times 10^{-5}$ M).

Figura 37 – Espectro de absorção na região do UV-Vis para os derivados de 4-aril-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina (**120a-n**) em solução de etanol ($1,0 \times 10^{-5}$ M)



De acordo com as curvas de UV-Vis mostradas na Figura 37, em geral os derivados de 4-aryl-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarina apresentaram duas bandas de absorção bem definidas, uma primeira em torno de 227 nm e uma segunda com intensidade máxima de absorção em torno de 280 nm, sendo as exceções o derivado que possui um grupo nitro (**120i**) na posição R₂, e os derivados que contêm um grupo metiltio (**120m**) e fenila (**120l**), respectivamente, na posição R₁ (Esquema 30). Os derivados **120i** e **120m** apresentaram a segunda banda de absorção mais alargada, já para o derivado **120l** a segunda banda de absorção não fica bem clara. Assim, acreditamos que esse efeito nas curvas de UV-Vis é devido à presença desses substituintes.

Após as análises de absorção no UV-Vis, foram realizadas medidas de fluorescência com excitação em 280 nm para os derivados 3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarínicos (**120a-n**) em solução de etanol ($1,0 \times 10^{-6}$ M), porém, não foi possível detectar a fluorescência para esses compostos nas condições experimentais utilizadas.

4 EXPERIMENTAL

4.1 ANÁLISES REALIZADAS

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- ^1H , 500 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX-500, os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- ^1H , 400 MHz) em um espectrômetro Bruker DRX-400 e os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- ^1H , 300 MHz) em um espectrômetro Bruker DPX-300, no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (USP). Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, sl = singleto largo, d = dubleto, dd = duplo dubleto, ddd = duplo duplo dubleto, td = triplo dubleto, m = multipletto, etc.), a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz) e o número de hidrogênio deduzido da integral relativa.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN- ^{13}C , 125 MHz), os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN- ^{13}C , 100 MHz) e os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN- ^{13}C , 75 MHz) foram obtidos nos mesmos equipamentos (espectrômetros Bruker DRX-500, DRX-400 e DPX-300, respectivamente), utilizando a técnica Espectro de Carbono 13 Desacoplado de Hidrogênio ($^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$). Para essas medidas utilizou-se o CDCl_3 como padrão interno.

Os espectros de RMN em 2D (COSY, HSQC e HMBC) e, também, o de NOE-*Diff* foram adquiridos utilizando o espectrômetro Bruker DRX-500.

Os espectros de IV foram registrados em um espectrômetro Bruker modelo VERTEX 70, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , usando uma unidade ATR Bruker Platinum, no

laboratório de Materiais Avançados do Departamento de Física da Faculdade de Ciências de Bauru (UNESP).

Os espectros de EM foram obtidos em um aparelho PerkinElmer Clarus 680 GC equipado com um espectrômetro de massas Clarus SQ 8T, no laboratório Central da Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu (UNESP). Essas análises foram obtidas por injeção da amostra através de um cromatógrafo gasoso (coluna capilar Elite-5MS de 30 m, 0,25 mm de diâmetro e espessura do filme de 0,25 μm , apolar), utilizando-se energia de ionização de 70 eV. Os íons fragmentados foram descritos como relação entre massa e carga (m/z).

Os espectros de EMAR foram obtidos em um espectrômetro Bruker Daltonics micrOTOF-Q II, com detector ESI-TOF (*electron spray ionization – time of flight*) operando em modo positivo, no laboratório de Espectrometria de Massas da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto (USP).

Os espectros de absorção na região do UV-Vis apresentados no texto foram obtidos em um equipamento da Molecular Devices (modelo SpectraMax M2) utilizando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico à temperatura ambiente, no laboratório de Bioquímica da Faculdade de Ciências de Bauru (UNESP).

As curvas de emissão de fluorescência foram obtidas utilizando-se um espectrofotômetro de microplaca da Biotek (modelo Synergy H1), no laboratório de Bioquímica da Faculdade de Ciências de Bauru (UNESP).

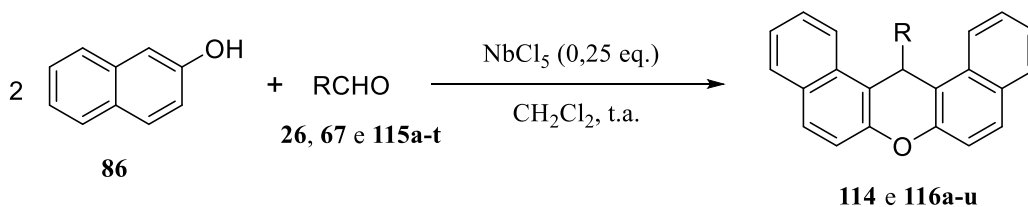
O ponto de fusão dos compostos foi determinado através da análise das curvas DSC ou em um aparelho digital para ponto de fusão, marca Microquímica, modelo MQAPF-302. As curvas DSC foram registradas em um PerkinElmer DSC 8500 com compensação de potência no laboratório Central da Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu (UNESP). Essas

medidas foram realizadas em atmosfera de N₂, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, no intervalo de 50 a 400°C, utilizando uma panela de alumínio com tampa não hermética.

As análises por cromatografia em camada delgada foram feitas em placas de sílica gel 60 da Aldrich®, que foram visualizadas utilizando como revelador uma solução aquosa de ácido fosfomolibdico/sulfato de cério (IV) e amônio/ácido sulfúrico ou vapor de I₂ sólido. As purificações por cromatografia em coluna foram realizadas com sílica gel 60 (70-230 mesh) da Aldrich®.

Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) e utilizados sem purificação adicional, porém, os solventes foram convenientemente purificados conforme métodos usuais (ARMAREGO; CHAI, 2009).

4.2 PROCEDIMENTO GERAL DAS REAÇÕES *ONE-POT* PARA A OBTENÇÃO DOS 14-ARIL-14*H*-DIBENZO[*a,j*]XANTENOS



Procedimento: Em um balão de duas bocas de 25,0 mL, sob atmosfera de N₂, adicionou-se 0,0675 g de NbCl₅ (0,25 mmol) e 1,0 mL de CH₂Cl₂ anidro. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo 2-naftol (**86**) (1,0 mmol) e os correspondentes aldeídos aromáticos (**26**, **67** e **115a-t**) (0,5 mmol) em 4,0 mL de CH₂Cl₂ anidro. Após a adição, a mistura reacional foi mantida sob agitação por 24 ou 48 horas (Tabela 10), à temperatura ambiente. As reações foram cessadas pela adição de 5,0 mL de água destilada e extraídas com diclorometano (CH₂Cl₂) (3 x 10 mL), as fases foram separadas, a fase orgânica lavada com soluções

saturadas de NaHCO₃ (3 x 10,0 mL) e NaCl (2 x 10,0 mL), seca com MgSO₄ anidro, filtrada e o solvente rotaevaporado. Os produtos formados (**114** e **116a-u**) foram purificados por recristalização em etanol e caracterizados por métodos espectroscópicos (RMN-¹H, RMN-¹³C e IV) e espectrométrico (CG/EM).

4.2.1 DADOS ESPECTROSCÓPICOS E ESPECTROMÉTRICOS DOS DERIVADOS DE 14-ARIL-14H-DIBENZO[*a,j*]XANTENO

14-Fenil-14H-dibenzo[*a,j*]xanteno (114): Sólido branco, p.f. 190°C. **RMN-¹H** (500 MHz, CDCl₃): δ = 8,40 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 7,83 (d, 2H, J = 8,0 Hz); 7,80 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,58 (t, 2H, $J_1=J_2$ = 7,5 Hz); 7,53 (d, 2H, J = 7,5 Hz); 7,49 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,42 (t, 2H, $J_1=J_2$ = 7,5 Hz); 7,15 (t, 2H, $J_1=J_2$ = 7,5 Hz); 7,0 (t, 1H, $J_1=J_2$ = 7,5 Hz); 6,50 (s, 1H) ppm. **RMN-¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 148,7; 144,9; 131,4; 131,0; 128,8; 128,7; 128,4; 128,2; 126,7; 126,3; 124,2; 122,6; 118,0; 117,3; 38,0 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3074; 3020; 1591; 1403; 1253; 964; 827; 803; 744; 701; 609; 509 cm⁻¹. **CG-EM (IE):** m/z = 358 [M]⁺; 282; 281; 252; 250; 179.

14-(4-Fluorofenil)-14H-dibenzo[*a,j*]xanteno (116a): Sólido branco, p.f. 247°C. **RMN-¹H** (500 MHz, CDCl₃): δ = 8,35 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 7,85 (d, 2H, J = 8,0 Hz); 7,81 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,63 – 7,57 (m, 2H); 7,54 – 7,40 (m, 6H); 6,83 (t, 2H, $J_1=J_2$ = 8,7 Hz); 6,49 (s, 1H) ppm. **RMN-¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 161,2 ($J_{C,F}$ = 244,7 Hz); 148,7; 140,8; 131,3; 131,1; 129,7; 129,6; 129,0; 128,9; 126,9; 124,4; 122,5; 118,1; 117,1; 115,4; 115,3; 37,2 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3068; 3034; 1591; 1500; 1235; 1211; 958; 812; 742; 607; 521; 486 cm⁻¹. **CG-EM (IE):** m/z = 376 [M]⁺; 282; 281; 252; 250; 178.

14-(3-Fluorofenil)-14H-dibenzo[*a,j*]xanteno (116b): Sólido branco, p.f. 222°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,35 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 7,86 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 7,82 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,65 – 7,58 (m, 2H); 7,50 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,44 (t, 2H, $J_1=J_2$ = 7,5 Hz); 7,36 (d, 1H, J = 7,8 Hz); 7,20 – 7,09 (m, 2H); 6,70 (td, 1H, J_1 = 8,3 Hz e J_2 = 2,5 Hz); 6,51 (s, 1H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ = 162,9 ($J_{C,F}$ = 245,9 Hz); 148,8; 147,4; 147,3; 131,3; 131,0; 129,8; 129,7; 129,1; 128,9; 126,9; 124,4; 123,8; 122,4; 118,1; 116,7; 115,4; 115,2; 113,6;

113,4; 37,7 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3052; 1590; 1514; 1402; 1242; 966; 808; 777; 742; 696; 622; 507 cm^{-1} . **CG-EM (IE)**: m/z = 376 $[\text{M}]^+$; 282; 281; 252; 250; 178.

14-(2-Fluorofenil)-14H-dibenzo[a,j]xanteno (116c): Sólido branco, p.f. 233°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,43 (d, 2H, J = 8,3 Hz); 7,88 – 7,79 (m, 4H); 7,62 (ddd, 2H, J_1 = 8,3 Hz; J_2 = 6,8 Hz e J_3 = 1,3 Hz); 7,49 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,47–7,40 (m, 2H); 7,23 (td, 1H, J_1 = 7,8 Hz e J_2 = 1,8 Hz); 7,07 – 6,94 (m, 2H); 6,86 – 6,79 (m, 2H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl_3): δ = 157,7 ($J_{\text{C,F}}$ = 242,2 Hz); 148,9; 132,5; 132,4; 131,6; 131,1; 131,0; 130,9; 129,0; 128,7; 128,2; 128,1; 127,2; 125,1; 125,0; 124,4; 122,4; 122,3; 118,0; 116,7; 115,2; 115,0; 30,2 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3075; 1591; 1401; 1237; 1085; 959; 816; 806; 744; 609; 500; 467 cm^{-1} . **CG-EM (IE)**: m/z = 376 $[\text{M}]^+$; 282; 281; 252; 250; 178.

14-(4-Clorofenil)-14H-dibenzo[a,j]xanteno (116d): Sólido branco, p.f. 295°C. **RMN-¹H** (500 MHz, CDCl_3): δ = 8,33 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 7,85 (d, 2H, J = 8,0 Hz); 7,81 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,63 – 7,57 (m, 2H); 7,49 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,48 – 7,39 (m, 4H); 7,11 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 6,48 (s, 1H) ppm. **RMN-¹³C** (125 MHz, CDCl_3): δ = 148,7; 143,5; 132,1; 131,3; 131,1; 129,5; 129,1; 129,0; 128,7; 127,0; 124,4; 122,4; 118,1; 116,8; 37,4 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3067; 1591; 1484; 1400; 1237; 1082; 831; 806; 740; 608; 517; 446 cm^{-1} . **CG-EM (IE)**: m/z = 394; 392 $[\text{M}]^+$; 282; 281; 252; 250; 178.

14-(3-Clorofenil)-14H-dibenzo[a,j]xanteno (116e): Sólido branco, p.f. 200°C. **RMN-¹H** (300 MHz, CDCl_3): δ = 8,33 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,89 – 7,79 (m, 4H); 7,61 (ddd, 2H, J_1 = 8,3 Hz; J_2 = 6,9 Hz e J_3 = 1,3 Hz); 7,53 – 7,39 (m, 6H); 7,09 (t, 1H, J_1 = J_2 = 8,0 Hz); 7,01– 6,94 (m, 1H); 6,48 (s, 1H) ppm. **RMN-¹³C** (75 MHz, CDCl_3): δ = 148,8; 146,9; 134,4; 131,2; 131,0; 129,6; 129,1; 128,9; 128,3; 126,9; 126,7; 126,4; 124,3; 122,4; 118,0; 116,6; 37,7 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3066; 2974; 1591; 1514; 1397; 1236; 1046; 959; 879; 811; 745; 509 cm^{-1} . **CG-EM (IE)**: m/z = 394; 392 $[\text{M}]^+$; 282; 281; 252; 250; 178.

14-(2-Clorofenil)-14H-dibenzo[a,j]xanteno (116f): Sólido branco, p.f. 220°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,73 (d, 2H, J = 8,3 Hz); 7,84 – 7,76 (m, 4H); 7,60 (ddd, 2H, J_1 = 8,3 Hz; J_2 = 6,8 Hz e J_3 = 1,3 Hz); 7,47 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,44 – 7,35 (m, 3H); 7,27 – 7,22 (m, 1H); 6,94 – 6,86 (m, 2H); 6,79 (s, 1H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl_3): δ = 149,0; 143,6; 131,8; 131,7; 130,9; 130,1; 129,6; 129,1; 128,6; 127,9; 127,8; 126,9; 124,4; 123,4; 118,1;

118,0; 34,6 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3057; 1591; 1514; 1431; 1238; 1031; 959; 829; 808; 744; 609; 520 cm^{-1} . **CG-EM (IE)**: m/z = 394; 392 $[\text{M}]^+$; 282; 281; 252; 250; 178; 177.

14-(4-Bromofenil)-14H-dibenzo[a,j]xanteno (116g): Sólido branco, p.f. 300°C. **RMN-¹H** (500 MHz, CDCl_3): δ = 8,32 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 7,84 (d, 2H, J = 8,0 Hz); 7,81 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,59 (t, 2H, $J_1=J_2$ = 7,5 Hz); 7,49 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,46 – 7,37 (m, 4H); 7,31 – 7,22 (m, 2H); 6,46 (s, 1H) ppm. **RMN-¹³C** (125 MHz, CDCl_3): δ = 148,7; 144,0; 131,6; 131,3; 131,1; 129,9; 129,2; 129,0; 127,0; 124,4; 122,4; 120,3; 118,0; 116,7; 37,5 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3062; 1590; 1512; 1400; 1237; 1009; 961; 805; 739; 704; 607; 516 cm^{-1} . **CG-EM (IE)**: m/z = 438; 436 $[\text{M}]^+$; 282; 281; 252; 250; 179.

14-(3-Bromofenil)-14H-dibenzo[a,j]xanteno (116h): Sólido branco, p.f. 195°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,33 (d, 2H, J = 8,3 Hz); 7,85 (d, 2H, J = 7,8 Hz); 7,82 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,64 – 7,58 (m, 3H); 7,54 – 7,48 (m, 3H); 7,44 (ddd, 2H, J_1 = 8,1 Hz; J_2 = 7,1 Hz e J_3 = 1,0 Hz); 7,17 – 7,11 (m, 1H); 7,03 (t, 1H, $J_1=J_2$ = 7,8 Hz); 6,47 (s, 1H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl_3): δ = 148,7; 147,1; 131,2; 131,1; 131,0; 129,9; 129,6; 129,2; 128,9; 127,0; 126,9; 124,4; 122,7; 122,4; 118,1; 116,5; 37,7 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3066; 1591; 1514; 1398; 1238; 1064; 960; 810; 746; 690; 615; 510 cm^{-1} . **CG-EM (IE)**: m/z = 438; 436 $[\text{M}]^+$; 282; 281; 252; 250; 179.

14-(2-Bromofenil)-14H-dibenzo[a,j]xanteno (116i): Sólido branco, p.f. 215°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,89 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 7,87 – 7,79 (m, 4H); 7,64 (ddd, 2H, J_1 = 8,3 Hz; J_2 = 6,8 Hz e J_3 = 1,3 Hz); 7,50 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,48 – 7,40 (m, 4H); 7,01 – 6,95 (m, 1H); 6,85 – 6,79 (m, 1H); 6,74 (s, 1H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl_3): δ = 149,0; 145,4; 133,1; 132,1; 131,8; 130,9; 129,1; 128,6; 128,5; 128,1; 126,8; 124,4; 124,1; 120,9; 118,4; 118,1; 37,2 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3055; 1593; 1459; 1404; 1248; 1022; 964; 827; 801; 749; 609; 513 cm^{-1} . **CG-EM (IE)**: m/z = 438; 436 $[\text{M}]^+$; 282; 281; 252; 250; 178; 177; 170.

14-(4-Metoxifenil)-14H-dibenzo[a,j]xanteno (116j): Sólido castanho claro, p.f. 201°C. **RMN-¹H** (300 MHz, CDCl_3): δ = 8,39 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,83 (d, 2H, J = 7,8 Hz); 7,79 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,59 (ddd, 2H, J_1 = 8,4 Hz; J_2 = 6,8 Hz e J_3 = 1,3 Hz); 7,48 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,46 – 7,39 (m, 4H); 6,68 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,46 (s, 1H); 3,62 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (75 MHz, CDCl_3): δ = 157,9; 148,7; 137,4; 131,4; 131,1; 129,1; 128,8; 128,7; 126,7; 124,2; 122,7;

118,0; 117,5; 113,8; 55,0; 37,1 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3058; 2836; 1591; 1506; 1457; 1400; 1176; 1028; 961; 810; 746; 608; 509 cm^{-1} . **CG-EM (IE)**: m/z = 388 $[\text{M}]^+$; 282; 281; 252; 250; 194; 187.

14-(3-Metoxifenil)-14H-dibenzo[a,j]xanteno (116k): Sólido amarelo, p.f. 182°C. **RMN-¹H** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8,41 (d, 2H, J = 8,3 Hz); 7,84 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 7,80 (d, 2H, J = 9,1 Hz); 7,59 (ddd, 2H, J_1 = 8,3 Hz; J_2 = 7,1 Hz e J_3 = 1,3 Hz); 7,49 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,42 (ddd, 2H, J_1 = 7,8 Hz; J_2 = 6,8 Hz e J_3 = 0,8 Hz); 7,17 (d, 1H, J = 7,8 Hz); 7,09 (d, 1H, J = 7,8 Hz); 7,07 – 7,02 (m, 1H); 6,54 (dd, 1H, J_1 = 8,1 Hz e J_2 = 2,5 Hz); 6,48 (s, 1H); 3,64 (s, 3H). **RMN-¹³C** (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 159,6; 148,7; 146,5; 131,4; 131,0; 129,3; 128,9; 128,8; 126,8; 124,2; 122,7; 120,8; 118,0; 117,2; 114,9; 110,9; 55,0; 38,0. **IV** (puro): ν_{\max} = 3062; 2968; 2834; 1603; 1496; 1460; 1433; 1401; 1240; 1043; 814; 745; 504 cm^{-1} . **CG-EM (IE)**: m/z = 388 (M^+), 282, 281, 252, 250, 194.

14-(2-Metoxifenil)-14H-dibenzo[a,j]xanteno (116l): Sólido branco, p.f. 261°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,59 (d, 2H, J = 8,3 Hz); 7,81 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 7,77 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,55 (ddd, 2H, J_1 = 8,3 Hz; J_2 = 6,8 Hz e J_3 = 1,3 Hz); 7,48 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,40 (ddd, 2H, J_1 = 8,1 Hz; J_2 = 6,8 Hz e J_3 = 1,0 Hz); 7,20 (dd, 1H, J_1 = 7,8 Hz e J_2 = 1,8 Hz); 6,97 (ddd, 1H, J_1 = 8,4 Hz; J_2 = 7,2 Hz e J_3 = 1,6 Hz); 6,91 (s, 1H); 6,87 (dd, 1H, J_1 = 8,3 Hz e J_2 = 1,0 Hz); 6,68 – 6,62 (m, 1H); 4,28 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl_3): δ = 153,7; 148,8; 134,5; 132,0; 130,8; 128,4; 127,5; 126,6; 124,2; 123,3; 121,7; 118,5; 188,0; 110,6; 55,7; 30,2 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3054; 2835; 1593; 1489; 1459; 1405; 1241; 1101; 1026; 960; 809; 743; 508 cm^{-1} . **CG-EM (IE)**: m/z = 388 $[\text{M}]^+$; 282; 281; 252; 250; 178; 177.

14-(4-Nitrofenil)-14H-dibenzo[a,j]xanteno (116m): Sólido amarelo, p.f. 329°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,29 (d, 2H, J = 8,3 Hz); 8,0 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,90 – 7,83 (m, 4H); 7,69 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,61 (ddd, 2H, J_1 = 8,3 Hz; J_2 = 6,8 Hz e J_3 = 1,3 Hz); 7,52 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,45 (ddd, 2H, J_1 = 8,1 Hz; J_2 = 6,8 Hz e J_3 = 1,0 Hz); 6,61 (s, 1H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl_3): δ = 152,0; 148,8; 146,3; 131,1; 129,6; 129,1; 128,9; 127,2; 124,6; 123,9; 122,0; 118,1; 115,7; 37,9 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3070; 3037; 1590; 1509; 1338; 1236; 1105; 826; 806; 741; 605; 513; 440 cm^{-1} . **CG-EM (IE)**: m/z = 403 $[\text{M}]^+$; 282; 281; 252; 250; 178; 141.

14-(3-Nitrofenil)-14H-dibenzo[*a,j*]xanteno (116n): Sólido amarelo, p.f. 225°C. **RMN-¹H** (500 MHz, CDCl₃): δ= 8,43 (s, 1H); 8,32 (d, 2H, *J*= 8,5 Hz); 7,90 – 7,81 (m, 6H); 7,63 (t, 2H, *J*₁=*J*₂= 7,5 Hz); 7,53 (d, 2H, *J*= 9,1 Hz); 7,45 (t, 2H, *J*₁=*J*₂= 7,5 Hz); 7,31 (t, 1H, *J*₁=*J*₂= 8,0 Hz); 6,62 (s, 1H) ppm. **RMN-¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ= 148,8; 148,2; 146,9; 134,2; 131,0; 129,5; 129,0; 127,2; 124,6; 122,7; 122,0; 121,7; 118,1; 115,9; 37,7 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3064; 1593; 1521; 1431; 1346; 1241; 1082; 964; 806; 737; 689; 499 cm⁻¹. **CG-EM (IE):** *m/z*= 403 [M]⁺; 282; 281; 252; 250; 178; 141.

14-(4-Metilfenil)-14H-dibenzo[*a,j*]xanteno (116o): Sólido branco, p.f. 233°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ= 8,40 (d, 2H, *J*= 8,6 Hz); 7,83 (d, 2H, *J*= 8,0 Hz); 7,79 (d, 2H, *J*= 8,8 Hz); 7,62 – 7,55 (m, 2H); 7,49 (d, 2H, *J*= 8,8 Hz); 7,45 – 7,38 (m, 4H); 6,96 (d, 2H, *J*= 8,0 Hz); 6,47 (s, 1H); 2,14 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ= 148,7; 142,1; 135,9; 131,4; 131,1; 129,2; 128,8; 128,7; 128,1; 126,7; 124,2; 122,7; 118,0; 117,4; 37,6; 20,9 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3067; 3040; 3022; 1590; 1508; 1400; 1247; 960; 807; 738; 609; 517; 488 cm⁻¹. **CG-EM (IE):** *m/z*= 372 [M]⁺; 282; 281; 252; 250; 186.

14-(3-Metilfenil)-14H-dibenzo[*a,j*]xanteno (116p): Sólido branco, p.f. 201°C. **RMN-¹H** (300 MHz, CDCl₃): δ= 8,41 (d, 2H, *J*= 8,4 Hz); 7,87 – 7,78 (m, 4H); 7,59 (ddd, 2H, *J*₁= 8,4 Hz; *J*₂= 6,8 Hz e *J*₃= 1,3 Hz); 7,50 (d, 2H, *J*= 8,9 Hz); 7,46 – 7,39 (m, 3H); 7,27 (sl, 1H); 7,07 (t, 1H, *J*₁=*J*₂= 7,5 Hz); 6,81 (d, 1H, *J*= 7,5 Hz); 6,46 (s, 1H); 2,18 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (75 MHz, CDCl₃): δ= 148,7; 144,9; 138,1; 131,5; 131,1; 128,9; 128,7; 128,1; 127,2; 126,7; 125,3; 124,2; 122,7; 118,0; 117,4; 38,0; 21,5 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3074; 3043; 3020; 1593; 1515; 1402; 1251; 965; 808; 747; 703; 617; 509 cm⁻¹. **CG-EM (IE):** *m/z*= 372 [M]⁺; 282; 281; 252; 250; 186.

14-(2-Metilfenil)-14H-dibenzo[*a,j*]xanteno (116q): Sólido branco, p.f. 208°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ= 8,38 (d, 2H, *J*= 8,6 Hz); 7,84 – 7,78 (m, 4H); 7,71 (d, 1H, *J*= 7,8 Hz); 7,58 – 7,52 (m, 2H); 7,46 (d, 2H, *J*= 8,8 Hz); 7,42 – 7,37 (m, 2H); 7,10 – 7,04 (m, 1H); 6,98 – 6,91 (m, 2H); 6,61 (s, 1H); 2,63 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ= 148,9; 142,6; 135,0; 131,9; 131,8; 131,6; 131,1; 129,1; 128,8; 126,6; 126,0; 124,1; 123,1; 117,9; 116,4; 37,4; 19,7 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3085; 3045; 3016; 1592; 1458; 1400; 1250; 1069; 965; 804; 734; 608; 507 cm⁻¹. **CG-EM (IE):** *m/z*= 372 [M]⁺; 282; 281; 252; 250.

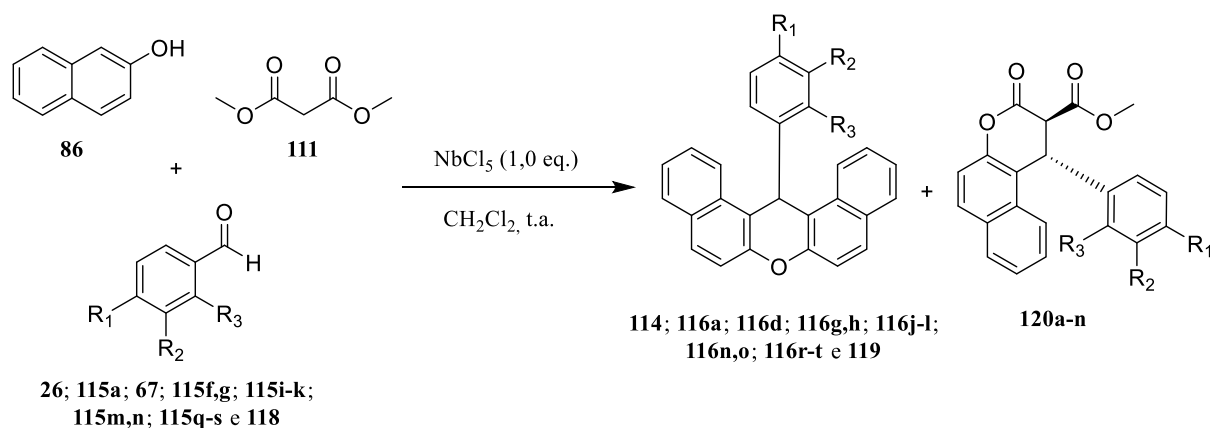
14-(4-*terc*-Butilfenil)-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno (116r): Sólido branco, p.f. 302°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ= 8,43 (d, 2H, *J*= 8,3 Hz); 7,84 (d, 2H, *J*= 8,0 Hz); 7,79 (d, 2H, *J*= 8,8 Hz); 7,6 (ddd, 2H, *J*₁= 8,3 Hz; *J*₂= 6,8 Hz e *J*₃= 1,3 Hz); 7,50 (d, 2H, *J*= 8,8 Hz); 7,45 – 7,40 (m, 4H); 7,14 (d, 2H, *J*= 8,3 Hz); 6,48 (s, 1H); 1,12 (s, 9H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ= 148,8; 141,8; 131,5; 131,0; 128,7; 128,6; 127,7; 126,7; 125,4; 124,2; 122,8; 118,0; 117,7; 37,4; 34,2; 31,2 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3054; 2944; 2860; 1591; 1514; 1396; 1239; 960; 826; 799; 740; 612; 505 cm⁻¹. **CG-EM (IE):** *m/z*= 414 [M]⁺; 282; 281; 252; 250.

14-([1,1'-Bifenil]-4-il)-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno (116s): Sólido branco, p.f. 285°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ= 8,41 (d, 2H, *J*= 8,6 Hz); 7,82 (d, 2H, *J*= 7,8 Hz); 7,79 (d, 2H, *J*= 8,8 Hz); 7,61 – 7,54 (m, 4H); 7,49 (d, 2H, *J*= 8,8 Hz); 7,43 – 7,19 (m, 9H); 6,52 (s, 1H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ= 148,8; 144,0; 140,7; 139,2; 131,4; 131,1; 128,9; 128,8; 128,6; 127,2; 127,0; 126,9; 126,8; 124,3; 122,7; 118,0; 117,2; 37,7 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3027; 1591; 1514; 1400; 1240; 964; 832; 802; 738; 694; 610; 511 cm⁻¹. **CG-EM (IE):** *m/z*= 434[M]⁺; 282; 281; 252; 250; 217; 207; 152.

14-(4-Metiltiofenil)-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno (116t): Sólido cinza, p.f. 213°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ= 8,36 (d, 2H, *J*= 8,6 Hz); 7,84 (d, 2H, *J*= 8,1 Hz); 7,80 (d, 2H, *J*= 8,8 Hz); 7,59 (ddd, 2H, *J*₁= 8,1 Hz; *J*₂= 6,8 Hz e *J*₃= 1,0 Hz); 7,49 (d, 2H, *J*= 8,8 Hz); 7,46 – 7,40 (m, 4H); 7,07 – 7,01 (m, 2H); 6,46 (s, 1H); 2,31 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ= 148,7; 142,0; 136,2; 131,4; 131,0; 128,9; 128,8; 128,6; 126,8; 126,7; 124,3; 122,6; 118,0; 117,1; 37,4; 15,7 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3072; 2981; 1593; 1431; 1403; 1250; 1084; 964; 804; 743; 609; 519 cm⁻¹. **CG-EM (IE):** *m/z*= 404 [M]⁺; 282; 281; 252; 250; 202; 194; 178.

Acetato de 4-(14*H*-dibenzo[*a,j*]xanten-14-il)-2-metoxifenil (116u): Sólido branco, p.f. 225-227°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ= 8,38 (d, 2H, *J*= 8,6 Hz); 7,86 (d, 2H, *J*= 8,1 Hz); 7,82 (d, 2H, *J*= 8,9 Hz); 7,59 (ddd, 2H, *J*₁= 8,1 Hz; *J*₂= 6,8 Hz e *J*₃= 1,0 Hz); 7,49 (d, 2H, *J*= 8,9 Hz); 7,47–7,41 (m, 2H); 7,16 (dd, 1H, *J*₁= 8,2 Hz e *J*₂= 2,0 Hz); 6,99 (d, 1H, *J*= 2,0 Hz); 6,82 (d, 1H, *J*= 8,2 Hz); 6,51 (s, 1H); 3,63 (s, 3H); 2,19 (s, 3H) ppm. **RNN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ= 168,9; 151,0; 148,9; 143,5; 138,1; 131,4; 131,1; 129,0; 128,9; 126,9; 124,4; 122,6; 122,2; 120,3; 117,9; 117,2; 112,4; 55,7; 37,6; 20,6 ppm. **IV** (KBr): ν_{\max} = 3075; 3059; 2937; 1760; 1593; 1505; 1363; 1240; 1181; 1120; 1035; 963; 850; 803; 735; 530; 501 cm⁻¹. **EMAR:** *m/z* calculado para C₃₀H₂₂NaO₄⁺ [M + Na]⁺: 469,1410; encontrado 469,1389.

4.3 PROCEDIMENTO GERAL DAS REAÇÕES MULTICOMPONENTES PARA A OBTENÇÃO DAS 4-ARIL-3,4-DI-HIDRO-BENZO[f]CUMARINAS



Procedimento: Em um balão de duas bocas de 25,0 mL, sob atmosfera de N₂, adicionou-se 0,540 g de NbCl₅ (2,0 mmol) e 3,0 mL de CH₂Cl₂ anidro. Em seguida, foi adicionada uma solução composta por 2-naftol (**86**) (2,0 mmol), malonato de dimetila (**111**) (2,1 mmol) e os correspondentes aldeídos aromáticos (**26**; **115a**; **67**; **115f,g**; **115i-k**; **115m,n**; **115q-s** e **118**) (2,1 mmol) em 7,0 mL de CH₂Cl₂ anidro. Após a adição, a mistura reacional foi mantida sob agitação por 24 ou 36 horas (Tabela 17), à temperatura ambiente. As reações foram cessadas pela adição de 5,0 mL de água destilada e extraídas com diclorometano (CH₂Cl₂) (3 x 20 mL), as fases foram separadas, a fase orgânica lavada com soluções saturadas de NaHCO₃ (3 x 10,0 mL) e NaCl (2 x 10,0 mL), seca com MgSO₄ anidro, filtrada e o solvente rotaevaporado. Os produtos formados foram separados por cromatografia em coluna de sílica gel, eluindo-se inicialmente com hexano:acetato de etila, 9,5:0,5 (v/v) para a remoção dos derivados dibenzoxântenicos (**114**; **116a**; **116d**; **116g,h**; **116j-l**; **116n,o**; **116r-t** e **119**), e, posteriormente, com hexano:diclorometano:acetato de etila, 6,0:2,0:2,0 (v/v/v) para a remoção dos derivados **120a-n**, que ainda foram purificados por recristalização em etanol e caracterizados por métodos espectroscópicos (RMN-¹H, RMN-¹³C e IV) e espectrométrico (EMAR).

4.3.1 DADOS ESPECTROSCÓPICOS E ESPECTROMÉTRICOS DOS DERIVADOS DE 4-ARIL-3,4-DI-HIDRO-BENZO[f]CUMARINA

(±)-4-Fenil-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina-3-carboxilato de metila (120a): Sólido bege, p.f. 99-100°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,91–7,80 (m, 3H); 7,51–7,43 (m, 2H); 7,37 (d, 1H, J = 8,8 Hz); 7,31–7,23 (m, 3H); 7,19–7,12 (m, 2H); 5,42 (sl, 1H); 4,10 (d, 1H, J = 1,5 Hz); 3,64 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ = 167,1; 163,4; 149,3; 138,6; 131,3; 131,1; 130,5; 129,5; 128,8; 128,0; 127,7; 127,1; 125,5; 123,1; 117,2; 115,6; 54,6; 53,4; 41,7 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3061; 2958; 2917; 2848; 1781; 1737; 1434; 1300; 1223; 1169; 1082; 1008; 822; 752; 693; 579 cm⁻¹. **EMAR:** m/z calculado para C₂₁H₁₆NaO₄⁺ [M + Na]⁺: 355,0941; encontrado 355,0951.

(±)-4-(4-Fluorofenil)-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina-3-carboxilato de metila (120b): Sólido bege, p.f. 146-147°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,97–7,86 (m, 2H); 7,79 (d, 1H, J = 8,1 Hz); 7,58–7,44 (m, 2H); 7,37 (d, 1H, J = 9,1 Hz); 7,19–7,08 (m, 2H); 7,06–6,93 (m, 2H); 5,42 (sl, 1H); 4,08 (d, 1H, J = 1,5 Hz); 3,64 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ = 166,9; 163,3; 162,3 ($J_{C,F}$ = 248,1 Hz); 149,2; 134,4; 134,3; 131,3; 130,9; 130,7; 128,9; 128,8; 127,8; 125,6; 122,9; 117,2; 116,5; 116,3; 115,4; 54,6; 53,5; 40,9 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3061; 2957; 2917; 2848; 1783; 1735; 1436; 1301; 1223; 1168; 1086; 1009; 826; 751; 695; 579 cm⁻¹. **EMAR:** m/z calculado para C₂₁H₁₅FN₄⁺ [M + Na]⁺: 373,0847; encontrado 373,0847.

(±)-4-(4-Clorofenil)-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina-3-carboxilato de metila (120c): Sólido branco, p.f. 183-185°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,91–7,85 (m, 2H); 7,77 (d, 1H, J = 8,3 Hz); 7,52–7,44 (m, 2H); 7,36 (d, 1H, J = 8,8 Hz); 7,27–7,23 (m, 2H); 7,11–7,06 (m, 2H); 5,40 (sl, 1H); 4,07 (d, 1H, J = 1,5 Hz); 3,63 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ = 166,9; 163,1; 149,2; 137,1; 134,0; 131,3; 130,9; 130,7; 129,6; 128,8; 128,6; 127,9; 125,7; 122,9; 117,2; 115,1; 54,4; 53,5; 41,0 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 3067; 2956; 2847; 1777; 1733; 1437; 1298; 1222; 1172; 1083; 1012; 820; 750; 582 cm⁻¹. **EMAR:** m/z calculado para C₂₁H₁₅ClNaO₄⁺ [M + Na]⁺: 389,0551; encontrado 389,0549.

(±)-4-(4-Bromofenil)-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina-3-carboxilato de metila (120d): Sólido bege, p.f. 184-186°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,93–7,86 (m, 2H); 7,78 (d,

1H, $J= 8,1$ Hz); 7,54–7,47 (m, 2H); 7,42 (d, 2H, $J= 8,6$ Hz); 7,37 (d, 1H, $J= 8,8$ Hz); 7,03 (d, 2H, $J= 8,6$ Hz); 5,39 (sl, 1H); 4,07 (d, 1H, $J= 1,5$ Hz); 3,65 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): $\delta= 166,8; 163,1; 149,2; 137,7; 132,6; 131,3; 130,9; 130,8; 128,9; 128,8; 127,9; 125,7; 122,8; 122,1; 117,2; 115,0; 54,4; 53,5; 41,1$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\max}= 3064; 2949; 2846; 1775; 1733; 1438; 1302; 1219; 1173; 1075; 1008; 821; 749; 581$ cm⁻¹. **EMAR:** m/z calculado para C₂₁H₁₅BrNaO₄⁺ [M + Na]⁺: 433,0046; encontrado 433,0038.

(±)-4-(3-Bromofenil)-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina-3-carboxilato de metila (120e): Sólido bege, p.f. 150-152°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): $\delta= 7,95-7,87$ (m, 2H); 7,78 (d, 1H, $J= 8,1$ Hz); 7,55–7,46 (m, 2H); 7,42–7,33 (m, 3H); 7,15 (t, 1H, $J_1=J_2= 7,8$ Hz); 7,04 (d, 1H, $J= 7,8$ Hz); 5,39 (sl, 1H); 4,08 (d, 1H, $J= 1,5$ Hz); 3,65 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): $\delta= 166,8; 163,0; 149,3; 141,0; 131,4; 131,3; 131,0; 130,9; 130,8; 130,3; 128,9; 127,9; 125,8; 125,7; 123,5; 122,9; 117,2; 114,7; 54,4; 53,6; 41,2$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\max}= 3085; 2953; 1764; 1734; 1432; 1302; 1178; 1087; 1011; 817; 780; 761; 691; 604$ cm⁻¹. **EMAR:** m/z calculado para C₂₁H₁₅BrNaO₄⁺ [M + Na]⁺: 433,0046; encontrado 433,0040.

(±)-4-(4-Metoxifenil)-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina-3-carboxilato de metila (120f): Sólido branco, p.f. 158-159°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): $\delta= 7,94-7,81$ (m, 3H); 7,55–7,43 (m, 2H); 7,36 (d, 1H, $J= 9,1$ Hz); 7,07 (d, 2H, $J= 8,8$ Hz); 6,81 (d, 2H, $J= 8,8$ Hz); 5,38 (sl, 1H); 4,09 (d, 1H, $J= 1,5$ Hz); 3,74 (s, 3H); 3,63 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): $\delta= 167,1; 163,6; 159,2; 149,1; 131,3; 131,1; 130,6; 130,3; 128,7; 128,2; 127,7; 125,5; 123,1; 117,2; 116,0; 114,8; 55,3; 54,8; 53,4; 40,9$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\max}= 3037; 2957; 2927; 2833; 1774; 1734; 1512; 1434; 1304; 1225; 1173; 1033; 826; 752; 597; 524$ cm⁻¹. **EMAR:** m/z calculado para C₂₂H₁₈NaO₅⁺ [M + Na]⁺: 385,1046; encontrado 385,1040.

(±)-4-(3-Metoxifenil)-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina-3-carboxilato de metila (120g): Sólido amarelo, p.f. 136-137°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃): $\delta= 7,91-7,82$ (m, 3H); 7,53–7,44 (m, 2H); 7,36 (d, 1H, $J= 9,1$ Hz); 7,21 (t, 1H, $J_1=J_2= 8,0$ Hz); 6,80–6,73 (m, 2H); 6,71–6,66 (m, 1H); 5,39 (sl, 1H); 4,11 (d, 1H, $J= 1,5$ Hz); 3,73 (s, 3H); 3,64 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl₃): $\delta= 167,1; 163,4; 160,3; 149,3; 140,2; 131,3; 131,1; 130,6; 130,5; 128,7; 127,7; 125,5; 123,1; 119,3; 117,2; 115,5; 113,3; 112,9; 55,2; 54,6; 53,4; 41,7$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\max}= 3061; 3024; 2937; 2839; 1789; 1728; 1483; 1266; 1220; 1158; 1142;$

1042; 975; 820; 783; 751; 523 cm^{-1} . **EMAR:** m/z calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NaO}_5^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 385,1046; encontrado 385,1043.

(±)-4-(2-Metoxifenil)-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina-3-carboxilato de metila (120h): Sólido branco, p.f. 152–153°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,92\text{--}7,84$ (m, 2H); 7,77 (d, 1H, $J_I = 7,7$ Hz); 7,51–7,42 (m, 2H); 7,36 (d, 1H, $J_I = 8,8$ Hz); 7,26–7,20 (m, 1H); 6,96 (d, 1H, $J_I = 8,1$ Hz); 6,76–6,68 (m, 1H); 6,56 (d, 1H, $J_I = 7,7$ Hz); 5,77 (sl, 1H); 4,25 (sl, 1H); 4,01 (s, 3H); 3,64 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 167,4; 164,1; 156,4; 149,8; 131,3; 131,2; 130,2; 129,3; 128,6; 128,1; 127,6; 125,9; 125,4; 123,3; 121,0; 117,1; 115,7; 110,6; 55,5; 53,2; 52,0; 35,8$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 3065; 3025; 2945; 2837; 1776; 1739; 1487; 1218; 1154; 1083; 1030; 975; 811; 758; 744; 518$ cm^{-1} . **EMAR:** m/z calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NaO}_5^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 385,1046; encontrado 385,1046.

(±)-4-(3-Nitrofenil)-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina-3-carboxilato de metila (120i): Sólido branco, p.f. 152–154°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,18\text{--}8,10$ (m, 2H); 7,95 (d, 1H, $J = 8,8$ Hz); 7,93–7,89 (m, 1H); 7,76 (d, 1H, $J = 7,8$ Hz); 7,56–7,46 (m, 3H); 7,41 (d, 2H, $J = 9,1$ Hz); 5,55 (sl, 1H); 4,13 (d, 1H, $J = 1,5$ Hz); 3,67 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 166,5; 162,7; 149,4; 148,9; 140,8; 133,2; 131,4; 131,3; 130,7; 130,6; 129,0; 128,2; 125,9; 123,3; 122,6; 122,5; 117,3; 114,1; 54,2; 53,7; 41,1$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 3061; 3042; 1768; 1739; 1533; 1432; 1344; 1305; 1177; 1011; 815; 760; 684; 604$ cm^{-1} . **EMAR:** m/z calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NNaO}_6^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 400,0792; encontrado 400,0782.

(±)-4-(4-Metilfenil)-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina-3-carboxilato de metila (120j): Sólido branco, p.f. 185–187°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,93\text{--}7,80$ (m, 3H); 7,54–7,42 (m, 2H); 7,36 (d, 1H, $J = 8,8$ Hz); 7,15–7,00 (m, 4H); 5,38 (sl, 1H); 4,08 (d, 1H, $J = 1,5$ Hz); 3,63 (s, 3H); 2,27 (s, 3H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 167,2; 163,6; 149,2; 137,8; 135,6; 131,3; 131,1; 130,3; 130,1; 128,7; 127,7; 126,9; 125,5; 123,1; 117,2; 115,8; 54,7; 53,4; 41,3; 21,0$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 3066; 2919; 2847; 1777; 1730; 1514; 1439; 1299; 1223; 1173; 1086; 1008; 823; 750; 594$ cm^{-1} . **EMAR:** m/z calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NaO}_4^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 369,1097; encontrado 369,1097.

(±)-4-(4-terc-Butilfenil)-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina-3-carboxilato de metila (120k): Sólido branco, p.f. 141–142°C. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,91\text{--}7,83$ (m, 3H);

7,54–7,42 (m, 2H); 7,36 (d, 1H, $J= 8,8$ Hz); 7,27 (d, 2H, $J= 8,3$ Hz); 7,06 (d, 2H, $J= 8,3$ Hz); 5,39 (sl, 1H); 4,10 (d, 1H, $J= 1,8$ Hz); 3,63 (s, 3H); 1,24 (s, 9H) ppm. **RMN- ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): $\delta= 167,2; 163,7; 150,9; 149,1; 135,4; 131,3; 131,1; 130,3; 128,7; 127,6; 126,7; 126,3; 125,5; 123,2; 117,2; 116,0; 54,6; 53,4; 41,2; 34,5; 31,2$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}}= 3063; 2960; 2950; 1769; 1738; 1514; 1269; 1211; 1157; 1093; 975; 907; 834; 805; 743; 591$ cm^{-1} . **EMAR:** m/z calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{NaO}_4^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 411,1567; encontrado 411,1555.

(±)-4-([1,1'-Bifenil]-4-il)-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina-3-carboxilato de metila (120l): Sólido branco, p.f. 166-167°C. **RMN- ^1H** (400 MHz, CDCl_3): $\delta= 7,94\text{--}7,86$ (m, 3H); 7,55–7,47 (m, 6H); 7,45–7,38 (m, 3H); 7,36–7,31 (m, 1H); 7,23 (d, 2H, $J= 8,3$ Hz); 5,48 (sl, 1H); 4,16 (d, 1H, $J= 1,5$ Hz); 3,66 (s, 3H) ppm. **RMN- ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): $\delta= 167,1; 163,5; 149,3; 141,0; 140,3; 137,6; 131,3; 131,1; 130,5; 128,8; 128,2; 127,8; 127,6; 127,5; 127,1; 125,6; 123,1; 117,2; 115,6; 54,6; 53,5; 41,4$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}}= 3060; 3027; 2952; 1773; 1739; 1724; 1434; 1270; 1221; 1156; 1083; 1001; 819; 763; 750; 697; 582$ cm^{-1} . **EMAR:** m/z calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{NaO}_4^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 431,1254; encontrado 431,1245.

(±)-4-(4-Metiltiofenil)-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina-3-carboxilato de metila (120m): Sólido branco, p.f. 131-132°C. **RMN- ^1H** (400 MHz, CDCl_3): $\delta= 7,92\text{--}7,85$ (m, 2H); 7,81 (d, 1H, $J= 7,8$ Hz); 7,52–7,44 (m, 2H); 7,37 (d, 1H, $J= 9,1$ Hz); 7,16 (d, 2H, $J= 8,3$ Hz); 7,06 (d, 2H, $J= 8,3$ Hz); 5,38 (sl, 1H); 4,08 (d, 1H, $J= 1,5$ Hz); 3,64 (s, 3H); 2,42 (s, 3H) ppm. **RMN- ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): $\delta= 167,0; 163,4; 149,2; 138,6; 135,3; 131,3; 131,0; 130,5; 128,8; 127,8; 127,6; 127,3; 125,6; 123,0; 117,2; 115,5; 54,6; 53,4; 41,2; 15,6$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}}= 3029; 2954; 2918; 1773; 1731; 1493; 1433; 1300; 1224; 1162; 1081; 821; 754; 597; 579$ cm^{-1} . **EMAR:** m/z calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NaO}_4\text{S}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 401,0818; encontrado 401,0803.

(±)-4-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-3,4-di-hidro-benzo[f]cumarina-3-carboxilato de metila (120n): Sólido branco, p.f. 169-170°C. **RMN- ^1H** (400 MHz, CDCl_3): $\delta= 7,90\text{--}7,82$ (m, 3H); 7,54–7,44 (m, 2H); 7,37 (d, 1H, $J= 8,8$ Hz); 6,79 (d, 1H, $J= 8,2$ Hz); 6,66 (d, 1H, $J= 2,0$ Hz); 6,61 (dd, 1H, $J_1= 8,2$ Hz e $J_2= 2,0$ Hz); 5,57 (s, 1H); 5,35 (sl, 1H); 4,09 (d, 1H, $J= 1,5$ Hz); 3,79 (s, 3H); 3,64 (s, 3H) ppm. **RMN- ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): $\delta= 167,2; 163,6; 149,1; 147,1; 145,4; 131,3; 131,1; 130,5; 130,4; 128,7; 127,7; 125,5; 123,1; 120,0; 117,1; 115,9; 115,0; 109,2; 55,9; 54,9; 53,4; 41,5$ ppm. **IV** (KBr): $\nu_{\text{max}}= 3401; 3060; 2956; 2843; 1775; 1730;$

1601; 1517; 1434; 1173; 1086; 1033; 979; 815 cm^{-1} . **EMAR:** m/z calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NaO}_6^+$
[M + Na] $^+$: 401,0996; encontrado 401,0993.

5 CONCLUSÃO

O estudo realizado nos permitiu primeiramente concluir que o NbCl_5 é um bom promotor para a reação de condensação *one-pot* entre 2-naftol e aldeídos aromáticos. As reações foram realizadas com 0,25 equivalentes de NbCl_5 , à temperatura ambiente, e em tempos reacionais aceitáveis (24 ou 48 horas), fornecendo os derivados de 14-aril-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno com excelentes rendimentos (70-98%). Além disso, quando comparado com outros catalisadores, o NbCl_5 provou ser capaz de promover essa reação *one-pot* com um excelente rendimento à temperatura ambiente, porém, em um tempo reacional maior.

Outra conclusão obtida durante o estudo é que a RMC entre 2-naftol, malonato de dimetila e aldeídos aromáticos na presença de 1,0 equivalente de NbCl_5 mostrou ser uma boa rota sintética para a obtenção de 14-aril-14*H*-dibenzo[*a,j*]xantenos e de 3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas, com predominância das 3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas (41-93%).

Pode-se concluir também que o estudo detalhado de RMN dos compostos **116u** e **120n** com a utilização de técnicas modernas tais como COSY, HSQC e HMBC, permitiu atribuir os sinais correspondentes a cada um dos átomos de hidrogênio e carbono presentes nesses compostos, estabelecer os valores de deslocamentos químicos, das constantes de acoplamento e as correlações $^1\text{H}/^1\text{H}$ e $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ a longa distância. Além disso, com o auxílio da espectroscopia NOE-*Diff*, foi possível determinar qual é a estereoquímica relativa das 4-aril-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarinas (*trans pseudo-diequatorial*).

Por fim, a caracterização óptica dos derivados de 14-aril-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno e de 4-aril-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarina revelou que esses compostos possuem bandas de absorção na região do ultravioleta, sendo assim necessário realizar modificações estruturais para que possamos utilizá-los como corantes sensibilizadores em dispositivos de Grätzel.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 3ª ed. Brasília: Aneel, 2008. 236 p.

AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN, G. M. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 77-84, 2006.

AHMAD, M.; KING, T. A.; KO, D.-K.; CHA, B. H.; LEE, J. Performance and photostability of xanthene and pyrromethene laser dyes in sol-gel phases. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, p. 1473-1476, 2002.

ALDEN-DANFORTH, E.; SCERBA, M. T.; LECTKA, T. Asymmetric cycloadditions of *o*-quinone methydes employing chiral ammonium fluoride precatalysts. **Organic Letters**, v. 10, n. 21, p. 4951-4953, 2008.

ANDRADE, A.; DOS SANTOS, G. C.; DA SILVA-FILHO, L. C. Synthesis of quinoline derivatives by multicomponent reaction using niobium pentachloride as Lewis acid. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 52, n. 1, p. 273-277, 2015.

ANDRADE, C. K. Z. Niobium pentachloride in organic synthesis: applications and perspectives. **Current Organic Synthesis**, v. 1, n. 4, p. 333-353, 2004.

ANDRADE, C. K. Z.; AZEVEDO, N. R. Niobium(V) chloride-mediated allylation of aldehydes. Scope and stereoselectivity. **Tetrahedron Letters**, v. 42, n. 37, p. 6473-6476, 2001.

ANDRADE, C. K. Z.; AZEVEDO, N. R.; OLIVEIRA, G. R. NbCl₅: a novel Lewis acid in allylation reactions. **Synthesis**, n. 7, p. 928-936, 2002.

ANDRADE, C. K. Z.; KALIL, P. P.; ROCHA, R. O.; ALVES, L. M.; PANISSET, C. M. A. Nucleophilic additions of niobium enolates of oxazolidinones to aromatic aldehydes and aldimines. **Letters in Organic Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 109-111, 2004.

ANDRADE, C. K. Z.; MATOS, R. A. F. Niobium pentachloride-mediated nucleophilic additions to cyclic *N*-acyliminium ions. **Syntett**, n. 8, p. 1189-1191, 2003.

ANDRADE, C. K. Z.; OLIVEIRA, G. R. Allylation of aldimines promoted by NbCl₅. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 11, p. 1935-1937, 2002.

AOKI, S.; AMAMOTO, C.; OYAMADA, J.; KITAMURA, T. A convenient synthesis of dihydrocoumarins from phenols and cinnamic acid derivatives. **Tetrahedron**, v. 61, n. 39, p. 9291-9297, 2005.

ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. L. L. **Purification of laboratory chemicals**. 6th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2009.

ASAI, F.; IINUMA, M.; TANAKA, T.; TAKENAKA, M.; MIZUNO, M. Five complex flavonoids in the farinose exudate of *Pityrogramma Calomelanos*. **Phytochemistry**, v. 31, n. 7, p. 2487-2490, 1992.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968 p.

BANERJEE, A. G.; KOTHAPALLI, L. P.; SHARMA, P. A.; THOMAS, A. B.; NANDA, R. K.; SHRIVASTAVA, S. K.; KHATANGLEKAR, V. V. A facile microwave assisted one pot synthesis of novel xanthene derivatives as potential anti-inflammatory and analgesic agents. **Arabian Journal of Chemistry**, 2011. (no prelo), doi: 10.1016/j.arabjc.2011.06.001.

BARLUENGA, J.; ANDINA, F.; AZNAR, F. Unprecedented reactivity of chromium fisher carbene complex. Direct application to one-pot synthesis of 4-aryl-3,4-dihydrocoumarins on a multigram scale. **Organic Letters**, v. 8, n. 13, p. 2703-2706, 2006.

BATISTA, C. M. S.; MELO, S. C. S.; LACHTER, E. R.; GELBARD, G. Oxidations of benzyl alcohol by hydrogen peroxide in the presence of complexes peroxoniobium(V) species. **Journal of Chemical Research: Synopses**, n. 3, p. 92-93, 1997.

BENDIG, J.; HELM, S.; KREYSIG, D. External heavy atom quenching of the fluorescence of the acridizinium ion via charge-transfer complexes. **Chemical Physics Letters**, v. 54, n. 3, p. 466-468, 1978.

BHATTACHARYA, A. K.; RANA, K. C. Microwave-assisted synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo[*a,j*]xanthenes catalyzed by methanesulfonic acid under solvent-free conditions. **Mendeleev Communications**, v. 17, n. 4, p. 247-248, 2007.

BHATTACHARYA, A. K.; RANA, K. C.; MUJAHID, M.; SEHAR, I.; SAXENA, A. K. Synthesis and in vitro study of 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes as cytotoxic agents. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 19, n. 19, p. 5590-5593, 2009.

BIAN, L.; ZHU, E.; TANG, J.; TANG, W.; ZHANG, F. Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 9, p. 1292-1331, 2012.

BIENAYMÉ, H.; HULME, C.; ODDON, G.; SCHMITT, P. Maximizing synthetic efficiency: multi-component transformation lead the way. **Chemistry: A European Journal**, v. 6, n. 18, p. 3321-3329, 2000.

BIGINELLI, P. Ueber aldehyduramide des acetessigäthers. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 24, n. 1, p. 1317-1319, 1891.

BISWAS, S.; HOSSAIN, M. F.; TAKAHASHI, T. Fabrication of Grätzel solar cell with TiO₂/CdS bilayered photoelectrode. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1284-1288, 2008.

BLAKERS, A.; ZIN, N.; McINTOSH, K. R.; FONG, K. High efficiency silicon solar cells. **Energy Procedia**, v. 33, p. 1-10, 2013.

BRAHMACHARI, G.; DAS, S. Bismuth nitrate-catalyzed multicomponent reaction for efficient and one-pot synthesis of densely functionalized piperidine scaffolds at room temperature. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 12, p. 1479-1484, 2012.

BROWN, D. The chemistry of niobium and tantalum. In: BAILAR, J. C.; EMELÉUS, H. J.; NYHOLM, S. R.; TROTMAN-DICKENSON, A. F. (Eds.) **Comprehensive Inorganic Chemistry**, Oxford: Pergamon Press, vol. 3, 1973.

CAI, N.; MOON, S.-J.; CEVEY-HA, L.; MOEHL, T.; HUMPHRY-BAKER, R.; WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M. An organic D- π -A dye for record efficiency solid-state sensitized heterojunction solar cells. **Nano Letters**, v. 11, n. 4, p. 1452-1456, 2011.

CAO, J. Q.; SUN, S. W.; CHENG, H.; WANG, Y. N.; PEI, Y. H. Studies on flavonoids from *Blumea riparia*. **China Journal of Chinese Materia Medica**, v. 33, p. 782-784, 2008.

CAO, J. Q.; YAO, Y.; CHEN, H.; QIAO, L.; ZHOU, Y. Z.; PEI, Y. H. A new xanthene from *Blumea riparia*. **Chinese Chemical Letters**, v. 18, n. 3, p. 303-305, 2007.

CAO, K.; ZHANG, F.-M.; TU, Y.-Q.; ZHUO, X.-T.; FAN, C.-A. Iron(III)-catalyzed and air-mediated tandem reaction of aldehydes, alkynes and amines: an efficient approach to substituted quinolines. **Chemistry: A European Journal**, v. 15, n. 26, p. 6332-6334, 2009.

CAO, Y.; YAO, C.; QIN, B.; ZHANG, H. Solvent-free synthesis of 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes catalyzed by recyclable and reusable iron(III) triflate. **Research on Chemical Intermediates**, v. 39, n. 7, p. 3055-3062, 2013.

CASIRAGHI, G.; CASNATI, G.; CORNIA, M. Regiospecific reactions of phenol salts: reaction-pathways of alkylphenoxy-magnesium halides with triethylorthoformate. **Tetrahedron Letters**, v. 14, n. 9, p. 679-682, 1973.

CHANG, C.-C.; YANG, Y.-T.; YANG, J.-C.; WU, H.-D.; TSAI, T. Absorption and emission spectral shifts of rose bengal associated with DMPC liposomes. **Dyes and Pigments**, v. 79, n. 2, p. 170-175, 2008.

CHATTERJEE, S.; IQBAL, M.; KAUER, J. C.; MALLAMO, J. P.; SENADHI, S.; MALLYA, S.; BOZYCZKO-COYNE, D.; SIMAN, R. Xanthene derived potent nonpeptidic inhibitors of recombinant human calpain I. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 6, n. 13, p. 1619-1622, 1996.

CHEN, Z.; LI, F.; HUANG, C. Organic D- π -A dyes for dye-sensitized solar cell. **Current Organic Chemistry**, v. 11, n. 14, p. 1241-1258, 2007.

CHEQUER, F. M. D.; VENÂNCIO, V. P.; BIANCHI, M. L. P.; ANTUNES, L. M. G. Genotoxic and mutagenic effects of erythrosine B, a xanthene food dye, on HepG2 cells. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, n. 10, p. 3447-3451, 2012.

CHILDS, R. F.; MULHOLLAND, D. L.; NIXON, A. The Lewis acid complexes of α,β -unsaturated carbonyl and nitrile compounds. A nuclear magnetic resonance study. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 60, n. 6, p. 801-808, 1982.

CHU, Z.; WANG, D.; ZHANG, C.; WANG, F.; WU, H.; LV, Z.; HOU, S.; FAN, X.; ZOU, D. C. Synthesis of spiro[fluorine-9,9'-xanthene] derivatives and their application as hole-transporting materials for organic light emitting devices. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 7-8, p. 614-620, 2012.

CONSTANTINO, M. G. **Química Orgânica: curso básico universitário**. vol. 1. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005. 487 p.

CONSTANTINO, M. G.; DE OLIVEIRA, K. T.; POLO, E. C.; DA SILVA, G. V. J.; BROCKSOM, T. J. Core structure of eremophilanes and bakkanes through niobium catalyzed Diels-Alder reaction: synthesis of (\pm)-bakkenolide A. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 71, n. 26, p. 9880-9883, 2006.

CONSTANTINO, M. G.; LACERDA Jr., V.; ARAGÃO, V. Niobium pentachloride catalysed ring opening of epoxides. **Molecules**, v. 6, n. 9, p. 770-776, 2001.

D'SOUZA, D. M.; MÜLLER, T. J. J. Multi-component synthesis of heterocycles by transition-metal catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 7, p. 1095-1108, 2007.

DA SILVA, B. H. S. T.; MARTINS, L. M.; DA SILVA-FILHO, L. C. Niobium pentachloride catalyzed multicomponent Povarov reaction. **Synlett**, v. 23, n. 13, p. 1973-1977, 2012.

DABIRI, M.; AZIMI, S. C.; BAZGIR, A. One-pot synthesis of xanthene derivatives under solvent-free conditions. **Chemical Papers**, v. 62, n. 5, p. 522-526, 2008a.

DABIRI, M.; BAGHBANZADEH, M.; NIKCHEH, M. S.; ARZROOMCHILAR, E. Eco-friendly and efficient one-pot synthesis of alkyl- or aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes in water. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 18, n. 1, p. 436-438, 2008b.

DAPHNOMILI, D.; SHARMA, G. D.; BISWAS, S.; THOMAS, K. R. J.; COUTSOLELOS, A. G. A new porphyrin bearing a pyridinylethynyl group as sensitizer for dye sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 253, p. 88-96, 2013.

DAS, B.; RAVIKANTH, B.; RAMU, R.; LAXMINARAYANA, K.; RAO, B. V. Iodine catalyzed simple and efficient synthesis of 14-aryl or alkyl-14-*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 255, n. 1-2, p. 74-77, 2006.

DE, S.; DAS, S.; GIRIGOSWAMI, A. Environmental effects on the aggregation of some xanthene dyes used in lasers. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 8, p. 1821-1833, 2005.

DEMAS, J. N.; CROSBY, G. A. The measurement of photoluminescence quantum yields. A review. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 75, n. 8, p. 991-1024, 1971.

DERMER, O. C.; BILLMEIER, R. A. Comparison of metallic chlorides as catalysts for the Friedel-Crafts ketone synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 64, n. 2, p. 464-465, 1942.

DETERS, J. F.; McCUSKER, P. A.; PILGER Jr., R. C. Scale of relative Lewis acidities from proton magnetic resonance data. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 17, p. 4583-4585, 1968.

DING, F.-Q.; AN, L.-T.; ZOU, J.-P. Iodine catalyzed microwave-assisted synthesis of 14-aryl(alkyl)-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 25, n. 5, p. 645-648, 2007.

DÖMLING, A.; HERDTWECK, E.; UGI, I. MCR V:¹ the seven-component reaction. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 52, p. 107-113, 1998.

DÖMLING, A.; UGI, I. The seven-component reaction. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 32, n. 4, p. 563-564, 1993.

DÖMLING, A.; UGI, I. Multicomponent reactions with isocyanides. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, n. 18, p. 3168-3210, 2000.

DONDONI, A.; MASSI, A.; SABBATINI, S. Improved synthesis and preparative scale resolution of racemic monastrol. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 34, p. 5913-5916, 2002.

DONNELLY, D. M. X.; BOLAND, G. M. Isoflavonoids and neoflavonoids: naturally occurring O-heterocycles. **Natural Product Reports**, v. 12, n. 3, p. 321-338, 1995.

DOS SANTOS, W. H.; DA SILVA-FILHO, L. C. NbCl₅-promoted synthesis of 4-aryl-3,4-dihydrocoumarins by multicomponent reaction. **Synthesis**, v. 44, n. 21, p. 3361-3365, 2012.

DOS SANTOS, W. H.; SIQUEIRA, M. S.; DA SILVA-FILHO, L. C. Síntese de derivados 4-aryl-3,4-di-hidroumarínicos catalisada por NbCl₅. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1303-1307, 2013.

DOU, L.; YOU, J.; YANG, J.; CHEN, C.-C.; HE, Y.; MURASE, S.; MORIARTY, T.; EMERY, K.; LI, G.; YANG, Y. Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer. **Nature Photonics**, v. 6, p. 180-185, 2012.

DU PLESSIS, J. A. K.; VILJOEN, J. S.; DU TOIT, C. J. The co-cyclotrimerization of hexynes and phenylacetylene with niobium(V) chloride as catalyst. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 64, n. 3, p. 269-275, 1991.

DUAN, S.; JANA, R.; TUNGE, J. A. Lewis acid-catalyzed diastereoselective hydroarylation of benzylidene malonic esters. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 74, n. 12, p. 4612-4614, 2009.

EATON, D. F. Reference materials for fluorescence measurement. **Pure and Applied Chemistry**, v. 60, n. 7, p. 1107-1114, 1988.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Nota técnica EPE**: análise da inserção da geração solar na matriz elétrica brasileira. Rio de Janeiro: EPE, 2012. 58 p. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/geracao/documents/estudos_23/nt_energiasolar_2012.pdf>. Acesso em: 11 dezembro 2014.

ENGBERTS, J. B. F. N.; FERINGA, B. L.; KELLER, E.; OTTO, S. Lewis-acid catalysis of carbon bond forming reactions in water. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, v. 115, n. 11-12, p. 457-464, 1996.

ENGHAG, P. Niobium. In: **Encyclopedia of the Elements**, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, cap. 22, p. 549-560, 2007.

FAN, X.; ZHANG, X.; ZHANG, Y. Samarium chloride catalyzed Biginelli reaction: one-pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-(*1H*)-ones. **Journal of Chemical Research: Synopses**, n. 9, p. 436-438, 2002.

FARCASIU, D.; LUKINSKAS, P.; GHENCIU, A.; MARTIN, R. Toward a quantitative evaluation of Lewis acid strength. A ^{13}C NMR study of the interaction of boron trifluoride with diethyl ether. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 137, n. 1-3, p. 213-221, 1999.

FERREIRA, V. F.; DE SOUZA, M. C. B. V.; CUNHA, A. C.; PEREIRA, L. O. R.; FERREIRA, M. L. G. Recent advances in the synthesis of pyrroles. **Organic Preparations and Procedures International**, v. 33, n. 5, p. 411-454, 2001.

FILLION, E.; DUMAS, A. M.; KUROPATWA, B. A.; MALHOTRA, N. R.; SITLER, T. C. Yb(OTf)₃-catalyzed reactions of 5-alkylidene Meldrum's acids with phenols: one-pot assembly of 3,4-dihydrocoumarins, 4-chromanones, coumarins, and chromones. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 71, n. 1, p. 409-412, 2006.

FREITAG, M.; SCHEMIES, J.; LARSEN, T.; EL GAGHLAB, K.; SCHULZ, F.; RUMPF, T.; JUNG, M.; LINK, A. Synthesis and biological activity of splitomicin analogs targeted at human NAD⁺-dependent histone deacetylases (sirtuins). **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 19, n. 12, p. 3669-3677, 2011.

FÜRSTNER, A.; HUPPERTS, A.; PTOCK, A.; JANSSEN, E. "Site selective" formation of low-valent titanium reagents: an "instant" procedure for the reductive coupling of oxo amides to indoles. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 59, n. 18, p. 5215-5229, 1994.

GANG, W.; HAIJUN, T.; YIPING, Z.; YINGYING, W.; ZHUBIN, H.; GUIPENG, Y.; CHUNYUE, P. Series of D- π -A system based on isoindigo dyes for DSSC: synthesis, electrochemical and photovoltaic properties. **Synthetic Metals**, v. 187, p. 17-23, 2014.

GAO, P.; GRÄTZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 8, p. 2448-2463, 2014.

GHASHANG, M. Zinc hydrogen sulfate promoted multi-component preparation of highly functionalized piperidines. **Letters in Organic Chemistry**, v. 9, n. 7, p. 497-502, 2012.

GHASSAMIPOUR, S.; SARDARIAN, A. R. Facile catalyzed preparation of 14-aryl- or alkyl-14-*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes by dodecylphosphonic acid and dodecylsulfamic acid: environmentally benign methods. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 49, n. 3, p. 669-674, 2012.

GHODRATBEIGI, M.; RASHIDI-RANJBAR, P.; ABBASI, A. Design, modeling and synthesis of molecular tweezers with self-assembly properties. **Journal of Molecular Structure**, v. 990, n. 1-3, p. 140-151, 2011.

GONG, J.; LIANG, J.; SUMATHY, K. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel materials. **Renewable and Sustainable Energy reviews**, v. 16, n. 8, p. 5848-5860, 2012.

GONG, K.; FANG, D.; WANG, H.-L.; ZHOU, X.-L.; LIU, Z.-L. The one-pot synthesis of 14-alkyl- or aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes catalyzed by task-specific ionic liquid. **Dyes and Pigments**, v. 80, n. 1, p. 30-33, 2009.

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

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

GRÄTZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 1-3, p. 3-14, 2004.

GRÄTZEL, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 20, p. 6841-6851, 2005.

GRÄTZEL, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 11, p. 1788-1798, 2009.

GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. The emergence of perovskite solar cells. **Nature Photonics**, v. 8, n. 7, p. 506-514, 2014.

GROSSE, A. V.; IPATIEFF, V. N. New metal halide catalysts for hydrocarbon reactions. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 1, n. 6, p. 559-566, 1937.

GUILBAULT, G. G. **Practical fluorescence**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1990.

GUILLÉN, E.; CASANUEVA, F.; ANTA, J. A.; VEJA-POOT, A.; OSKAM, G.; ALCÁNTARA, R.; FERNÁNDEZ-LORENZO, C.; MARTÍN-CALLEJA, J. Photovoltaic performance of nanostructured zinc oxide sensitized with xanthene dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 200, n. 2-3, p. 364-370, 2008.

GUPTA, A.; ALI, A.; SINGH, B.; BILIC, A.; BACH, U.; EVANS, R. A. Molecular engineering for panchromatic absorbing oligothiophene donor- π -acceptor organic semiconductors. **Tetrahedron**, v. 68, n. 46, p. 9440-9447, 2012.

GUTIÉRREZ, M. I.; GARCÍA, N. A. Dark and photoinduced interactions between xanthene dyes and quinones. **Dyes and Pigments**, v. 38, n.4, p. 195-209, 1998.

HACHIYA, S.; ASAI, K.; KONISHI, G.-I. Environment-responsive multicolor fluorescent dyes based on nitrophenyl or nitrophenylethynyl oligothiophene derivatives: correlation between fluorescence and π -conjugation length. **Tetrahedron Letters**, v. 54, n. 26, p. 3317-3320, 2013.

HAFEZ, H. N.; HEGAB, M. I.; AHMED-FARAG, I. S.; EL-GAZZAR, A. B. A. A facile regioselective synthesis of novel *spiro*-thioxanthene and *spiro*-xanthene-9',2-[1,3,4]thiadiazole derivatives as potential analgesic and anti-inflammatory agents. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 18, n. 16, p. 4538-4543, 2008.

HAJIPOUR, A. R.; GHAYEB, Y.; SHEIKHAN, N.; RUOHO, A. E. Brønsted acid ionic liquid as an efficient and reusable catalyst for synthesis of 14-aryl- or 14-alkyl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes under solvent-free conditions. **Synlett**, n. 5, p. 741-744, 2010.

HANTZSCH, A. Ueber die synthese pyridinartiger verbindungen aus acetessigäther und aldehydammoniak. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 215, n. 1, p. 1-82, 1882.

HANTZSCH, A. Neue bildungsweise von pyrrolderivaten. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 23, n. 1, p. 1474-1476, 1890.

HARA, K.; HORIGUCHI, T.; KINOSHITA, T.; SAYAMA, K.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 64, n. 2, p. 115-134, 2000.

HARA, K.; KURASHIGE, M.; DAN-OH, Y.; KASADA, C.; SHINPO, A.; SUGA, S.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. Design of new coumarin dyes having thiophene moieties for highly efficient organic-dye-sensitized solar cells. **New Journal of Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 783-785, 2003a.

HARA, K.; SATO, T. KATO, R.; FURUBE, A.; OHGA, Y.; SHINPO, A.; SUGA, S.; SAYAMA, K.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 2, p. 597-606, 2003b.

HARA, K.; TACHIBANA, Y.; OHGA, Y.; SHINPO, A.; SUGA, S.; SAYAMA, K.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells based on novel coumarin dyes. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 77, n. 1, p. 89-103, 2003c.

HARA, K.; WANG, Z.-S.; SATO, T.; FURUBE, A.; KATO, R.; SUGIHARA, H.; DAN-OH, Y.; KASADA, C.; SHINPO, A.; SUGA, S. Oligothiophene-containing coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 32, p. 15476-15482, 2005.

HATCHETT, C. An analysis of a mineral substance from north America, containing a metal hitherto unknown. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 92, p. 49-66, 1802.

HE, Z.; ZHONG, C.; SU, S.; XU, M.; WU, H.; CAO, Y. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. **Nature Photonics**, v. 6, p. 591-595, 2012.

HEINKE, R.; CARLINO, L.; KANNAN, S.; JUNG, M.; SIPPL, W. Computer- and structure-based lead design epigenetic targets. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 19, n. 12, p. 3605-3615, 2011.

HERMANN, A. M. Polycrystalline thin-film solar cells – a review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 55, n. 1-2, p. 75-81, 1998.

HILDERBRAND, S. A.; WEISSLEDER, R. One-pot synthesis of new symmetric and asymmetric xanthene dyes. **Tetrahedron Letters**, v. 48, n. 25, p. 4383-4385, 2007.

HOLLOWAY, C. E.; MELNIK, M. Niobium organometallic compounds: analysis and classification of crystallographic data. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 303, n.1, p. 1-38, 1986.

HOU, J.-T.; GAO, J. W.; ZHANG, Z.-H. NbCl₅: an efficient catalyst for one-pot synthesis of α -aminophosphonates under solvent-free conditions. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 47-53, 2011.

HOWARTH, J.; GILLESPIE, K. Investigations into the use of niobium and tantalum complexes as Lewis acids. **Tetrahedron Letters**, v. 37, n. 33, p. 6011-6012, 1996.

HUANG, L.; LEI, T.; LIN, C.; KUANG, X.; CHEN, H.; ZHOU, H. Blumeaxanthene II, a novel xanthene from *Blumea riparia* DC. **Fitoterapia**, v. 81, n. 5, p. 389-392, 2010.

HUBERT-PFALZGRAF, L. G. Niobium & tantalum: inorganic & coordination chemistry. In: KING, R. B. (Ed.) **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**. 2nd ed. Chichester: Wiley, 2005.

HUG, H.; BADER, M.; MAIR, P.; GLATZEL, T. Biophotovoltaics: natural pigments in dye-sensitized solar cells. **Applied Energy**, v. 115, p. 216-225, 2014.

HUNNUR, R. K.; SUNILKUMAR, B.; KUMAR, P. S.; SRINIVASULU, N.; UDUPI, R. H.; BINDU, V. H. Silica sulfuric acid: a simple, efficient, and reusable heterogeneous catalyst for the one-pot synthesis of aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes under conventional heating and solvent-free conditions. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 44, n. 2, p. 143-147, 2008.

IINUMA, M.; TANAKA, T.; MIZUNO, M.; KATSUZAKI, T.; OGAWA, H. Structure-activity correlation of flavonoids for inhibition of bovine lens aldose reductase. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 37, n. 7, p. 1813-1815, 1989.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key world energy statistics**. Paris: IEA, 2013a. 80 p. Disponível em:
< <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2013.pdf>>. Acesso em: 10 maio 2014.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Trends 2013 in photovoltaic applications:** survey report of selected IEA countries between 1992 and 2012. Paris: IEA, 2013b. 79 p. Disponível em: <http://iea-pvps.org/fileadmin/dam/public/report/statistics/FINAL_TRENDS_v1.02.pdf>. Acesso em: 11 dezembro 2014.

ISAMBERT, N.; LAVILLA, R. Heterocycles as key substrates in multicomponent reactions: the fast lane towards molecular complexity. **Chemistry: A European Journal**, v. 14, n. 28, p. 8444-8454, 2008.

JAGDALE, A. R.; SUDALAI, A. *p*-Toluenesulfonic acid mediated hydroarylation of cinnamic acids with anisoles and phenols under metal and solvent-free conditions. **Tetrahedron Letters**, v. 48, n. 28, p. 4895-4898, 2007.

JAIN, S. L.; PRASAD, V. V. D. N.; SAIN, B. Alumina supported MoO₃: an efficient and reusable heterogeneous catalyst for synthesis of 3,4-dihydropyridine-2(*1H*)-ones under solvent free conditions. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 4, p. 499-503, 2008.

JAMISON, J. M.; KRABILL, K.; HATWALKAR, A.; JAMISON, E.; TSAI, C. C. Potentiation of the antiviral activity of poly r(A-U) by xanthene dyes. **Cell Biology International Reports**, v. 14, n. 12, p. 1075-1084, 1990.

JAYAWEERA, P. V. V.; PERERA, A. G. U.; TENNAKONE, K. Why Gratzel's cell works so well. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, n. 3, p. 707-711, 2008.

JHA, A.; BEAL, J. Convenient synthesis of 12*H*-benzo[*a*]xanthenes from 2-tetralone. **Tetrahedron Letters**, v. 45, n. 49, p. 8999-9001, 2004.

JIA, C.; PIAO, D.; OYAMADA, J.; LU, W.; KITAMURA, T.; FUJIWARA, Y. Efficient activation of aromatic C-H bonds for addition to C-C multiple bonds. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1992-1995, 2000.

JIN, T.-S.; LIU, L.-B.; YIN, Y.; ZHAO, Y.; LI, T.-S. Clean synthesis of 14-alkyl and 14-aryl-14-*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes. **Letters in Organic Chemistry**, v. 3, n. 8, p. 591-596, 2006.

KANDAVELU, V.; HUANG, H.-S.; JIAN, J.-L.; YANG, T. C.-K.; WANG, K.-L.; HUANG, S.-T. Novel iminocoumarin dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. **Solar Energy**, v. 83, n. 4, p. 574-581, 2009.

KAPPE, C. O. Biologically active dihydropyrimidones of the biginelly-type – a literature survey. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 35, n. 12, p. 1043-1052, 2000.

KARAMI, B.; ZARE, Z.; ESKANDARI, K. Molybdate sulfonic acid: Preparation, characterization and application as an effective and reusable catalyst for octahydroxanthene-1,8-dione synthesis. **Chemical Papers**, v. 67, n. 2, p. 145-154, 2013.

KHOSROPOUR, A. R.; KHODAEI, M. M.; MOGHANNIAN, H. A facile, simple and convenient method for the synthesis of 14-alkyl or aryl-14-*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes catalyzed by *p*-TSA in solution and solvent-free conditions. **Synlett**, n. 6, p. 0955-0958, 2005.

KIM, H.; YUN, J. Copper-catalyzed asymmetric 1,4-hydroboration of coumarins with pinacolborane: asymmetric synthesis of dihydrocoumarins. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 352, n. 11-12, p. 1881-1885, 2010.

KNIGHT, C. G.; STEPHENS, T. Xanthene-dye-labelled phosphatidylethanolamines as probes of interfacial pH. Studies in phospholipid vesicles. **Biochemical Journal**, v. 258, p. 683-687, 1989.

KNIGHT, D. W.; LITTLE, P. B. The first efficient method for the intramolecular trapping of benzyne by phenols: a new approach to xanthenes. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, n. 15, p. 1771-1777, 2001.

KOBAYASHI, S. Rare earth metal trifluoromethanesulfonates as water-tolerant Lewis acid catalysts in organic synthesis. **Synlett**, n. 9, p. 689-701, 1994.

KOBAYASHI, S.; BUSUJIMA, T.; NAGAYAMA, S. A novel classification of Lewis acids on the basis of activity and selectivity. **Chemistry: A European Journal**, v. 6, n. 19, p. 3491-3494, 2000.

KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 17, p. 6050-6051, 2009.

KRAJNIAK, E. R.; RITCHIE, E.; TAYLOR, W. C. Experiments on the synthesis of some coumarin derivatives. **Australian Journal of Chemistry**, v. 26, n. 4, p. 899-906, 1973.

KUMAR, A.; SHARMA, S.; MAURYA, R. A.; SARKAR, J. Diversity oriented synthesis of benzoxanthene and benzochromene libraries via one-pot, three-component reactions and their anti-proliferative activity. **Journal of Combinatorial Chemistry**, v. 12, n.1, p. 20-24, 2010.

KUMARI, P.; YATHINDRANATH, V.; CHAUHAN, S. M. S. Facile and efficient synthesis of 14-alkyl- or aryl-14-*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes using sulfonyl-functionalized ionic liquids. **Synthetic Communications**, v. 38, n. 4, p. 637-648, 2008.

KUO, C.-W.; FANG, J.-M. Synthesis of xanthenes, indanes, and tetrahydronaphthalenes via intramolecular phenyl-carbonyl coupling reactions. **Synthetic Communications**, v. 31, n. 6, 2001.

LACERDA Jr., V.; DOS SANTOS, D. A.; DA SILVA-FILHO, L. C.; GRECO, S. J.; DOS SANTOS, R. B. The growing impact of niobium in organic synthesis and catalysis. **Aldrichimica Acta**, v. 45, n. 1, p. 19-27, 2012.

LACHMANN, G.; DU PLESSIS, J. A. K.; DU TOIT, C. J. The role of niobium(V) chloride in the catalytic cyclotrimerization of phenylacetylene. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 42, n. 2, p. 151-159, 1987.

LACHMANN, G.; DU PLESSIS, J. A. K.; DU TOIT, C. J. Photo-enhanced catalysis of the cyclotrimerization of phenylacetylene by the niobium(V) chloride system. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 58, n. 2, p. 143-149, 1990.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3rd ed. New York: Springer, 2006. 954 p.

LASZLO, P.; TESTON, M. Determination of the acidity of Lewis acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 24, p. 8750-8754, 1990.

LAWSON, M.; UCHIECHOWSKA, U.; SCHEMIES, J.; RUMPF, T.; JUNG, M.; SIPPL, W. Inhibitors to understand molecular mechanisms of NAD⁺-dependent deacetylases (sirtuins). **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1799, n. 10-12, p. 726-739, 2010.

LEE, J. K.; KIM, H. S.; YUN, S. J. Synthesis of organic dye containing an alkylsulfanyl-bridged bithienyl π -linker and its use in dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 275, p. 47-53, 2014.

LEE, J.-M.; TSENG, T.-H.; LEE, Y.-J.; An efficient synthesis of neoflavonoid antioxidants based on montmorillonite K-10 catalysis. **Synthesis**, n. 15, p. 2247-2254, 2001.

LI, J. J. **Name Reactions: a collection of detailed reaction mechanisms**. 3rd ed. New York: Springer, 2006. 652 p.

LI, K.; FORESEE, L. N.; TUNGE, J. A. Trifluoroacetic acid-mediated hydroarylation: synthesis of dihydrocoumarins and dihydroquinolones. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 70, n. 7, p. 2881-2883, 2005.

LI, X.; MAO, Z.; WANG, Y.; CHEN, W.; LIN, X. Molecular iodine-catalyzed and air-mediated tandem synthesis of quinolines via three-component reaction of amines, aldehydes, and alkynes. **Tetrahedron**, v. 67, n. 21, p. 3858-3862, 2011.

LI, X.-M.; LIN, M.; WANG, Y.-H.; LIU, X. Four new stilbenoids from the lianas of *Gnetum montanum* f. *megalocarpum*. **Planta Medica**, v. 70, n. 2, p. 160-165, 2004.

LI, Y.; SONG, P.; LIU, J.; SU, R.; ZHAO, M. Charge transfer and optoelectronic properties in the triarylamine-based donor-bridge- π acceptor dyes for dye-sensitised solar cells. **Molecular Simulation**, v. 39, n. 7, p. 521-528, 2013.

LIMSUWAN, S.; TRIP, E. N.; KOUWEN, T. R. H. M.; PIERSMA, S.; HIRANRAT, A.; MAHABUSARAKAM, W.; VORAVUTHIKUNCHAI, S. P.; VAN DIJL, J. A.; KAYSER, O. Rhodomyrton: a new candidate as natural antibacterial drug from *Rhodomirtus tomentosa*. **Phytomedicine**, v. 16, n. 6-7, p. 645-651, 2009.

LIU, J.; DIWU, Z. L.; LEUNG, W.-Y. Synthesis and photophysical properties of new fluorinated benzo[*c*]xanthene dyes as intracellular pH indicators. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 11, n. 22, p. 2903-2905, 2001.

LIU, J.; WANG, K.; XU, F.; TANG, Z.; ZHENG, W.; ZHANG, J.; LI, C.; YU, T.; YOU, X. Synthesis and photovoltaic performances of donor- π -acceptor dyes utilizing 1,3,5-triazine as π dyes. **Tetrahedron Letters**, v. 52, n. 48, p. 6492-6496, 2011.

LONGO, C.; DE PAOLI, M.-A. Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 6, p. 889-901, 2003.

LU, C.; DUBROVSKIY, A. V.; LAROCK, R. C. Synthesis of 9-substituted xanthenes by the condensation of arynes with *ortho*-hydroxychalcones. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 17, p. 2202-2205, 2012.

LU, J.; BAI, Y.-J.; GUO, Y.-H.; WANG, Z.-J.; MA, H. R. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ catalyzed Biginelli reaction. One-pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 20, n. 7, p. 681-687, 2002.

LU, J.; BAI, Y.-J.; WANG, Z.; YANG, B.; MA, H. One-pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(*1H*)-ones using lanthanum chloride as a catalyst. **Tetrahedron Letters**, v. 41, n. 47, p. 9075-9078, 2000.

LU, J.; MA, H. Iron(III)-catalyzed synthesis of dihydropyrimidinones. Improved conditions for the Biginelli reaction. **Synlett**, n. 1, p. 63-64, 2000.

LUECHAI, A.; POOTRAKULCHOTE, N.; KENGTHANOMMA, T.; VANALABHPATANA, P.; THAMYONGKIT, P. Photosensitizing triarylamine- and triazine-cored porphyrin dimers for dye-sensitized solar cells. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 753, p. 27-33, 2014.

LUO, Y. R.; BENSON, S. W. A new electronegativity scale. 12. Intrinsic Lewis acid strength for main-group elements. **Inorganic Chemistry**, v. 30, n. 7, p. 1676-1677, 1991.

MA, X.; HUA, J.; WU, W.; JIN, Y.; MENG, F.; ZHAN, W.; TIAN, H. A high-efficiency cyanine dye for dye-sensitized solar cells. **Tetrahedron**, v. 64, n. 2, p. 345-350, 2008.

MA, Y.; QIAN, C.; XIE, M.; SUN, J. Lanthanide chloride catalyzed imino Diels-Alder reaction. One-pot synthesis of pyrano[3,2-*c*]- and furo[3,2-*c*]quinolines. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 64, n. 17, p. 6462-6467, 1999.

MAETA, H.; NAGASAWA, T.; HANDA, Y.; TAKEI, T.; OSAMURA, Y.; SUZUKI, K. Unexpected outcome of NbCl₅-promoted Sakurai reaction: mechanistic implications relevant to C₄H₇⁺ species. **Tetrahedron Letters**, v. 36, n. 6, p. 899-902, 1995.

MANNICH, C.; KRÖSCHE, W. Ueber ein kondensationsprodukt aus formaldehyd, ammoniak und antipyrin. **Archiv der Pharmazie**, v. 250, n. 1, p. 647-667, 1912.

MANOHARAN, S.; ANANDAN, S. Cyanovinyl substituted benzimidazole based (D- π -A) organic dyes for fabrication of dye sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 105, p. 223-231, 2014.

MANZANO-AGUGLIARO, F.; ALCAYDE, A.; MONTOYA, F. G.; ZAPATA-SIERRA, A.; GIL, C. Scientific production of renewable energies worldwide: an overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 134-143, 2013.

MARAIS, J. P. J.; DEAVOURS, B.; DIXON, R. A.; FERREIRA, D. The stereochemistry of flavonoids. In: GROTEWOLD, E. (Ed.) **The Science of Flavonoids**. New York: Springer, 2006.

MARTINHO, J. M. G. Heavy-atom quenching of monomer and excimer pyrene fluorescence. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 18, p. 6687-6692, 1989.

MARTINS, L. M.; DA SILVA, B. H. S. T.; DE MENEZES, M. L.; DA SILVA-FILHO, L. C. Niobium pentachloride promoted synthesis of tetrahydropyridines by multicomponent reaction. **Heterocyclic Letters**, v. 3, n. 3, p. 307-317, 2013.

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

MATIYCHUK, V. S.; MARTYAK, R. L.; OBUSHAK, N. D.; OSTAPIUK, Y. V.; PIDLYPNYI, N. I. 3-Aryl-2-chloropropanals in hantzsch synthesis of pyrroles. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 40, n. 9, p. 1218-1219, 2004.

McGUIRE, M. A.; SHILCRAT, S. C.; SORENSON, E. An efficient asymmetric catalytic hydrogenation of 4-arylcoumarins, preparation of a key intermediate in the synthesis of a class of endothelin receptor antagonists. **Tetrahedron Letters**, v. 40, n. 17, p. 3293-3296, 1999.

McMURRY, J. **Química Orgânica: combo**. 6ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 925 p.

MEKKAWI, D. E.; ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. The interaction and photostability of some xanthenes and selected azo sensitizing dyes with TiO₂ nanoparticles. **International Journal of Photoenergy**, v. 7, n. 2, p. 95-101, 2005.

MIKROYANNIDIS, J. A.; TSAGKOURNOS, D. V.; BALRAJU, P.; SHARMA, G. D. Low band gap dyes based on 2-styryl-5-phenylazo-pyrrole: synthesis and application for efficient dye-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 8, p. 4152-4161, 2011.

MIRJALILI, B. F.; BAMONIRI, A.; AKBARI, A.; TAGHAVINIA, N. Nano-TiO₂: an eco-friendly and re-usable catalyst for the synthesis of 14-aryl or alkyl-14H-dibenzo[*a,j*]xanthenes. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 8, n. 1, p. 129-134, 2011.

MORIKAWA, H.; NISHIMOTO, Y.; NAOMOTO, H.; KAWAMA, Y.; TAKAMI, A.; ARIMOTO, S.; ISHIHARA, T.; NAMBA, K. 16.0% Efficiency of large area (10 cm x 10 cm) thin film polycrystalline silicon solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 53, n. 1-2, p. 23-28, 1998.

NAGARAPU, L.; BASEERUDDIN, M.; KUMARI, N. V.; KANTEVARI, S.; RUDRADAS, A. P. Efficient synthesis of aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes using NaHSO₄-SiO₂ or 5 % WO₃/ZrO₂ as heterogeneous catalysts under conventional heating in a solvent-free media. **Synthetic Communications**, v. 37, n. 15, p. 2519-2525, 2007.

NAGAWADE, R. R.; KOTHARKAR, S. A.; SHINDE, D. B. Titanium(IV) chloride catalyzed one-pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(*IH*)-ones and thiones. **Mendeleev Communications**, v. 15, n. 4, p. 150-151, 2005.

NAIDU, K. R. M.; KRISHNA, B. S.; KUMAR, M. A.; ARULSELVAN, P.; KHALIVULLA, S. I.; LASEKAN, O. Design, synthesis and antiviral potential of 14-aryl/heteroaryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes using an efficient polymer-supported catalyst. **Molecules**, v. 17, n. 6, p. 7543-7555, 2012.

NASR-ESFAHANI, M; ABDIZADEH, T. Preparation, characterization and use of vanadatesulfuric acid as a new and eco-benign nanocatalyst for the synthesis of 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes under solvent-free conditions. **Revue Roumaine Chimie**, v. 58, n. 1, p. 27-35, 2013.

NASSERI, M. A.; ALLAHRESANI, A.; ESMAEILI, A. A. Niobium pentachloride catalyzed one-pot multicomponent condensation of β -naphthol, aryl aldehydes and cyclic 1,3-dicarbonyl compounds. **Letters in Organic Chemistry**, v. 11, n. 2, p. 91-96, 2014.

NECKERS, D. C. Rose bengal. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 47, n. 1, p. 1-29, 1989.

NEUGEBAUER, R. C.; UCHIECHOWSKA, U.; MEIER, R.; HRUBY, H.; VALKOV, V.; VERDIN, E.; SIPPL, W.; JUNG, M. Structure-activity studies on splitomicin derivatives as sirtuin inhibitors and computational prediction of binding mode. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 51, n. 5, p. 1203-1213, 2008.

NIJEGORODOV, N.; LUHANGA, P. V. C.; NKOMA, J. S.; WINKOUN, D. P. The influence of planarity, rigidity and internal heavy atom upon fluorescence parameters and the intersystem crossing rate constant in molecules with the biphenyl basis. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 64, n. 1, p. 1-5, 2006.

NISHIMURA, S.; TAKI, M.; TAKAISHI, S.; IJIMA, Y.; AKIYAMA, T. Structures of 4-aryl-coumarin (neoflavone) dimers isolated from *Pistacia chinensis* bunge and their estrogen-like activity. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 48, n. 4, p. 505-508, 2000.

NISHIYAMA, T.; SAKITA, K.; FUCHIGAMI, T. FUKUI, T. Antioxidant activities of fused heterocyclic compounds, xanthene-2,7-diols with BHT or catechol skeleton. **Polymer Degradation and Stability**, v. 62, n. 3, p. 529-534, 1998.

NOGUEIRA, C. R.; LOPES, L. M. X. Antiplasmodial natural products. **Molecules**, v. 16, n. 3, p. 2146-2190, 2011.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, p. 737-740, 1991.

ODO, J.; TORIMOTO, S.; NAKANISHI, S.; NIITANI, T.; AOKI, H.; INOBUCHI, M.; YAMASAKI, Y. Photodegradation of environmental mutagens by visible irradiation in the presence of xanthene dyes as photosensitizers. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 60, n.7, p. 846-853, 2012.

OMOLO, J. J.; JOHNSON, M. M.; VAN VUUREN, S. F.; KONING, C. B. The synthesis of xanthenes, xanthenediones, and spirobenzofurans: their antibacterial and antifungal activity. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 21, n. 23, p. 7085-7088, 2011.

ONO, T.; YAMAGUCHI, T.; ARAKAWA, H. Study on dye-sensitized solar cell using novel infrared dye. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 6-7, p. 831-835, 2009.

OTERO, A.; ANTIÑOLO, A.; LARA, A. Niobium organometallics. In: CRABTREE, R. H.; MINGOS, D. M. P. (Eds.) **Comprehensive Organometallic Chemistry III**, New York: Elsevier, vol. 5, cap. 2, p. 61-100, 2007.

PARK, K.-H.; KIM, T.-Y.; HAN, S.; KO, H.-S.; LEE, S.-H.; SONG, Y.-M.; KIM, J.-H.; LEE, J.-W. Light harvesting over a wide range of wavelength using natural dyes of gardenia and cochineal for dye-sensitized solar cells. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 128, p. 868-873, 2014.

PASUNOOTI, K. K.; SONG, J.-L.; CHAI, H.; AMALADASS, P.; DENG, W.-Q.; LIU, X.-W. Synthesis, characterization and application of *trans*-D-B-A-porphyrin based dyes in dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 218, n. 2-3, p. 219-225, 2011.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

PEREIRA, Jr., R. F. Nióbio. In: RODRIGUES, A. F. S. (Ed.) **Economia Mineral do Brasil**, Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, p. 129-147, 2009.

PEREIRA, Jr., R. F.; ROSA, F. F. Nióbio. In: LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. (Eds.) **Sumário Mineral 2012**, Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, p. 93-94, 2012.

PIZZOLATTI, M. G.; VENSON, A. F.; SMÂNIA, A. Jr.; SMÂNIA, E. F. A.; BRAZ-FILHO, R. Two epimeric flavalignans from *Trichilia catigua* (meliaceae) with antimicrobial activity. **Zeitschrift für Naturforschung C**, v. 57c, n. 5-6, p. 483-488, 2002.

POLO, A. S.; ITOKAZU, M. K.; IHA, N. Y. M. Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1343-1361, 2004.

POSAKONY, J.; HIRAO, M.; STEVENS, S.; SIMON, J. A.; BEDALOV, A. Inhibitors of Sir2: evaluation of splitomicin analogues. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 47, n. 10, p. 2635-2644, 2004.

POUPELIN, J. P.; SAINT-RUF, G.; FOUSSARD-BLANPIN, O.; NARCISSE, G.; UCHIDA-ERNOUF, G.; LACROIX, R. Synthesis and anti-inflammatory properties of bis(2-hydroxy-1-naphthyl)methane derivatives. I. Monosubstituted derivatives. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 67-71, 1978a.

POUPELIN, J. P.; SAINT-RUF, G.; LACROIX, R.; NARCISSE, G.; FOUSSARD-BLANPIN, O.; UCHIDA-ERNOUF, G. Synthesis and anti-inflammatory properties of bis(2-hydroxy-1-naphthyl)methane derivatives. II. Polysubstituted and polycyclic derivatives. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 381-385, 1978b.

PRADHAN, B.; BATABYAL, S. K.; PAL, A. J. Vertically aligned ZnO nanowire arrays in Rose Bengal-based dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 9, p. 769-773, 2007.

PRASAD, D.; NATH, M. PEG-SO₃H catalyzed, environmentally benign synthesis of 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes under solvent-free conditions. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 1, p. 93-96, 2012.

PRASAD, D.; PREETAM, A.; NATH, M. Microwave assisted green synthesis of dibenzo[*a,j*]xanthenes using *p*-dodecylbenzenesulfonic acid as an efficient Brønsted acid catalyst under solvent-free conditions. **Comptes Rendus Chimie**, v. 15, n. 8, p. 675-678, 2012.

QI, H.; ZHU, B.; ABE, N.; SHIN, Y.; MURATA, Y.; NAKAMURA, Y. Involvement of intracellular oxidative stress-sensitive pathway in phloxine B-induced photocytotoxicity in human T lymphocytic leukemia cells. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, n. 6, p. 1841-1847, 2012.

QU, S.; HUA, J.; TIAN, H. New D- π -A dyes for efficient dye-sensitized solar cells. **Science China Chemistry**, v. 55, n. 5, p. 677-697, 2012.

RAFIEE, Z.; KHALILI, S. Synthesis and characterization of highly soluble and thermally stable new polyimides based on 3,5-diamino benzoyl amino phenyl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthene. **Polymer Bulletin**, v. 70, n. 8, p. 2423-2435, 2013.

RAHMATPOUR, A. An efficient, high yielding and eco-friendly method for the synthesis of 14-aryl- or 14-alkyl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes using polyvinylsulfonic acid as a recyclable Brønsted acid catalyst. **Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly**, v. 142, n. 12, p. 1259-1263, 2011.

RAHMATPOUR, A.; AALAIE, J. Polystyrene-supported aluminum chloride: an efficient and recyclable green catalyst for one-pot synthesis of 14-aryl or alkyl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes. **Heteroatom Chemistry**, v. 22, n. 1, p. 51-54, 2011.

RAMÓN, D. J.; YUS, M. Asymmetric multicomponent reactions (AMCRs): the new frontier. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 11, p. 1602-1634, 2005.

RANU, B. C.; HAJRA, A.; JANA, U. Indium(III) chloride-catalyzed one-pot synthesis of dihydropyrimidinones by a three-component coupling of 1,3-dicarbonyl compounds, aldehydes, and urea: an improved procedure for the Biginelli reaction. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 65, n. 19, p. 6270-6272, 2000.

RAO, G. B. D.; KAUSHIK, M. P.; HALVE, A. K. An efficient synthesis of naphtha[1,2-*e*]oxazinone and 14-substituted-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthene derivatives promoted by zinc oxide nanoparticle under thermal and solvent free conditions. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 22, p. 2741-2744, 2012.

RAVINDRANATH, B.; SESHADRI, T. R. Structural studies on santalin permethyl ether. **Phytochemistry**, v. 12, n. 11, p. 2781-2788, 1973.

REDDY, C. V.; MAHESH, M.; RAJU, P. V. K.; BABU, T. R.; REDDY, V. V. N. Zirconium(IV) chloride catalyzed one-pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(*1H*)-ones. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 14, p. 2657-2659, 2002.

RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21st CENTURY. **Global Status Report**. Paris: REN21, 2013. 178 p. Disponível em: <http://www.ren21.net/portals/0/documents/resources/gsr/2013/gsr2013_lowres.pdf>. Acesso em: 11 dezembro 2014.

RESENDE, F. O.; RODRIGUES-FILHO, E.; LUFTMANN, H.; PETEREIT, F.; DE MELLO, J. C. P. Phenylpropanoid substituted flavan-3-ols from *Trichilia catigua* and their in vitro antioxidative activity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 11, p. 2087-2093, 2011.

ROELEN, F.; HUVAERE, K.; DHOOGHE, W.; VAN CLEEMPUT, M.; COMHAIRE, F.; DE KEUKELEIRE, D. Regioselective synthesis and estrogenicity of (\pm)-8-alkyl-5,7-dihydroxy-4-(4-hydroxyphenyl)-3,4-dihydrocoumarins. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 40, n. 10, p. 1042-1051, 2005.

ROMO-FERNÁNDEZ, L. M.; GUERRERO-BOTE, V. P.; MOYA-ANEGÓN, F. World scientific production on renewable energy, sustainability and the environment. **Energy for Sustainable Development**, v. 16, n. 4, p. 500-508, 2012.

ROSE, H. Niobium. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 52, n. 2, p. 260-261, 1844.

ROSTAMIZADEH, S.; SHADJOU, N.; AMANI, A. M.; BALALAIE, S. Silica supported sodium hydrogen sulphate (NaHSO₄/SiO₂): a mild and efficient reusable catalyst for the synthesis of aryl-14-*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes under solvent-free conditions. **Chinese Chemical Letters**, v. 19, n. 10, p. 1151-1155, 2008.

RUDNICK, R. L.; FOUNTAIN, D. M. Nature and composition of the continental crust: a lower crustal perspective. **Reviews of Geophysics**, v. 33, n. 3, p. 267-309, 1995.

SABITHA, G.; REDDY, G. S. K. K.; REDDY, K. B.; YADAV, J. S. Vanadium(III) chloride catalyzed Biginelli condensation: solution phase library generation of dihydropyrimidin-(*2H*)-ones. **Tetrahedron Letters**, v. 44, n. 34, p. 6497-6499, 2003.

SABITHA, G.; REDDY, M. S. K.; ARUNDHATHI, K.; YADAV, J. S. VCl₃-catalyzed aza-Diels-Alder reaction: one-pot synthesis of pyrano[3,2-*c*]quinolines and furo[3,2-*c*]quinolines. **Arkivoc**, v. 6, p. 153-160, 2006.

SAINI, A.; KUMAR, S.; SANDHU, J. S. A new LiBr-catalyzed, facile and efficient method for the synthesis of 14-alkyl or aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes and tetrahydrobenzo[*b*]pyrans under solvent-free conventional and microwave heating. **Synlett**, n. 12, p. 1928-1932, 2006.

SASHIDHARA, K. V.; KUMAR, A.; DODDA, R. P.; KUMAR, B. A new iodine catalyzed regioselective synthesis of xanthene synthons. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 26, p. 3281-3283, 2012.

SATCHELL, D. P. N.; SATCHELL, R. S. Quantitative aspects of the Lewis acidity of covalent metal halides and their organo derivatives. **Chemical Reviews**, v. 69, n. 3, 1969.

SATO, M.; OSHIMA, K. Reduction of organic compounds with low-valent niobium (NbCl₅/NaAlH₄). **Chemistry Letters**, n. 2, p. 157-160, 1982.

SCHEMIES, J.; SIPPL, W.; JUNG, M. Histone deacetylase inhibitors that target tubulin. **Cancer Letters**, v. 280, n. 2, p. 222-232, 2009.

SEMENIUCHENKO, V.; GROTH, U.; KHILYA, V. Synthesis of chroman-2-ones by reduction of coumarins. **Synthesis**, n. 21, p. 3533-3556, 2009.

SEMWAL, A.; NAYAK, S. K. Copper(II) bromide-catalyzed imino Diels-Alder reaction: synthesis of pyrano[3,2-*c*]- and furo[3,2-*c*]tetrahydroquinolines. **Synthetic Communications**, v. 36, n. 2, p. 227-236, 2006.

SEO, K. D.; CHOI, I. T.; PARK, Y. G.; KANG, S.; LEE, J. Y.; KIM, H. K. Novel D-A- π -A coumarin dyes containing low band-gap chromophores for dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 94, n. 3, p. 469-474, 2012.

SEO, K. D.; SONG, H. M.; LEE, M. J.; PASTORE, M.; ANSELMINI, C.; DE ANGELIS, F.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M.; KIM, H. K. Coumarin dyes containing low-band-gap chromophores for dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 90, n. 3, p. 304-310, 2011.

SERVICE, R. F. Outlook brightens for plastic solar cells. **Science**, v. 332, n. 6027, p. 293-303, 2011.

SHAABANI, A.; MALEKI, A.; REZAYAN, A. H.; SARVARY, A. Recent progress of isocyanide-based multicomponent reactions in Iran. **Molecular Diversity**, v. 15, n. 1, p. 41-68, 2011.

SHAFIEE, M. R. M.; NAJAFABADI, B. H.; GHASHANG, M. Nickel (II) chloride hexahydrate as an efficient catalyst for the preparation of highly functionalized piperidine derivatives. **Journal of Chemical Research**, v. 36, n. 6, p. 336-339, 2012.

SHAFIEE, M. R. M.; NAJAFABADI, B. H.; GHASHANG, M. Multicomponent preparation of highly functionalized piperidines using magnesium hydrogen sulfate as an efficient catalyst. **Research on Chemical Intermediates**, v. 39, n. 8, p. 3753-3762, 2013.

SHARMA, G. D.; BALRAJU, P.; KUMAR, M.; ROY, M. S. Quasi solid state dye sensitized solar cells employing a polymer electrolyte and xanthene dyes. **Materials Science and Engineering: B**, v. 162, n. 1, p. 32-39, 2009.

SHI, L.; ZHU, G.-H.; DING, X.-Y.; LI, J.-H.; JING, X.-H.; HUA, P. Synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-(1*H*)-one catalyzed by aluminum chloride. **Chemical Reagents**, v. 29, n. 4, p. 255-255, 2007.

SHI, M.; HAO, F.; ZUO, L.; CHEN, Y.; NAN, Y.; CHEN, H. Effect of substituents on the aggregate structure and photovoltaic property of violanthrone derivatives. **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 2, p. 377-383, 2012.

SOLANGI, K. H.; ISLAM, M. R.; SAIDUR, R.; RAHIM, N. A.; FAYAZ, H. A review on global solar energy policy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 2149-2163, 2011.

SOLEIMANI, E.; KHODAEI, M. M.; KOSHVANDI, A. T. K. The efficient synthesis of 14-alkyl or aryl 14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes catalyzed by bismuth(III) chloride under solvent-free conditions. **Chinese Chemical Letters**, v. 22, n. 8, p. 927-930, 2011.

SONG, Y. ; YANG, Y.; YOU, J.; LIU, B.; WU, L.; HOU, Y.; WANG, W.; ZHU, J. Design, synthesis and anticancer activity of *N*³,*N*¹¹-bis(2-hydroxyethyl)-14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes-3,11-dicarboxamide. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 61, n. 2, p. 167-175, 2013.

SOTOMAYOR, M. D. P. T.; DIAS, I. L. T.; LANZA, M. R. V.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. T. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1755-1774, 2008.

SPERANZA, G.; DI MEO, A.; MANITTO, P.; MONTI, D.; FONTANA, G. A new benzochromanone derivative from cape aloe. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 1, p. 274-277, 1996.

SPERANZA, G.; MORELLI, C. F.; MANITTO, P. The Michael reaction of *N*-cinnamoylazoles with phenols. A simple synthesis of 4-arylchroman-2-ones and 1-arylbenzo[*f*]chroman-3-ones. **Synthesis**, n. 1, p. 123-126, 2000.

SRINIVAS, K.; KUMAR, C. R.; REDDY, M. A.; BHANUPRAKASH, K.; RAO, V. J.; GIRIBABU, L. D- π -A organic dyes with carbazole as donor for dye-sensitized solar cells. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 1-2, p. 96-105, 2011.

STANGEL, C.; DAPHNOMILI, D.; LAZARIDES, T.; DREV, M.; KRASOVEC, U. O.; COUTSOLELOS, A. G. Noble metal porphyrin derivatives bearing carboxylic groups: synthesis characterization and photophysical study. **Polyhedron**, v. 52, p. 1016-1023, 2013.

STRECKER, A. Ueber die künstliche bildung der milchsäure und einen neuen, dem glycocoll homologen körper. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 75, n. 1, p. 27-45, 1850.

STRECKER, A. Ueber einen neuen aus aldehyd – ammoniak und blausäure entstehenden körper. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 91, n. 3, p. 349-351, 1854.

SUN, J.; DING, W.-X.; GAO, Y.-M.; GAO, L.; WU, Y.-P.; ZOU, Y. Synthesis and pharmacological activities of 4-aryl-3,4-dihydrocoumarin derivatives. **Chinese Journal of Medicinal Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 19-24, 2011.

SUN, J.; DING, W.-X.; HONG, X.-P.; ZHANG, K.-Y.; ZOU, Y. Synthesis and antimicrobial activities of 4-aryl-3,4-dihydrocoumarins and 4-arylcoumarins. **Chemistry of Natural Compounds**, v. 48, n. 1, p. 16-22, 2012.

TABANCA, N.; PAWAR, R. S.; FERREIRA, D.; MARAIS, J. P. J.; KHAN, S. I.; JOSHI, V.; WEDGE, D. E.; KHAN, I. A. Flavan-3-ol-phenylpropanoid conjugates from *Anemopaegma arvense* and their antioxidant activities. **Planta Medica**, v. 73, n. 10, p. 1107-1111, 2007.

TABATABAEIAN, K.; KHORSHIDI, A.; MAMAGHANI, M.; DADASHI, A. Facile and efficient method for the synthesis of 14-substituted-14-*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes catalyzed by ruthenium chloride hydrate as a homogeneous catalyst. **Synthetic Communications**, v. 41, n. 10, p. 1427-1434, 2011.

TANAKA, T. Reproductive and neurobehavioral toxicity study of erythrosine administered to mice in the diet. **Food and Chemical Toxicology**, v. 39, n. 5, p. 447-454, 2001.

TANG, J.; WANG, L.; MAO, D.; WANG, W.; ZHANG, L.; WU, S.; XIE, Y. Ytterbium pentafluorobenzoate as a novel fluorous Lewis acid catalyst in the synthesis of 2,4-disubstituted quinolines. **Tetrahedron**, v. 67, n. 44, p. 8465-8469, 2011.

TANG, W.; HIOKI, H.; HARADA, K.; KUBO, M.; FUKUYAMA, Y. Antioxidant phenylpropanoid-substituted epicatechins from *Trichilia catigua*. **Journal of Natural Products**, v. 70, n. 12, p. 2010-2013, 2007.

TERAKAWA, A. Review of thin-film silicon deposition techniques for high-efficiency solar cells developed at Panasonic/Sanyo. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 119, p. 204-208, 2013.

THANGADURAI, D.; RAMESH, N.; VISWANATHAN, M. B.; PRASAD, D. X. A novel xanthene from *Indigofera longiracemosa stem*. **Fitoterapia**, v. 72, n. 1, p. 92-94, 2001.

TRYKOZKO, R. Principles of photovoltaic conversion of solar energy. **Opto-Electronics Review**, v. 5, n. 4, p. 271-277, 1997.

UGI, I.; ALMSTETTER, M.; BOCK, H.; DÖMLING, A.; EBERT, B.; GRUBER, B.; HANUSCH-KOMPA, C.; HECK, S.; KEHAGIA-DRIKOS, K.; LORENZ, K.; PAPATHOMA, S.; RADITSCHNIG, R.; SCHMID, T.; WERNER, B.; VON ZYCHLINSKI, A. MCR XVII. Three types of MCRs and the libraries – their chemistry of natural events and preparative chemistry. **Croatica Chemica Acta**, v. 71, n. 3, p. 527-547, 1998.

UGI, I.; DÖMLING, A.; HÖRL, W. Multicomponent reactions in organic chemistry. **Endeavour**, v. 18, n. 3, p. 115-122, 1994.

UGI, I.; WERNER, B.; DÖMLING, A. The chemistry of isocyanides, their multicomponent reactions and their libraries. **Molecules**, v. 8, n. 1, p. 53-66, 2003.

URINDA, S.; KUNDU, D.; MAJEE, A.; HAJRA, A. Indium triflate-catalyzed one-pot synthesis of 14-alkyl or aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes in water. **Heteroatom Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 232-234, 2009.

VALEUR, B. **Molecular fluorescence: principles and applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.

VOET, A. B.; SCHWARTZ, A. W. Prebiotic adenine synthesis from HCN – evidence for a newly discovered major pathway. **Bioorganic Chemistry**, v. 12, n. 1, p. 8-17, 1983.

WALLER, R. W.; DIORAZIO, L. J.; TAYLOR, B. A.; MOTHERWELL, W. B. Isocyanide based multicomponent reactions of oxazolidines and related systems. **Tetrahedron**, v. 66, n. 33, p. 6496-6507, 2010.

WANG, B.; LI, P.; ZHANG, Y.; WANG, L. FeCl₃-catalyzed condensation of 2-naphthol and aldehydes under solvent-free reaction conditions: An efficient and green alternative for the synthesis of 14-aryl-(alkyl)-14-*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 28, n. 12, p. 2463-2468, 2010.

WANG, C.; LI, J.; CAI, S.; NING, Z.; ZHAO, D.; ZHANG, Q.; SU, J.-H. Performance improvement of dye-sensitizing solar cell by semi-rigid triarylamine-based donors. **Dyes and Pigments**, v. 94, n. 1, p. 40-48, 2012.

WANG, J.-Q.; HARVEY, R. G. Synthesis of polycyclic xanthenes and furans via palladium-catalyzed cyclization of polycyclic aryltriflate esters. **Tetrahedron**, v. 58, n. 29, p. 5927-5931, 2002.

WANG, L.-M.; SUI, Y.-Y.; ZHANG, L. Synthesis of 14-[[un]substituted phenyl] or alkyl-14-*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes using Yb(OTf)₃ as an efficient catalyst under solvent-free conditions. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 1105-1108, 2008.

WANG, R.; LI, B.-G.; HUANG, T.-K.; SHI, L.; LU, X.-X. NbCl₅-catalyzed one-pot Mannich-type reaction: three component synthesis of β-amino carbonyl compounds. **Tetrahedron Letters**, v. 48, n. 12, p. 2071-2073, 2007.

WANG, R.; XUE, Z. Niobium & tantalum: organometallic chemistry. In: KING, R. B. (Ed.) **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**. 2nd ed. Chichester: Wiley, 2005.

WANG, Z.-S.; HARA, K.; DAN-OH, Y.; KASADA, C.; SHINPO, A.; SUGA, S.; ARAKAWA, H.; SUGIHARA, H. Photophysical and (photo)electrochemical properties of a coumarin dye. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 9, p. 3907-3914, 2005.

WANG, Z.-S.; YANAGIDA, M.; SAYAMA, K.; SUGIHARA, H. Electronic-insulating coating of CaCO₃ on TiO₂ electrode in dye-sensitized solar cells: improvement of electron lifetime and efficiency. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 12, p. 2912-2916, 2006.

WEI, D. Dye sensitized solar cells. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, n. 3, p. 1103-1113, 2010.

WILLIAMS, A. T. R.; WINFIELD, S. A.; MILLER, J. N. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. **Analyst**, v. 108, n. 1290, p. 1067-1071, 1983.

WU, D.; FENG, X.; TAKASE, M.; HABERECHE, M. C.; MÜLLEN, K. Synthesis and self-assembly of dibenzo[*jk,mn*]naphtha[2,1,8-*fgh*]thebenidinium derivatives. **Tetrahedron**, v. 64, n. 50, p. 11379-11386, 2008.

WU, D.; PISULA, W.; HABERECHE, M. C.; FENG, X.; MÜLLEN, K. Oxygen- and sulfur-containing positively charged polycyclic aromatic hydrocarbons. **Organic Letters**, v. 11, n. 24, p. 5686-5689, 2009.

WU, H.; CHEN, X.-M.; WAN, Y.; XIN, H.-Q.; XU, H.-H.; YUE, C.-H.; PANG, L.-L.; MA, R. Synthesis and luminescence of 14-aryl- or alkyl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes catalyzed by 2-1'-methylimidazolium-3-yl-1-ethyl sulfate. **Synthetic Communications**, v. 39, n. 21, p. 3762-3771, 2009.

WU, W.; GUO, F.; LI, J.; HE, J.; HUA, J. New fluoranthene-based cyanine dye for dye-sensitized solar cells. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 9-10, p. 1008-1014, 2010.

YADAV, J. S.; REDDY, B. V. S.; NAIDU, J. J.; SADASHIV, K. NbCl₅-catalyzed rapid and efficient synthesis of 3,4-dihydropyrimidinones under ambient conditions. **Chemistry Letters**, v. 33, n. 7, p. 926-927, 2004.

YAMAMOTO, M.; NAKAZAWA, M.; KISHIKAWA, K.; KOHMOTO, S. Niobium pentachloride-mediated novel homologation reactions using α -trialkylstannylmethyl- β -keto esters. **Chemical Communications**, n. 20, p. 2353-2354, 1996.

YAO, C.; QIN, B.; ZHANG, H.; LU, J.; WANG, D.; TU, S. One-pot solvent-free synthesis of quinolines by C-H activation/C-C bond formation catalyzed by recyclable iron(III) triflate. **RSC Advances**, v. 2, n. 9, p. 3759-3764, 2012.

YAO, C.-S.; LIN, M.; WANG, L. Isolation and biomimetic synthesis of anti-inflammatory stilbenolignans from *Gnetum cleistostachyum*. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 54, n. 7, p. 1053-1057, 2006.

YELLA, A.; LEE, H.-W.; TSAO, H. N.; YI, C.; CHANDIRAN, A. K.; NAZEERUDDIN, M. K.; DIAU, E. W.-G.; YEH, C.-Y.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. **Science**, v. 334, n. 6056, p. 629-634, 2011.

YU, Y.; ZHOU, J.; YAO, Z.; XU, F.; SHEN, Q. Stereoselective synthesis of pyrano[3,2-*c*]- and furano[3,2-*c*]quinolines: gadolinium chloride catalyzed one-pot Aza-Diels-Alder reactions. **Heteroatom Chemistry**, v. 21, n. 5, p. 351-354, 2010.

ZEGKINOGLU, I.; RAGOUSI, M.-E.; PEMMARAJU, C. D.; JOHNSON, P. S.; PICKUP, D. F.; ORTEGA, J. E.; PRENDERGAST, D.; DE LA TORRE, G.; HIMPSEL, F. J. Spectroscopy of donor- π -acceptor porphyrins for dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 26, p. 13357-13364, 2013.

ZENG, Z.; ZHANG, B.; LI, C.; PENG, X.; LIU, X.; MENG, S.; FENG, Y. A key point of porphyrin structure affect DSSCs performance based on porphyrin sensitizers. **Dyes and Pigments**, v. 100, p. 278-285, 2014.

ZHANG, H.; ZHENG, X.; LI, H.; JIN, B.; WANG, C.; SHEN, Y.; HUA, J. Synthesis, photoelectrochemical properties and dye-sensitized solar cell performance of D- π -A structured porphyrins. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 272, p. 58-64, 2013.

ZHANG, X.-F.; WANG, H.-M.; SONG, Y.-L.; NIE, L.-H.; WANG, L.-F.; LIU, B.; SHEN, P.-P.; LIU, Y. Isolation, structure elucidation, antioxidative and immunomodulatory properties of two novel dihydrocoumarins from *Aloe vera*. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 16, n. 4, p. 949-953, 2006.

ZHAO, J.; JIN, T.; ISLAM, A.; KWON, E.; AKHTARUZZAMAN, M.; ASAO, N.; HAN, L.; ALAMRY, K. A.; KOSA, S. A.; ASIRI, A. M.; YAMAMOTO, Y. Thieno[2,3-*a*]carbazole-based donor- π -acceptor organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. **Tetrahedron**, v. 70, n. 36, p. 6211-6216, 2014.

ZHOU, W.; ZHAO, B.; SHEN, P.; JIANG, S.; HUANG, H.; DENG, L.; TAN, S. Multi-alkylthienyl appended porphyrins for efficient dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 91, n. 3, p. 404-412, 2011.

ZHOU, Z.; XU, F.; HAN, X.; ZHOU, J.; SHEN, Q. Stereoselective synthesis of pyrano[3,2-*c*]- and furano[3,2-*c*]quinolines: samarium diiodide-catalyzed one-pot Aza-Diels-Alder reactions. **European Journal of Organic Chemistry**, n. 31, p. 5265-5269, 2007.

ZHU, J. Recent developments in the isonitrile-based multicomponent synthesis of heterocycles. **European Journal of Organic Chemistry**, n. 7, p. 1133-1144, 2003.

ZHU, J.; BIENAYMÉ, H. **Multicomponent reactions**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 468 p.

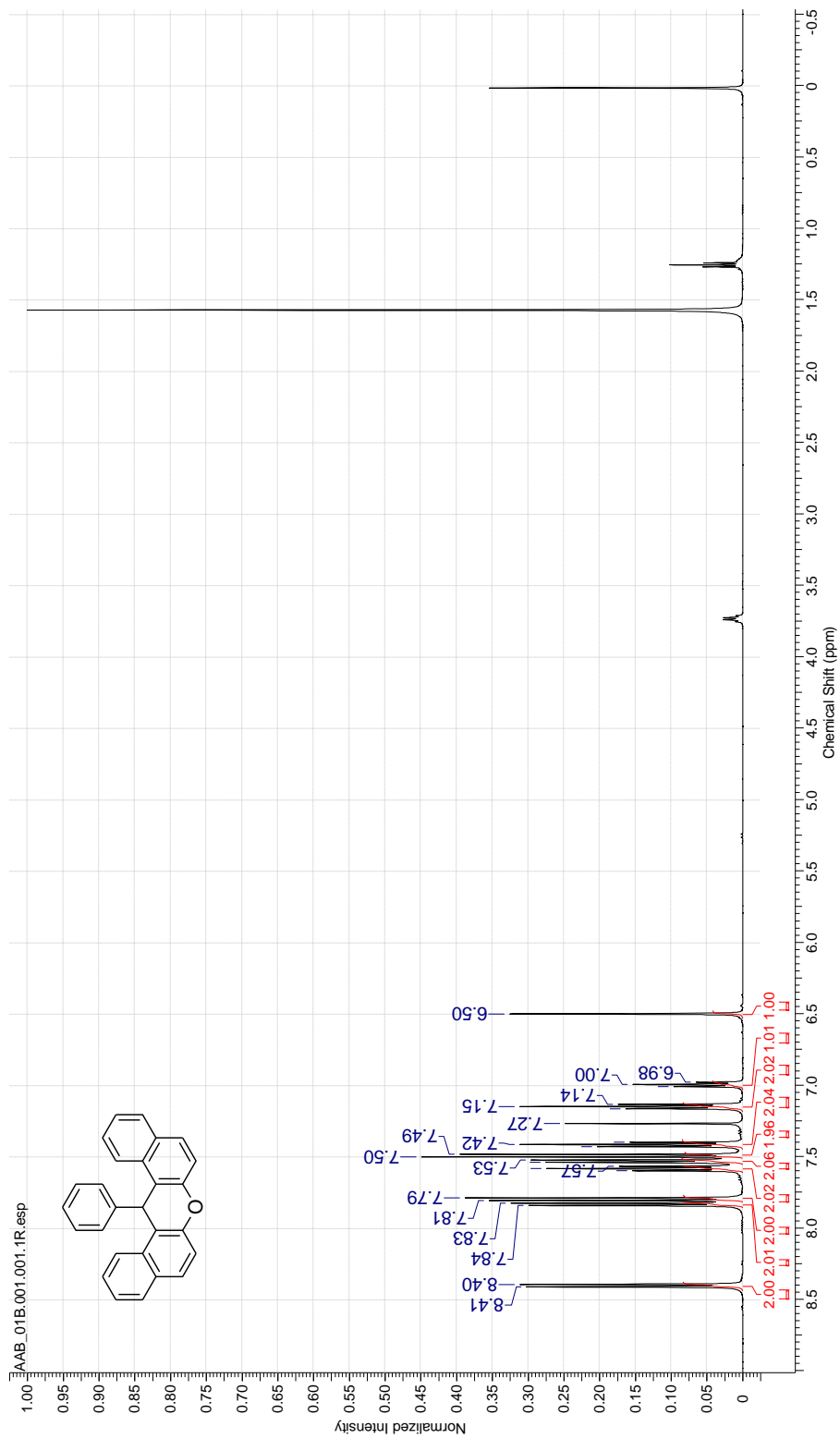
ZOLFIGOL, M. A.; MOOSAVI-ZARE, A. R.; ARGHAVANI-HADI, P.; ZARE, A.; KHAKYZADEH, V.; DARVISHI, G. WCl_6 as an efficient, heterogeneous and reusable catalyst for the preparation of 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanthenes with high TOF. **RSC Advances**, v. 2, n. 9, p. 3618-3620, 2012.

APÊNDICE

Nesta seção são apresentados os espectros de RMN em 1D (^1H , ^{13}C e ^{13}C -DEPT-135) e 2D (^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HSQC e ^1H , ^{13}C -HMBC), e, também, o espectro de massas de baixa (EM) e alta resolução (EMAR) para os derivados de 14-aril-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno (**114 e 116a-u**) e de 4-aril-3,4-di-hidro-benzo[*f*]cumarina (**120a-n**).

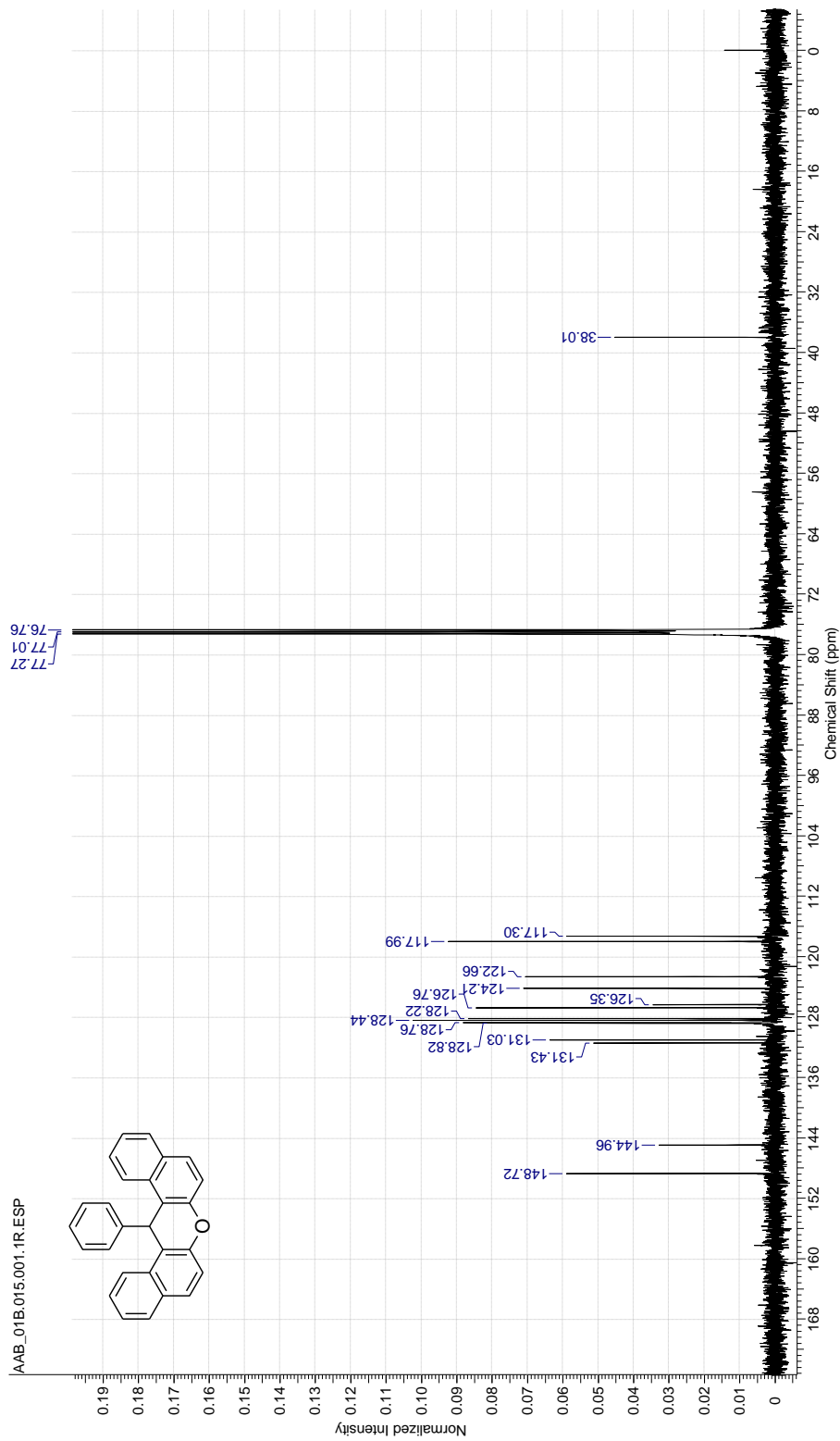
Espectro de RMN-¹H do composto 114

Acquisition Time (sec)	3.8535	Date	02 Oct 2013 16:56:48
File Name	C:\USERS\ALOS\I\DESKTOP\RMN2\AAB_01B\1\PDATA\11R	Frequency (MHz)	500.13
Number of Transients	16	Origin	32768
Pulse Sequence	zg30	Receiver Gain	287.40
Spectrum Offset (Hz)	3492.0505	Spectrum Type	STANDARD
		Original Points Count	32768
		SW (Cyclical) (Hz)	8503.40
		Sweep Width (Hz)	8503.14
		Owner	root
		Solvent	CHLOROFORM-d
		Temperature (degree C)	24.700
		Nucleus	¹ H
		Points Count	32768

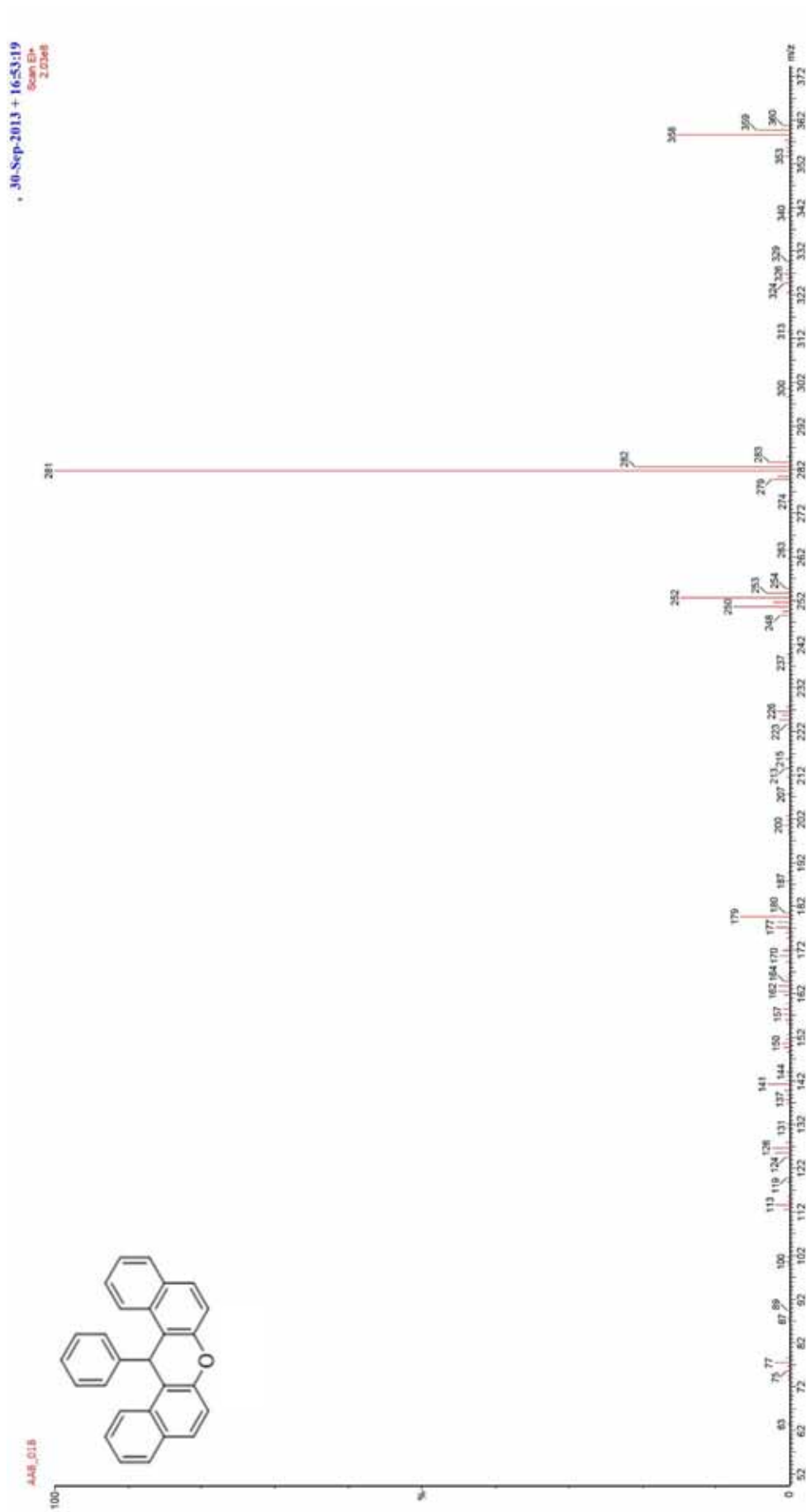


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 114

Acquisition Time (sec)	1.0420	Date	02 Oct 2013 17:05:20
File Name	C:\USERS\ALOS\IODESKTOP\RMN2\AAB_01B\15\PDAT\114R	Frequency (MHz)	125.76
Number of Transients	6144	Owner	root
Pulse Sequence	zgpg30	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	13780.8525	Temperature (degree C)	24.800
		Original Points Count	32768
		SW(cyclical) (Hz)	31446.54
		Sweep Width (Hz)	31445.58
		Points Count	32768

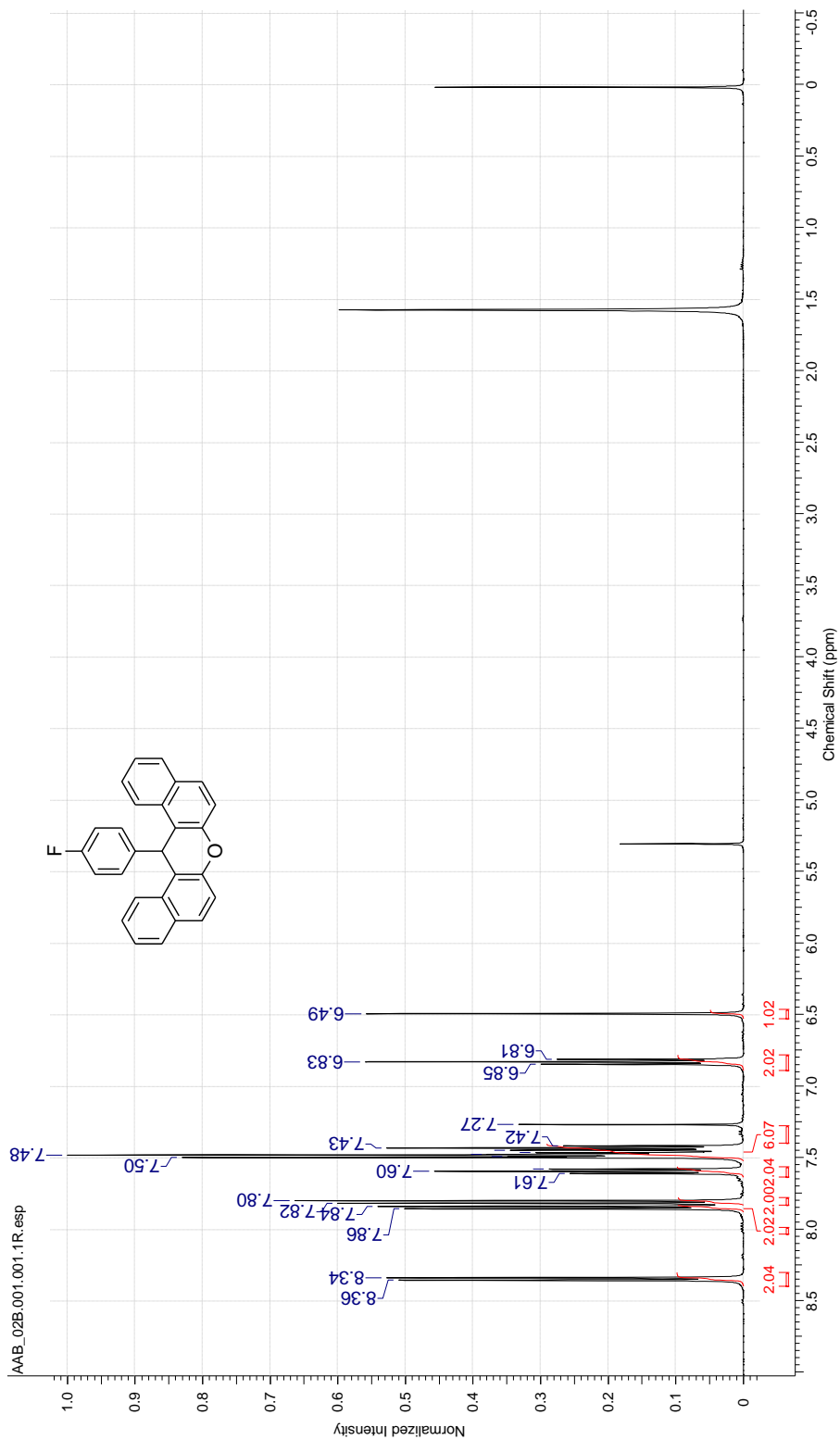


Espectro de EM (EI) do composto 114



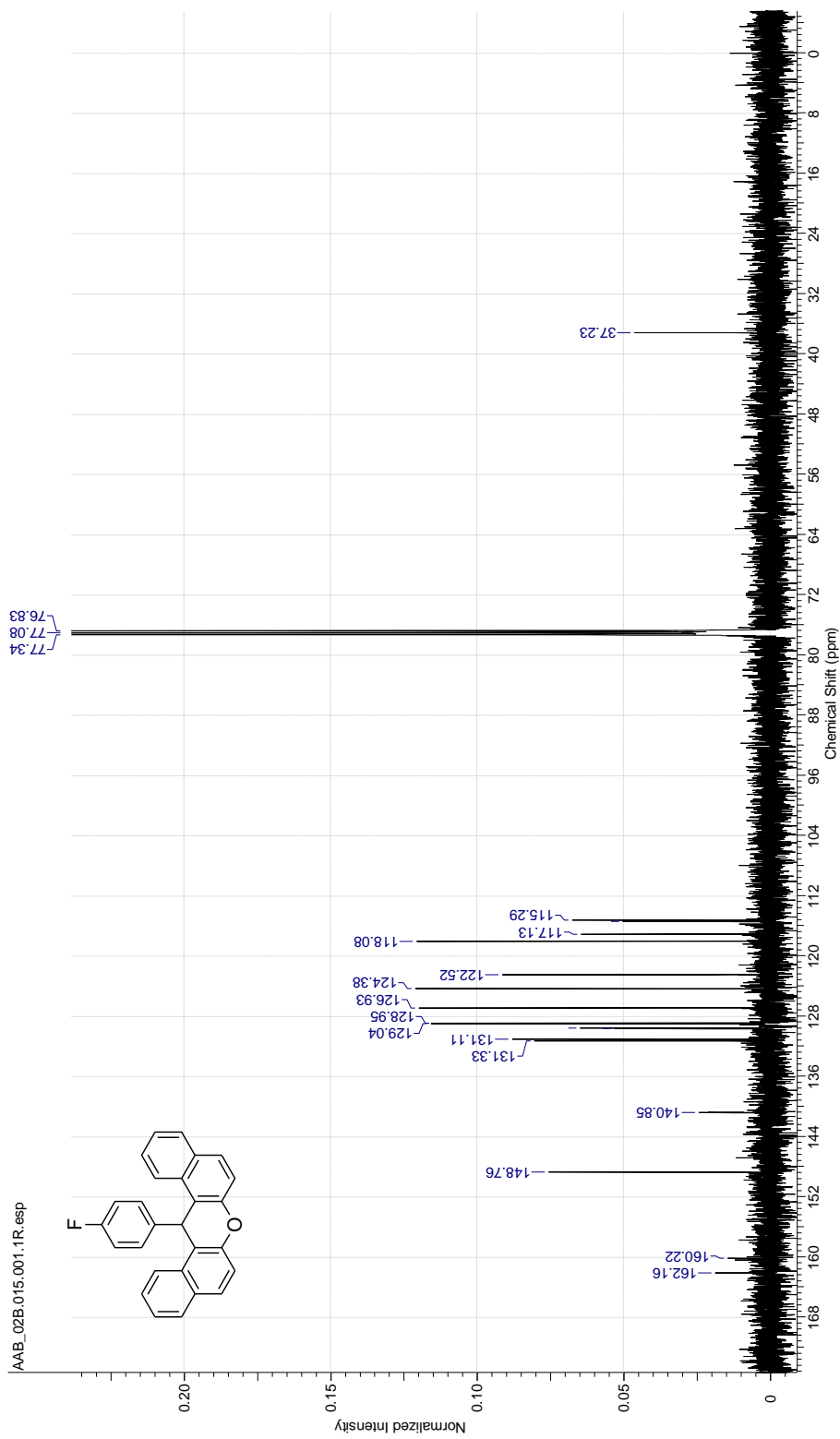
Espectro de RMN-¹H do composto 116a

Acquisition Time (sec)	3.8535	Date	03 Oct 2013 14:18:56	Date Stamp	03 Oct 2013 14:18:56
File Name	C:\USERS\ALOSI\DESKTOP\RMN2\AAB_02B\1\PDATA\11R	Origin	32768	Frequency (MHz)	500.13
Number of Transients	16	Receiver Gain	8503.40	Owner	root
Pulse Sequence	zg30	Sweep Width (Hz)	8503.14	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	3492.3101	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	23.900
		Original Points Count	32768	Nucleus	¹ H
		SW (cyclical) (Hz)	8503.40	Points Count	32768

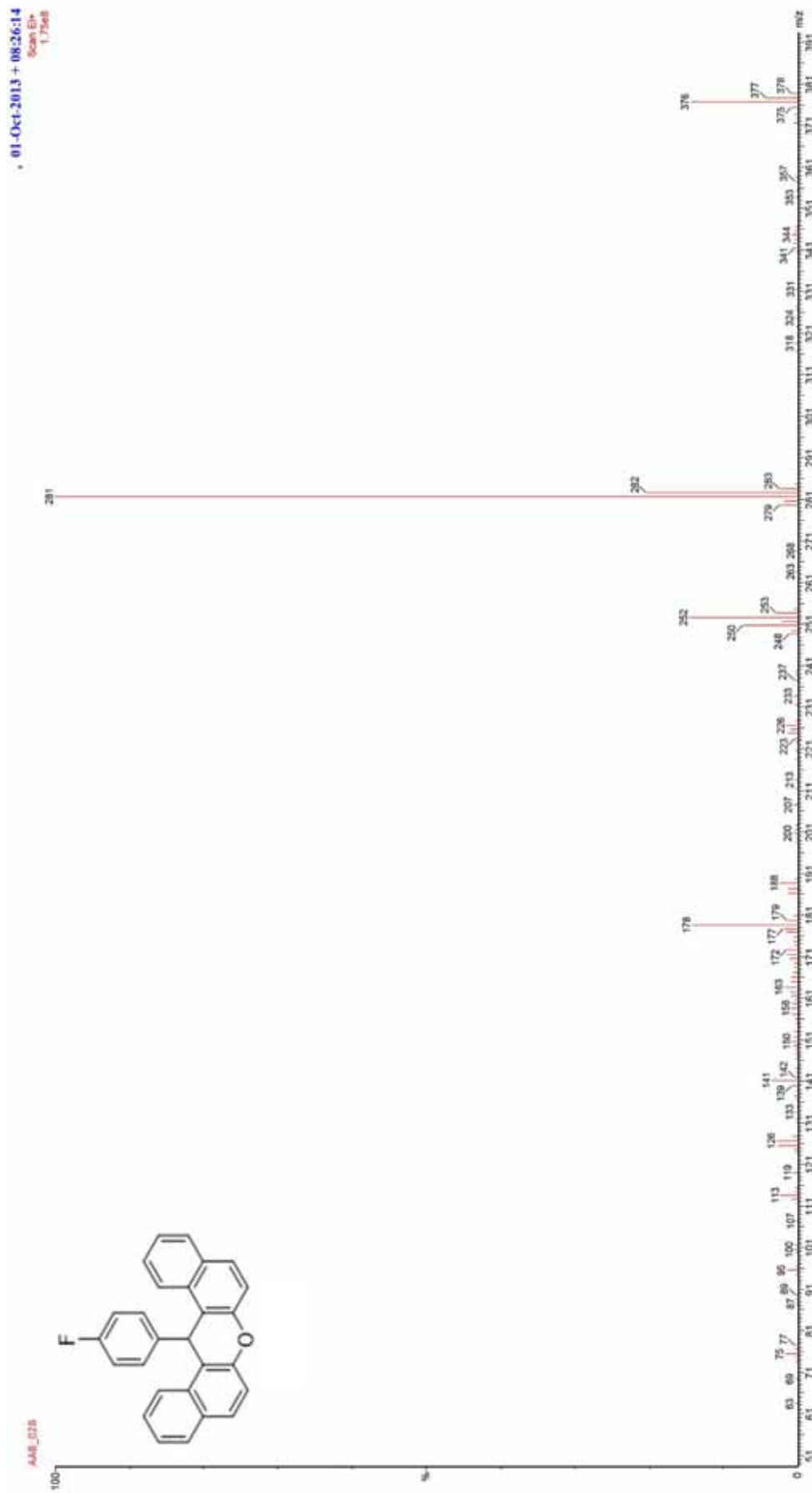


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116a

Acquisition Time (sec)	1.0420	Date	03 Oct 2013 14:23:12	Date Stamp	03 Oct 2013 14:23:12
File Name	C:\USERS\ALO\SI\DESKTOP\RMN2\AAB_02B\15\IPDATA\11R	Origin	spect	Frequency (MHz)	125.76
Number of Transients	1024	Receiver Gain	32768	Owner	root
Pulse Sequence	zgpg30	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	13789.4014	SW(cyclical) (Hz)	32768.00	Temperature (degree C)	24.000
		Sweep Width (Hz)	31446.54		
			31446.58		
				Nucleus	^{13}C
				Points Count	32768

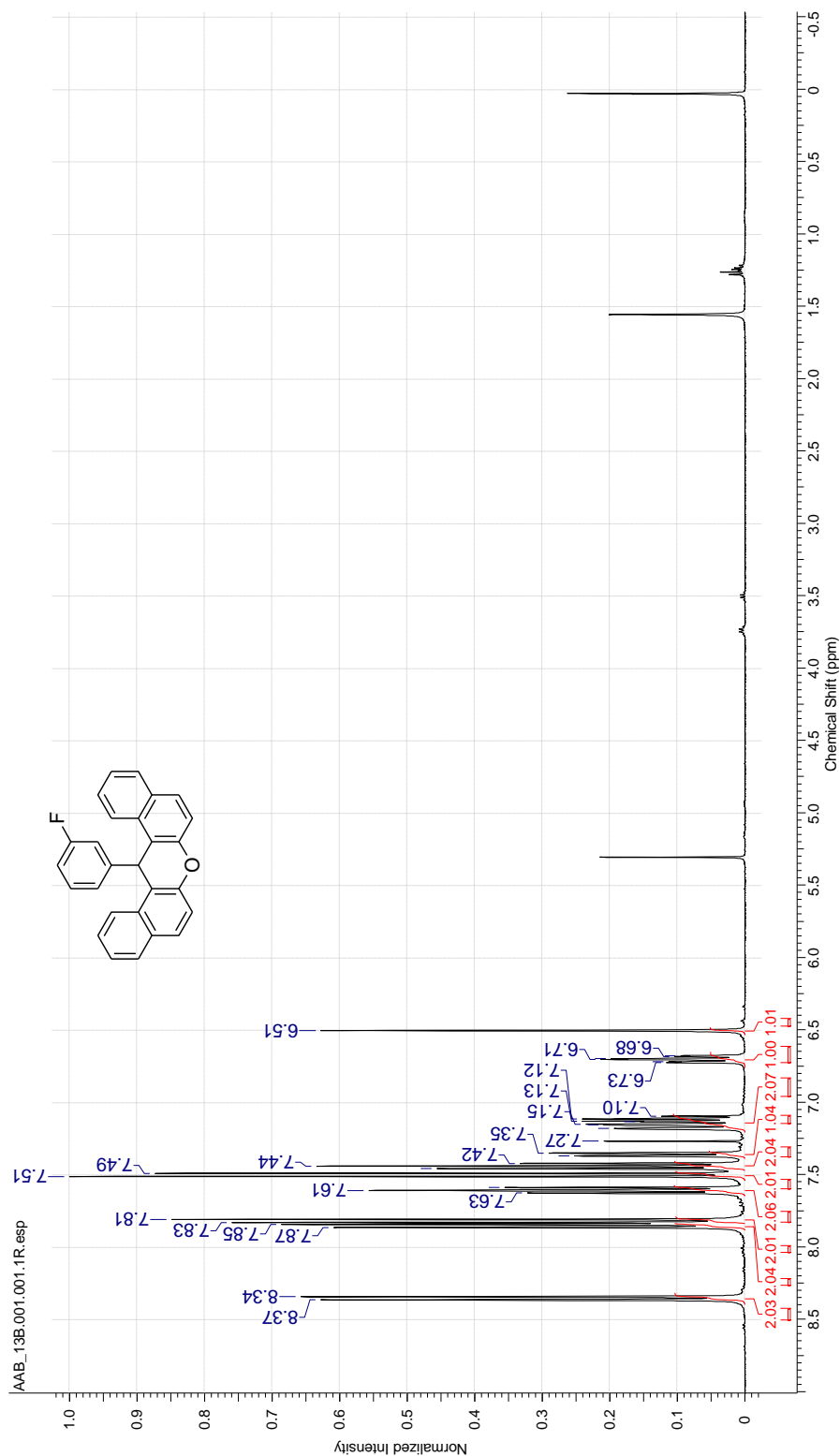


Espectro de EM (EI) do composto 116a



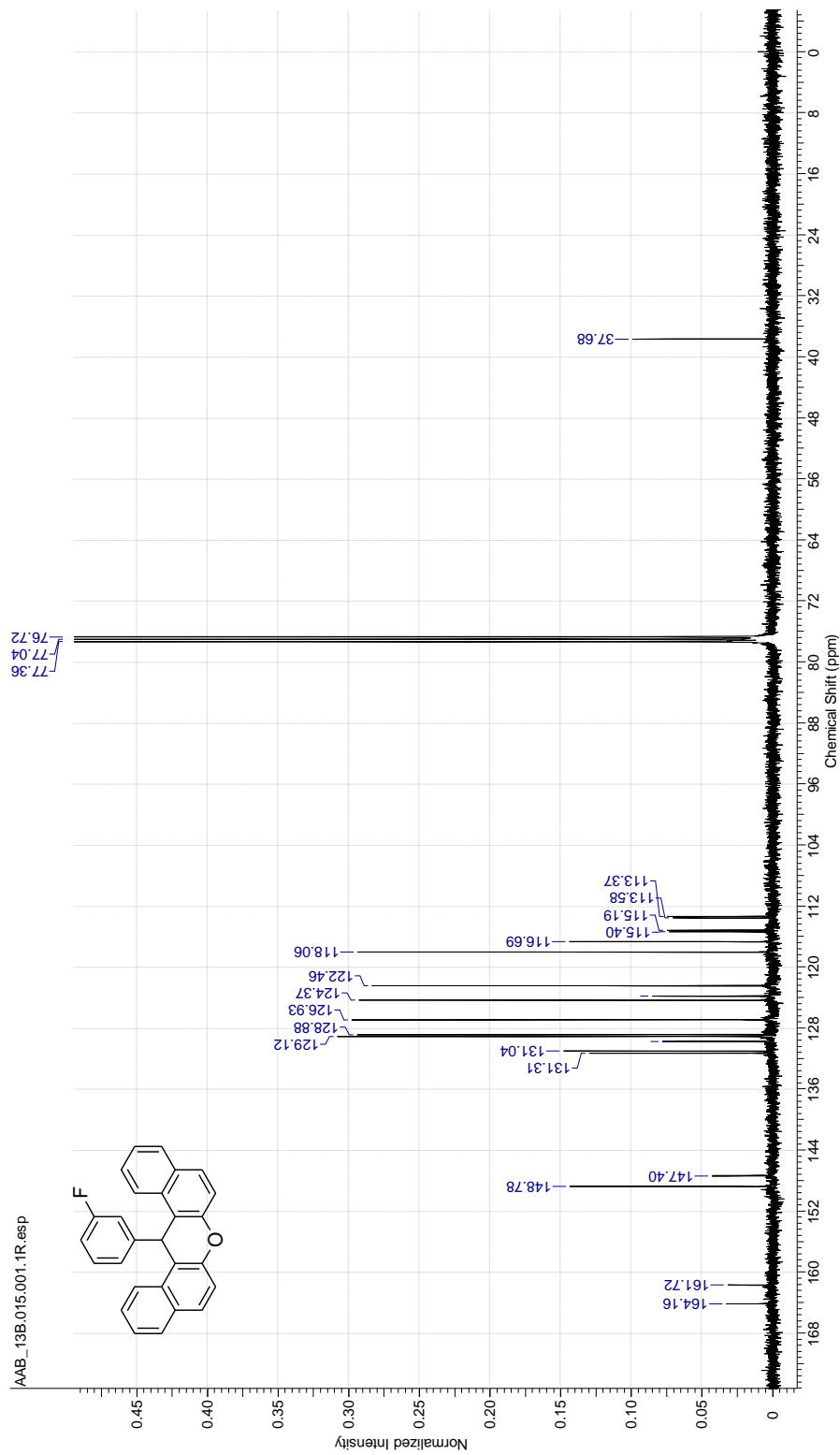
Espectro de RMN-¹H do composto 116b

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 43	Date	22 Oct 2013 16:27:12
Date Stamp	22 Oct 2013 16:27:12	File Name	C:\USERS\ALOIS\DESKTOP\RMN2\AAB_13B\1\PDAT\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Points Count	32768
Original Points Count	32768	Owner	nmmsu	Pulse Sequence	zg30
Receiver Gain	228.10	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2465.4553	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	23.200

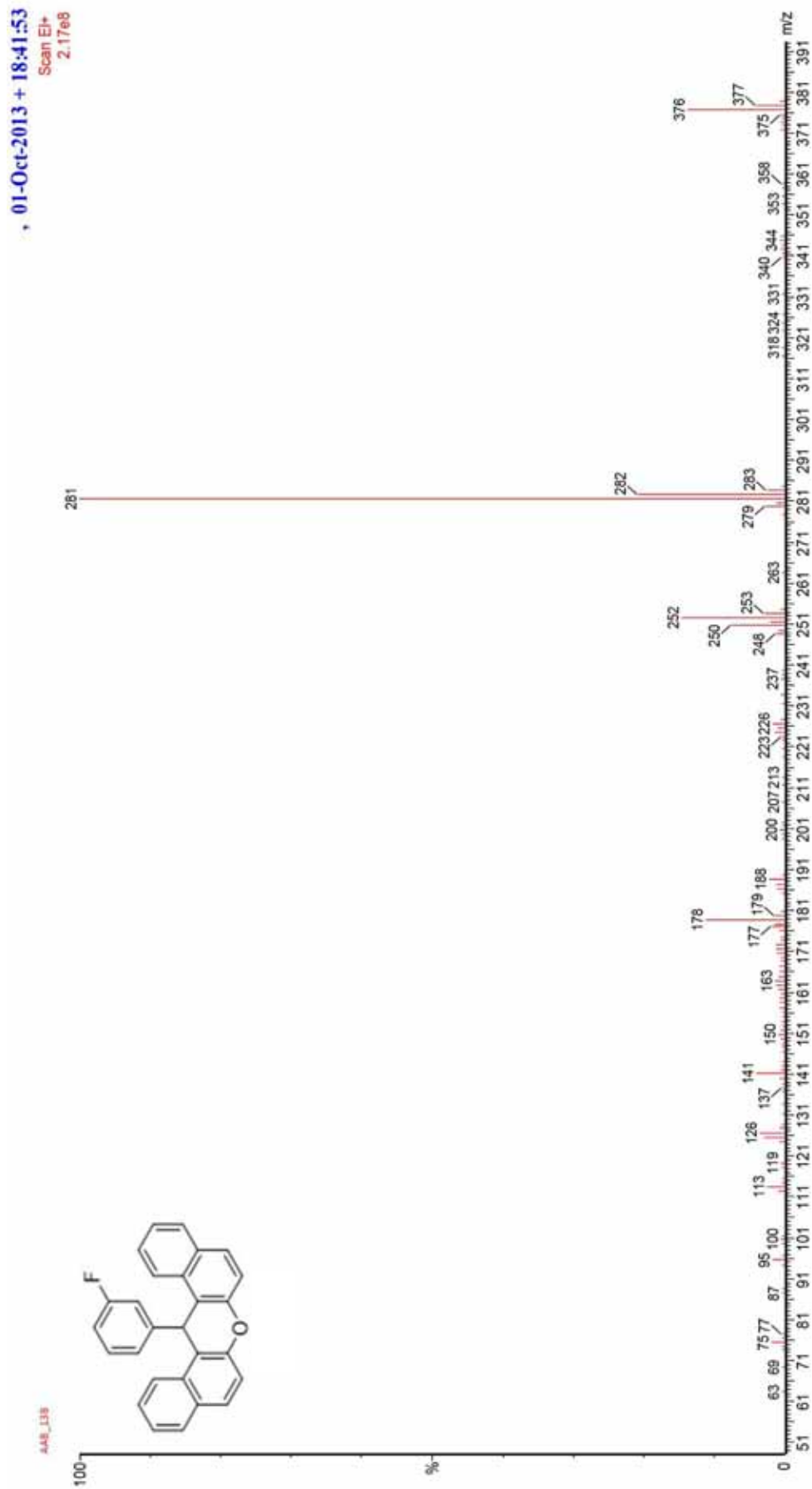


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116b

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C13CPD CDC3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 43	Date	22 Oct 2013 16:29:20
Date Stamp	22 Oct 2013 16:29:20	File Name	C:\USERS\ALOS\DESKTOP\RMN2\AAB_13B15\PDATA\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zgpg30
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	2298.80	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Sweep Width (Hz)	23980.08
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	23.500

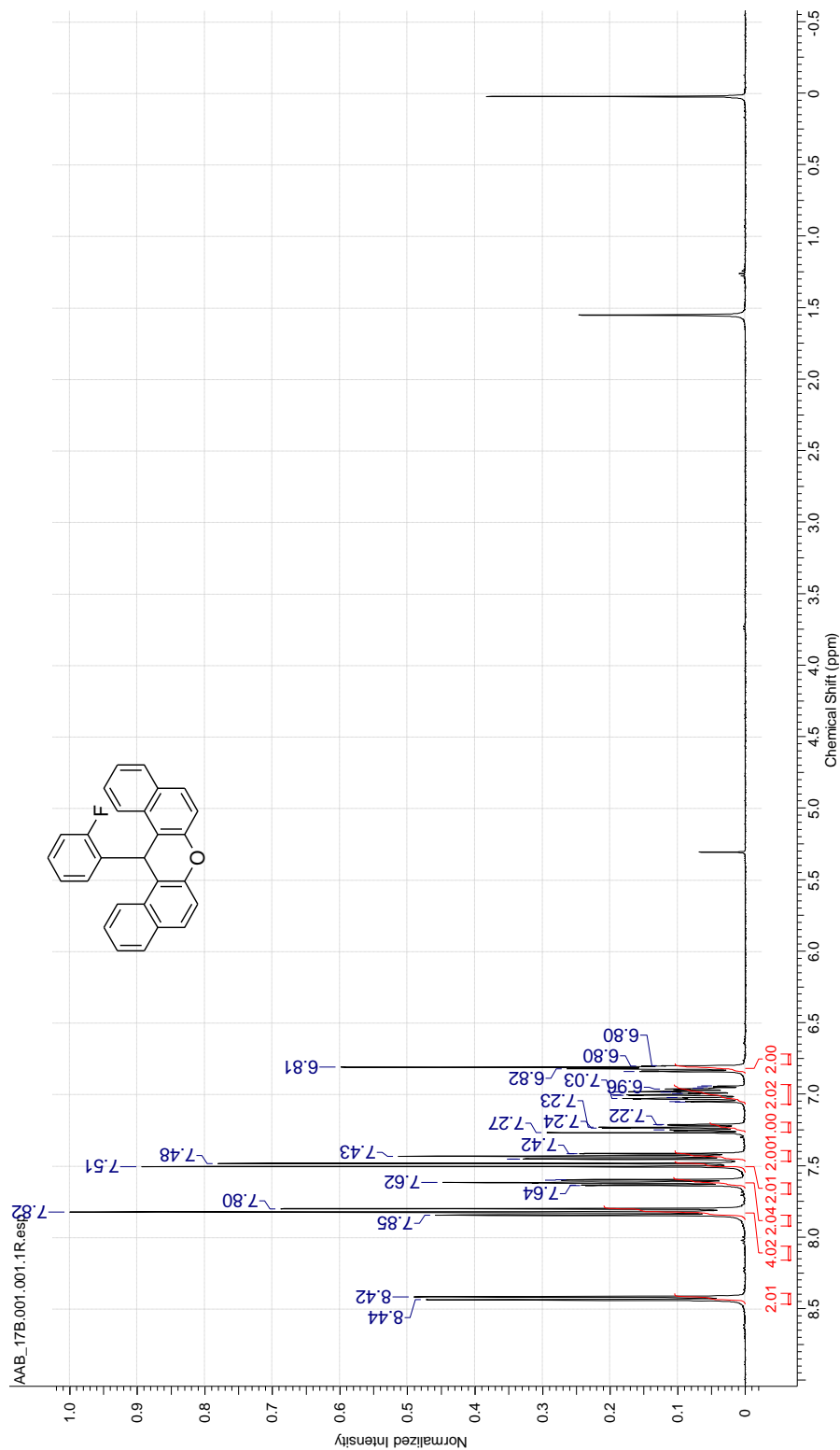


Espectro de EM (EI) do composto 116b



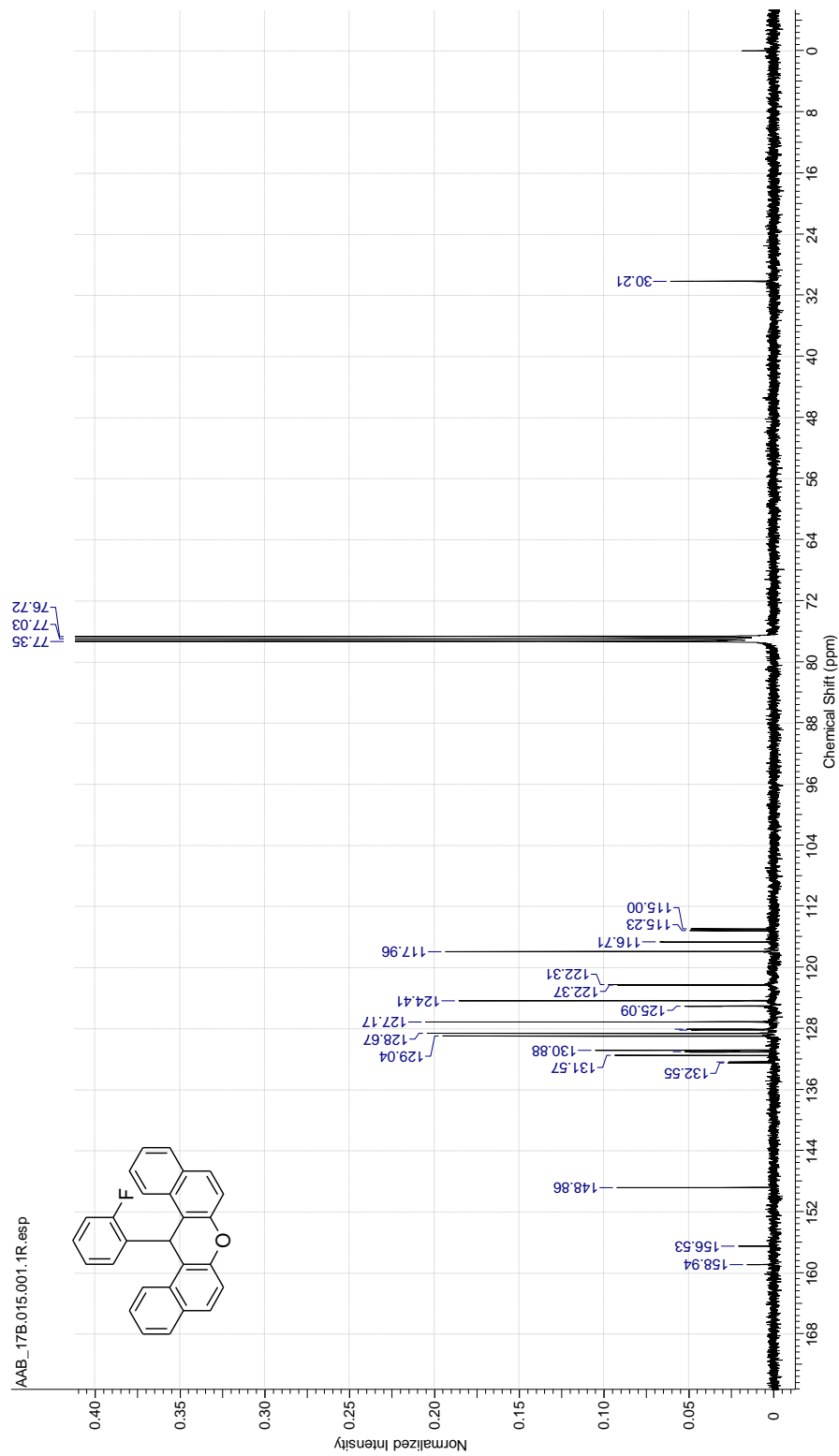
Espectro de RMN-¹H do composto 116c

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 23	Date	14 Nov 2013 16:31:28
Date Stamp	14 Nov 2013 16:31:28	File Name	C:\USERS\ALDIS\DESKTOP\RMN2\AAB_17B1\PDATA\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Points Count	32768
Original Points Count	32768	Owner	nmmsu	Pulse Sequence	zg30
Receiver Gain	256.00	SW(cyclical)(Hz)	8278.15	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2465.4551	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	23.200

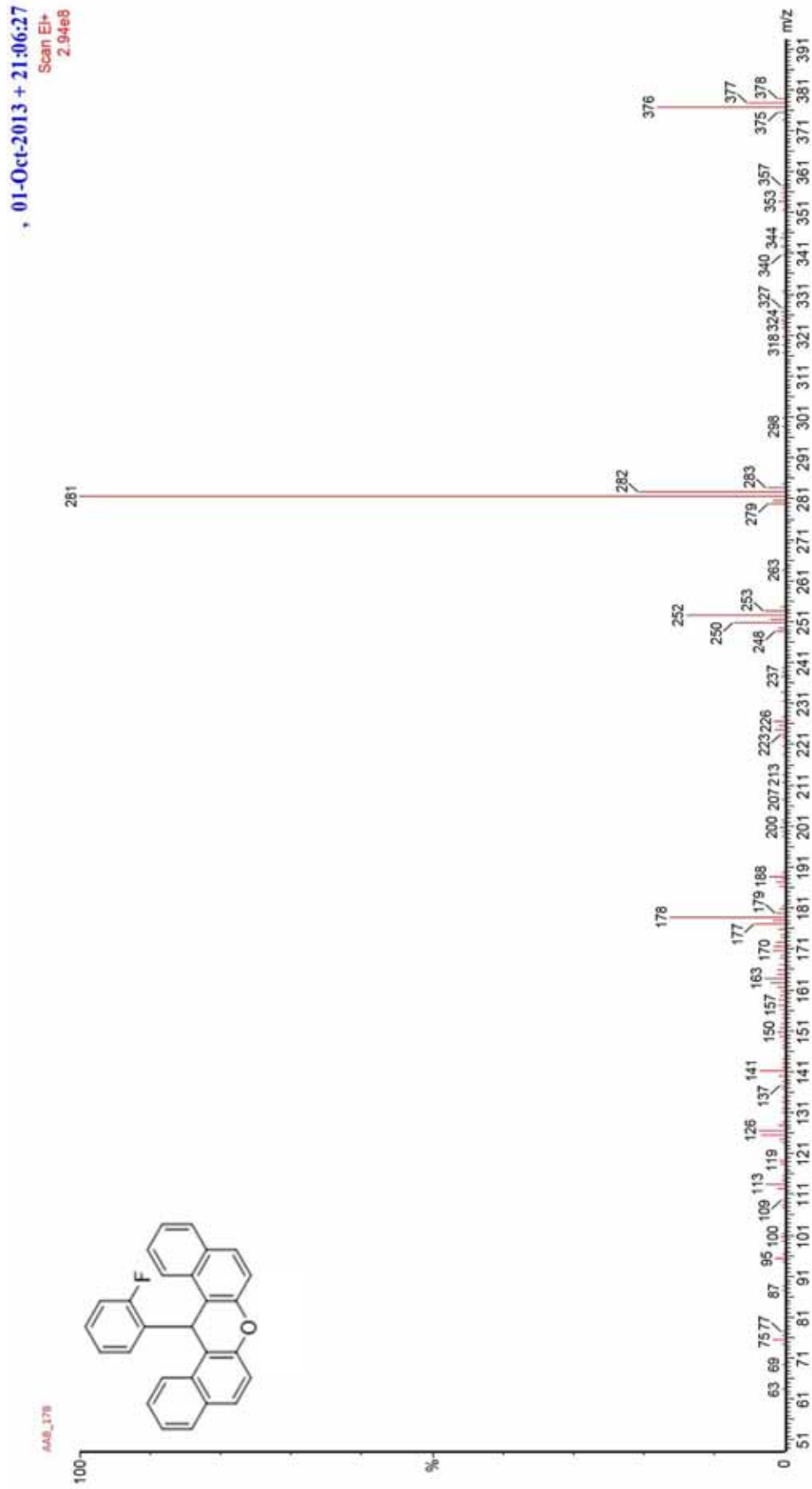


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116c

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD CDC\3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 23	Date	14 Nov 2013 18:18:08
Date Stamp	14 Nov 2013 18:18:08				
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	File Name	C:\USERS\VALOIS\DESKTOP\RMN2\AAB_17B\15\PDAT\11R
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Number of Transients	3072
Receiver Gain	2896.30	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Points Count	32768
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
				Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	24.000
				Pulse Sequence	zgpg30
				Origin	spect

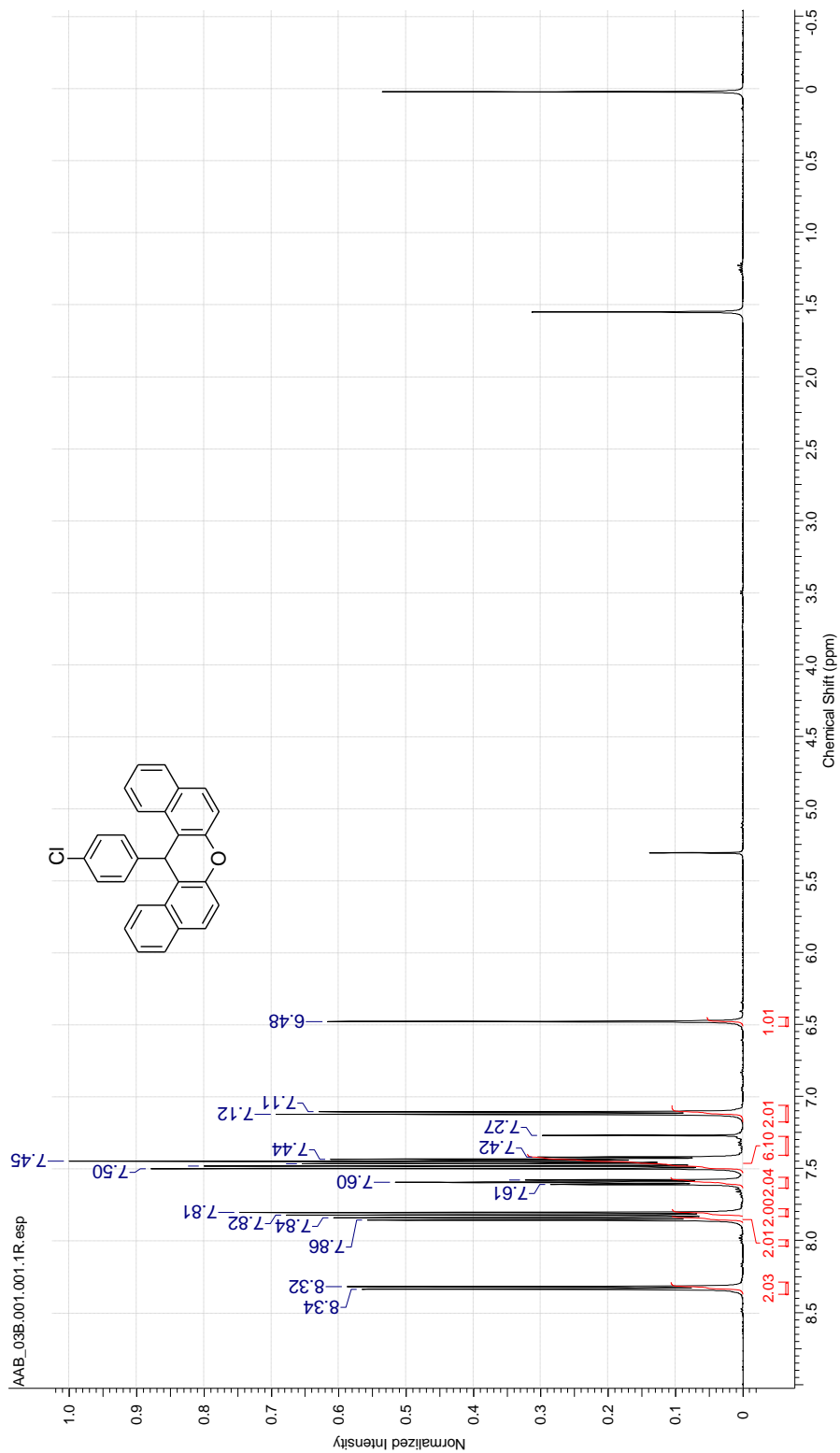


Espectro de EM (EI) do composto 116c



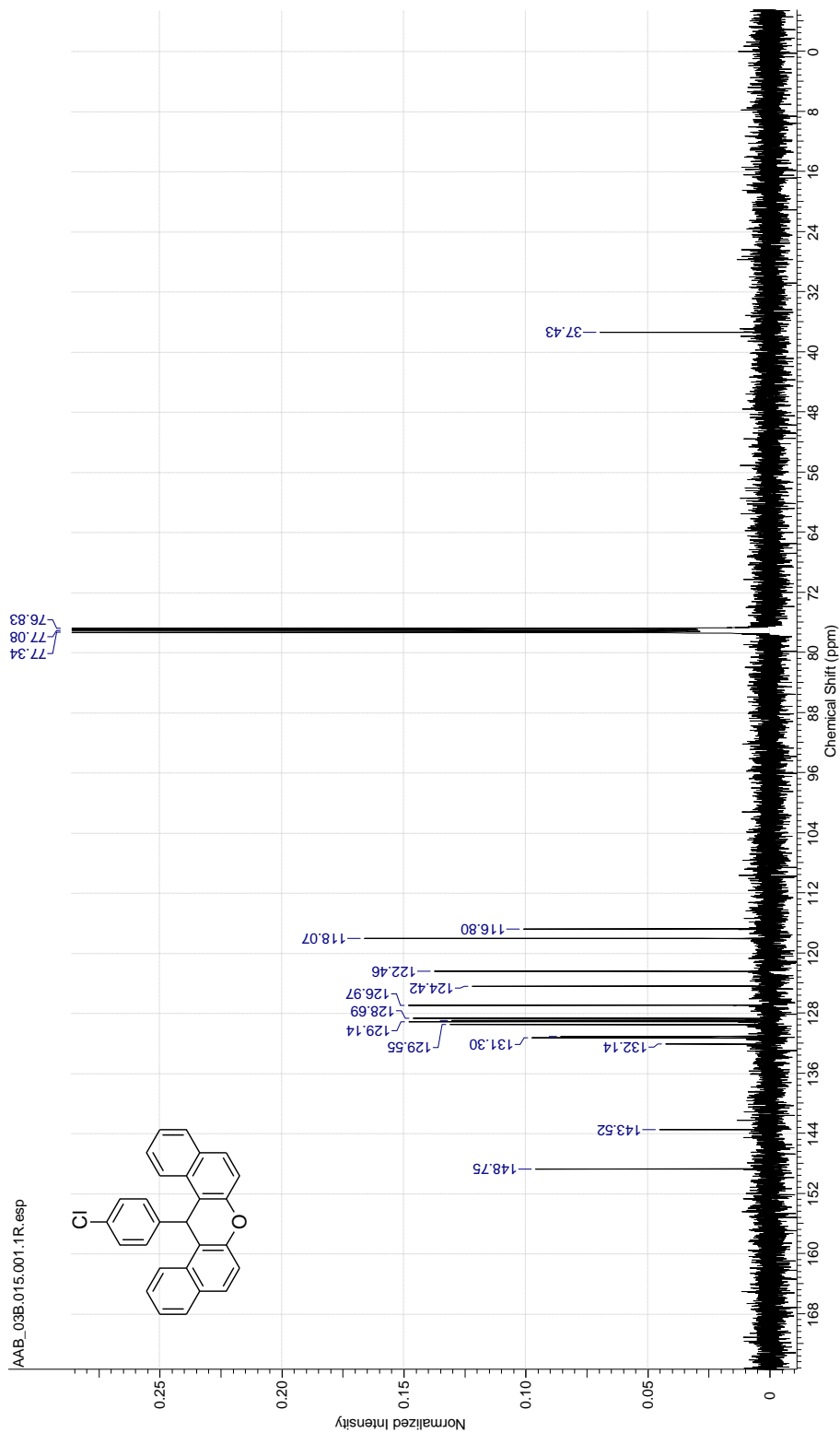
Espectro de RMN-¹H do composto 116d

Acquisition Time (sec)	3.8535	Date	18 Oct 2013 16:26:56	Date Stamp	18 Oct 2013 16:26:56
File Name	C:\USERS\ALOSI\DESKTOP\RMN2\AAB_03B\1\PDATA\11R	Origin	spect	Frequency (MHz)	500.13
Number of Transients	16	Receiver Gain	161.30	Owner	root
Pulse Sequence	zg30	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	3492.3101	Original Points Count	32768	Temperature (degree C)	23.800
		SW (cyclical) (Hz)	8503.40	Points Count	32768
		Sweep Width (Hz)	8503.14		

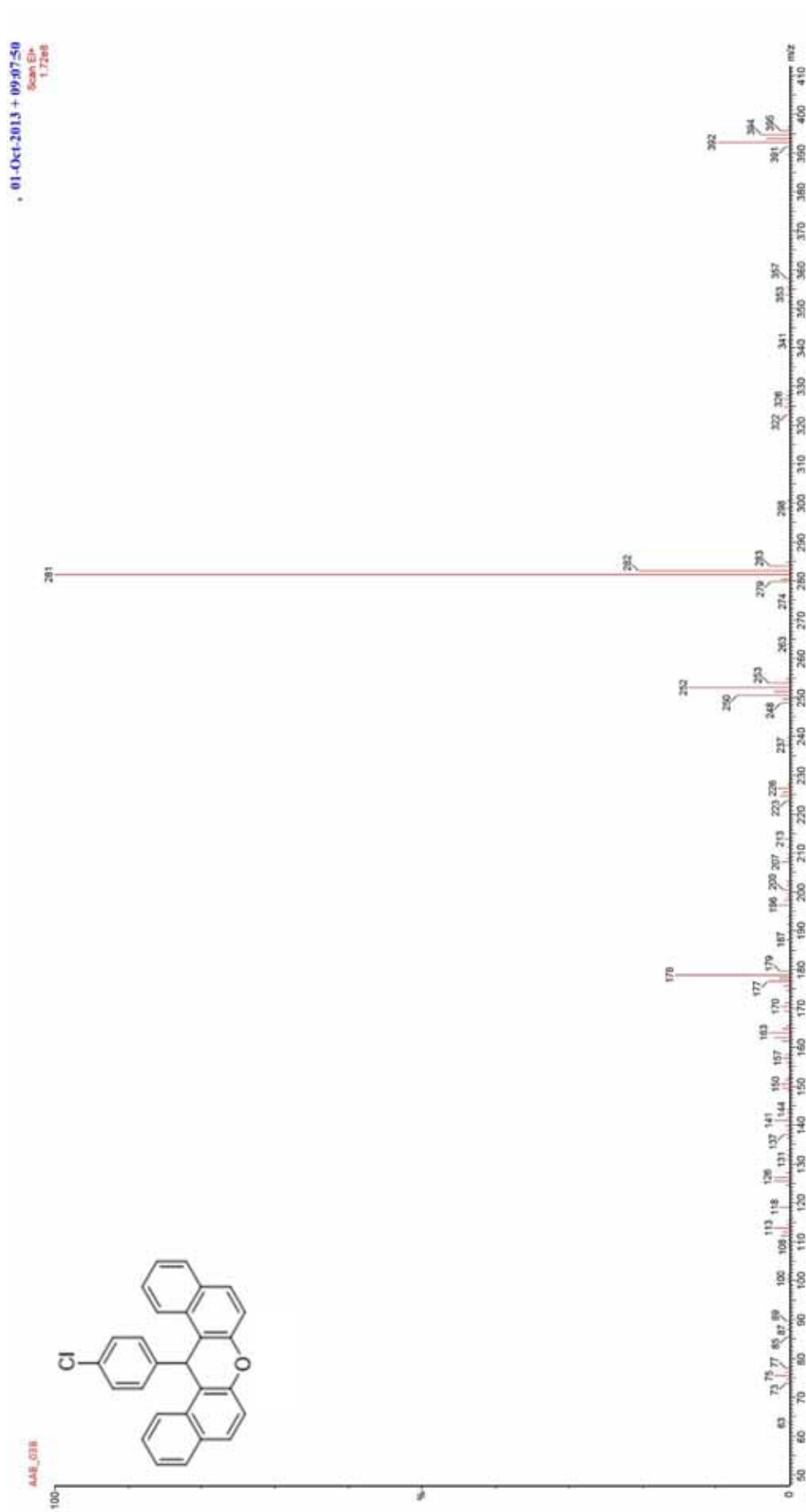


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116d

Acquisition Time (sec)	1.0420	Date	18 Oct 2013 14:57:20
File Name	C:\USERS\ALO\SIODESKTOP\RMN2\AAB_03B\15\PDAT\116R	Frequency (MHz)	125.76
Number of Transients	1024	Origin	32768
Pulse Sequence	zgpg30	Receiver Gain	31446.54
Spectrum Offset (Hz)	13789.4014	Spectrum Type	STANDARD
		Temperature (degree C)	24.100
		Solvent	CHLOROFORM-d
		Owner	root
		Nucleus	^{13}C
		Points Count	32768

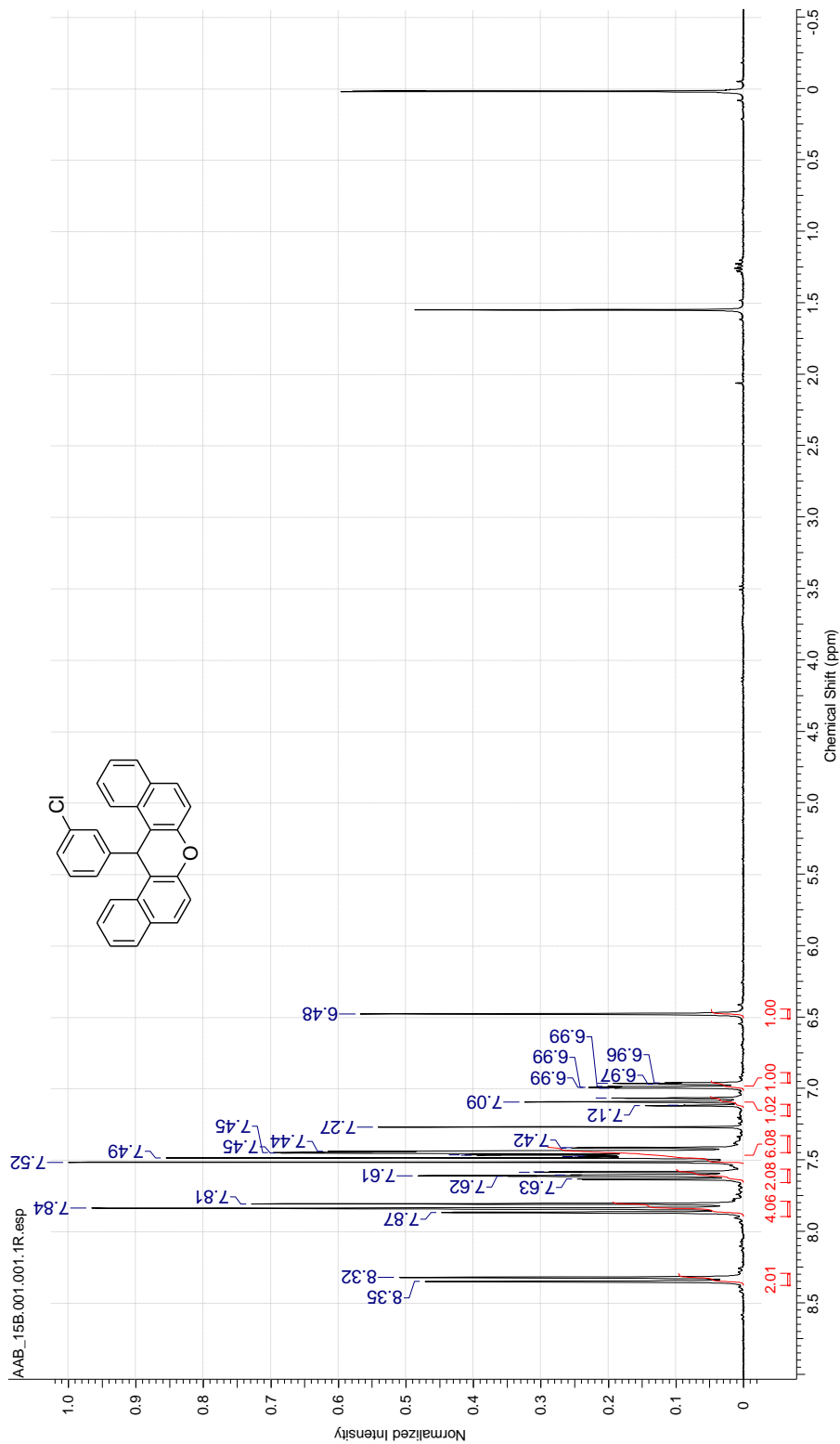


Espectro de EM (EI) do composto 116d



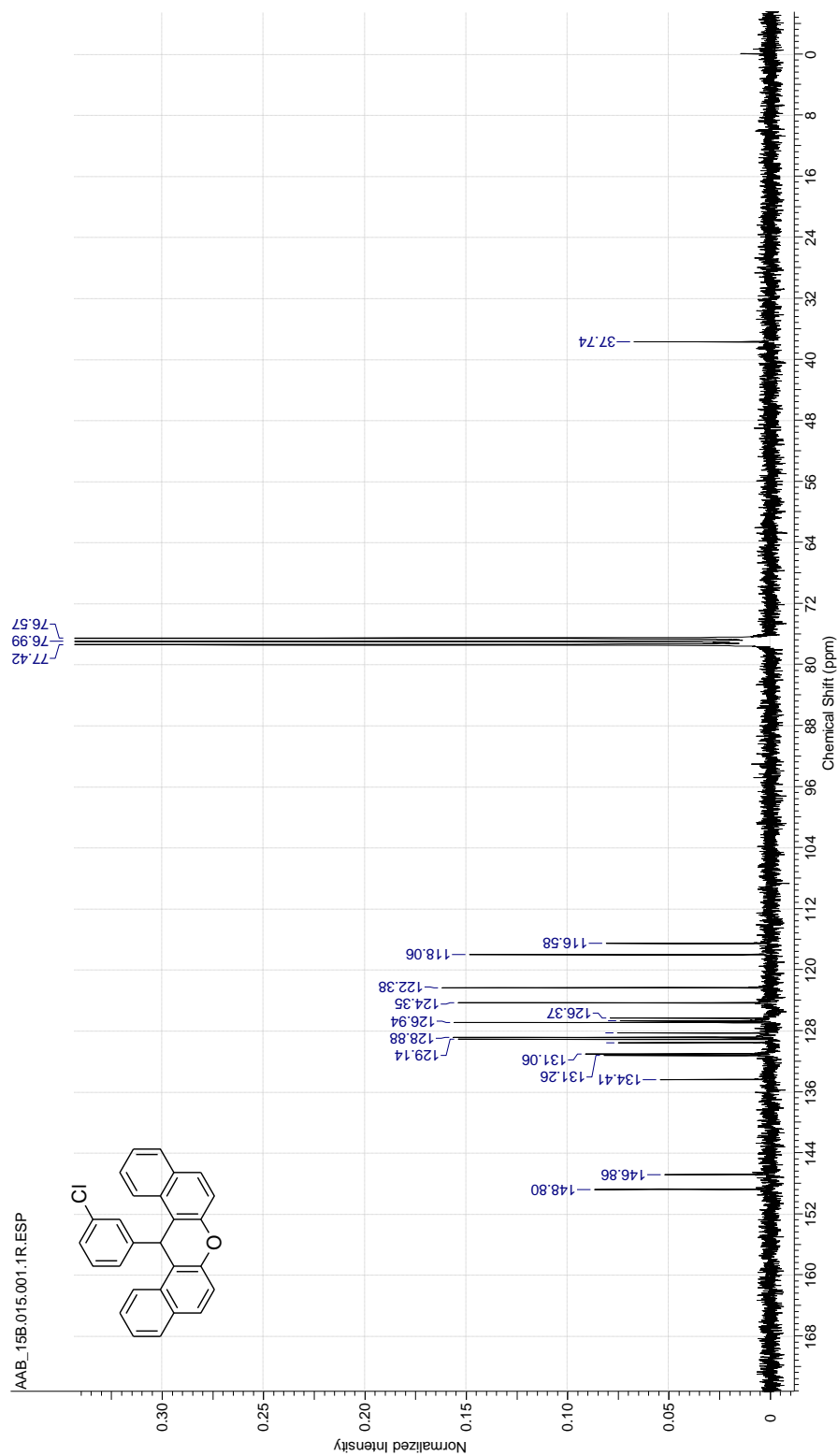
Espectro de RMN-¹H do composto 116e

Acquisition Time (sec)	6.4094	Date	21 Oct 2013 16:27:12	Date Stamp	21 Oct 2013 16:27:12
File Name	C:\USERS\ALQ\I\DESKT\OP\RMN2\AAB_15B\1\PDATA\116R	Origin	32768	Frequency (MHz)	300.13
Number of Transients	16	Receiver Gain	5112.47	Owner	root
Pulse Sequence	zg30	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2097.4600	SW(cyclical) (Hz)	5112.32	Temperature (degree C)	27.000
		Original Points Count	32768	Nucleus	¹ H
				Points Count	32768

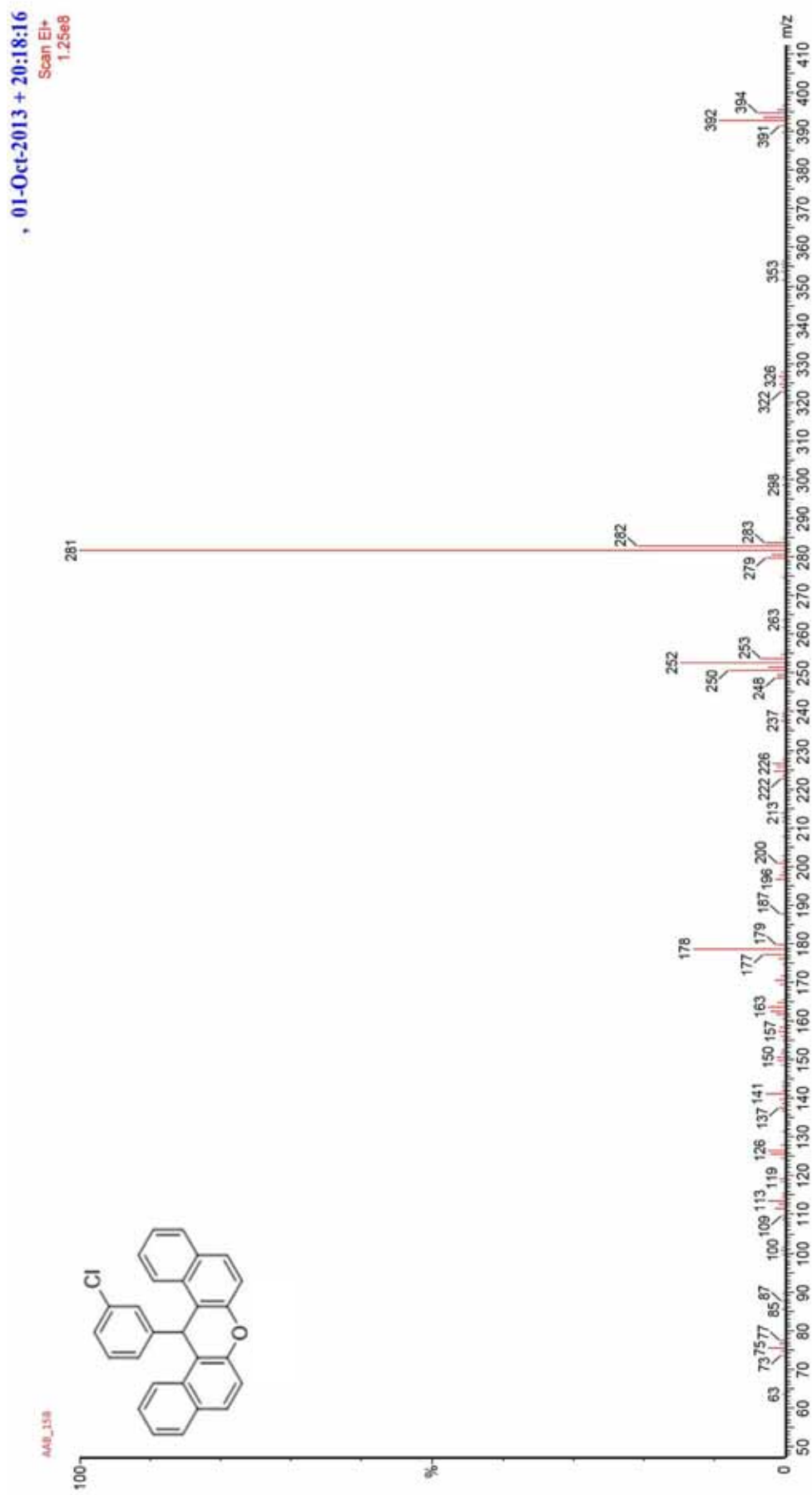


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116e

Acquisition Time (sec)	1.8219	Comment	13C 1h06min	Date	21 Oct 2013 17:29:04	Temperature (degree C)	27.000
Date Stamp	21 Oct 2013 17:29:04	File Name	C:\USERS\ALOSID\DESKTOP\RMN2\AAB_15B\15\FDATA\116R	Number of Transients	6144	Origin	spect
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zgpg30	Receiver Gain	32768.00
Owner	root	Points Count	32768	Spectrum Offset (Hz)	7546.2993	Spectrum Type	STANDARD
Solvent	CHLOROFORM-d						

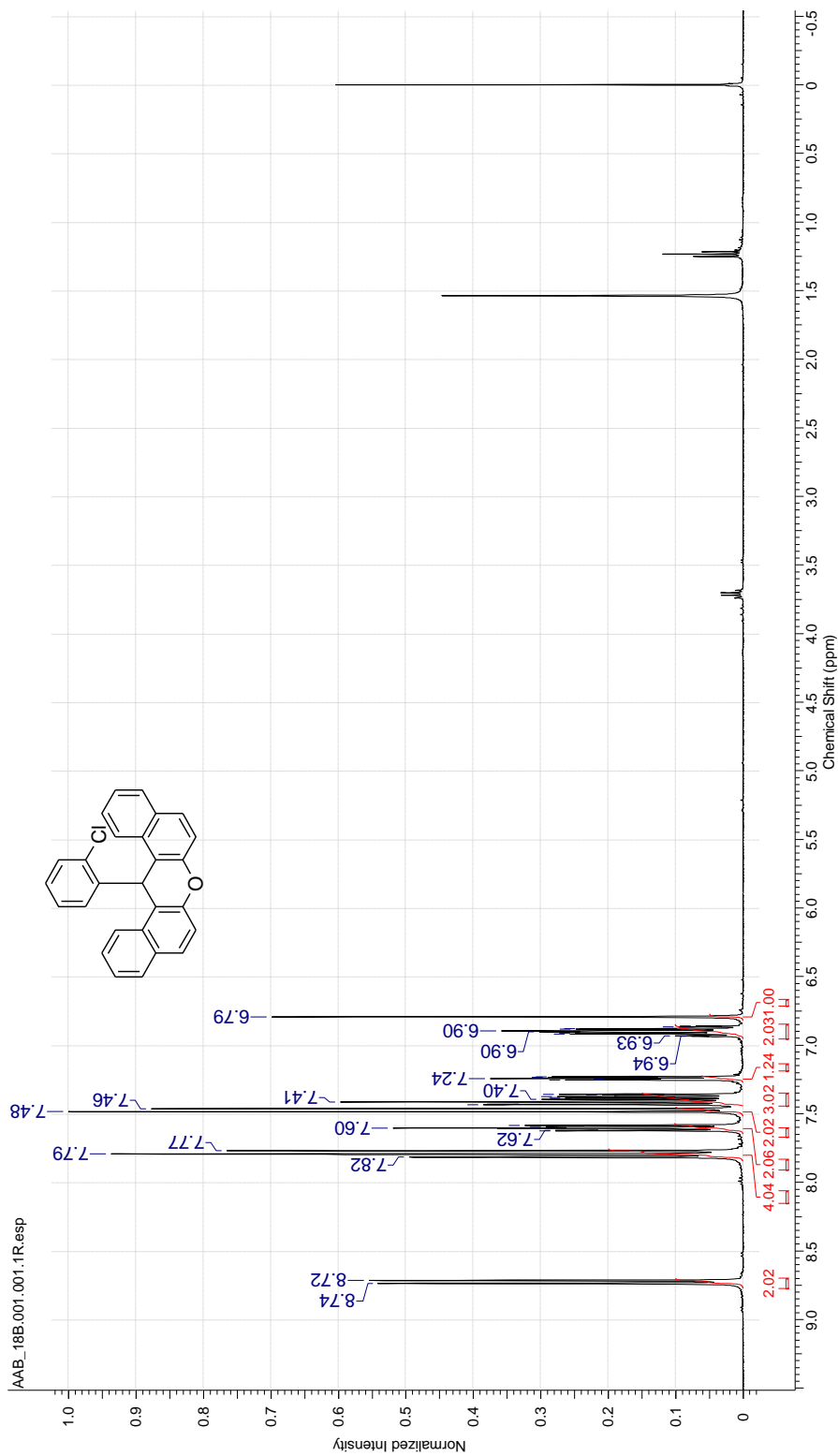


Espectro de EM (EI) do composto 116c



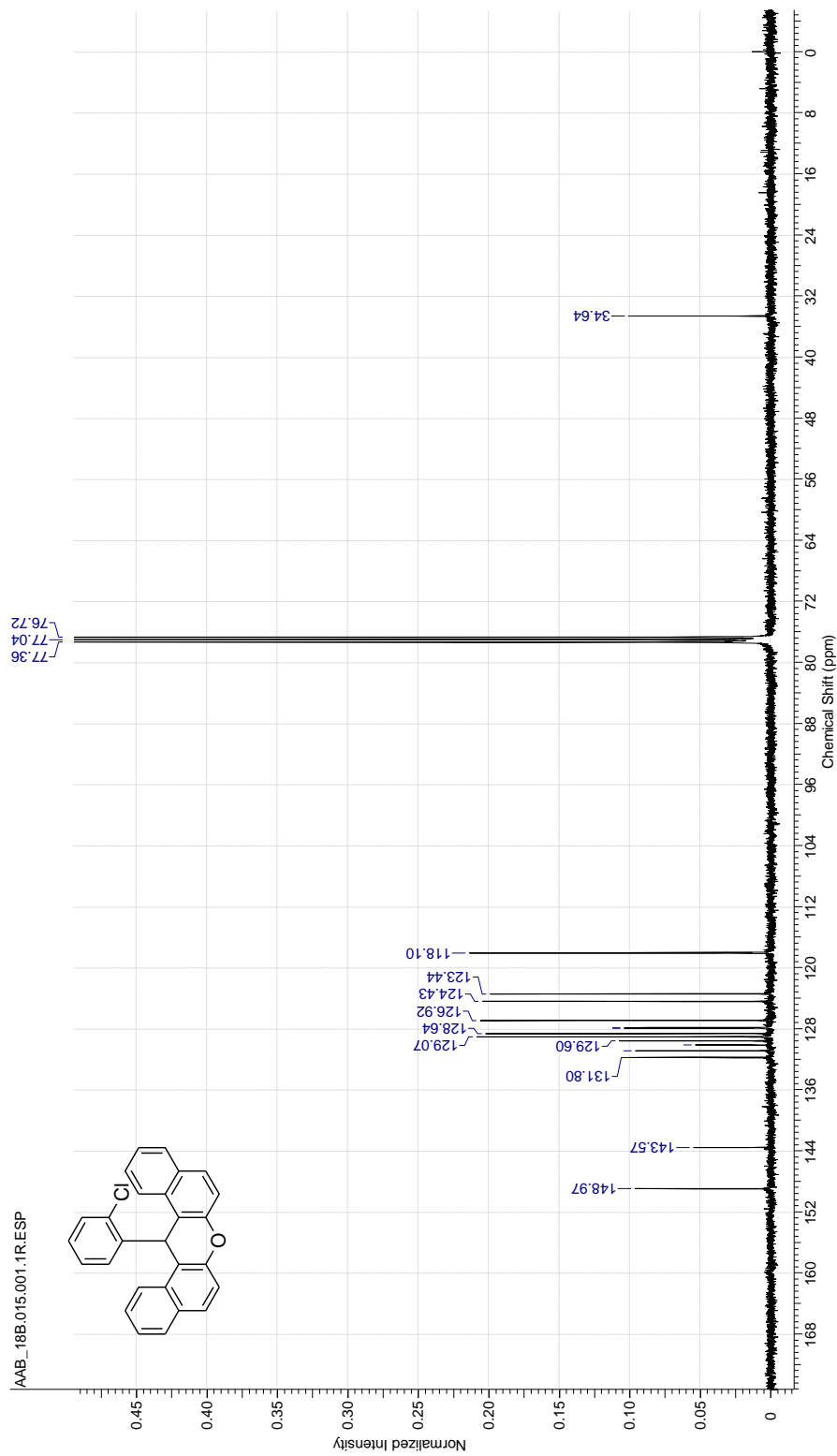
Espectro de RMN-¹H do composto 116f

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 56	Date	02 Nov 2013 11:13:36
Date Stamp	02 Nov 2013 11:13:36	File Name	C:\USERS\ALOIS\DESKTOP\RMN2\AAB_18B1\PDATA\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Points Count	32768
Original Points Count	32768	Owner	nmtsu	Pulse Sequence	zg30
Receiver Gain	256.00	SW(cyclical)(Hz)	8278.15	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2454.6018	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	23.600

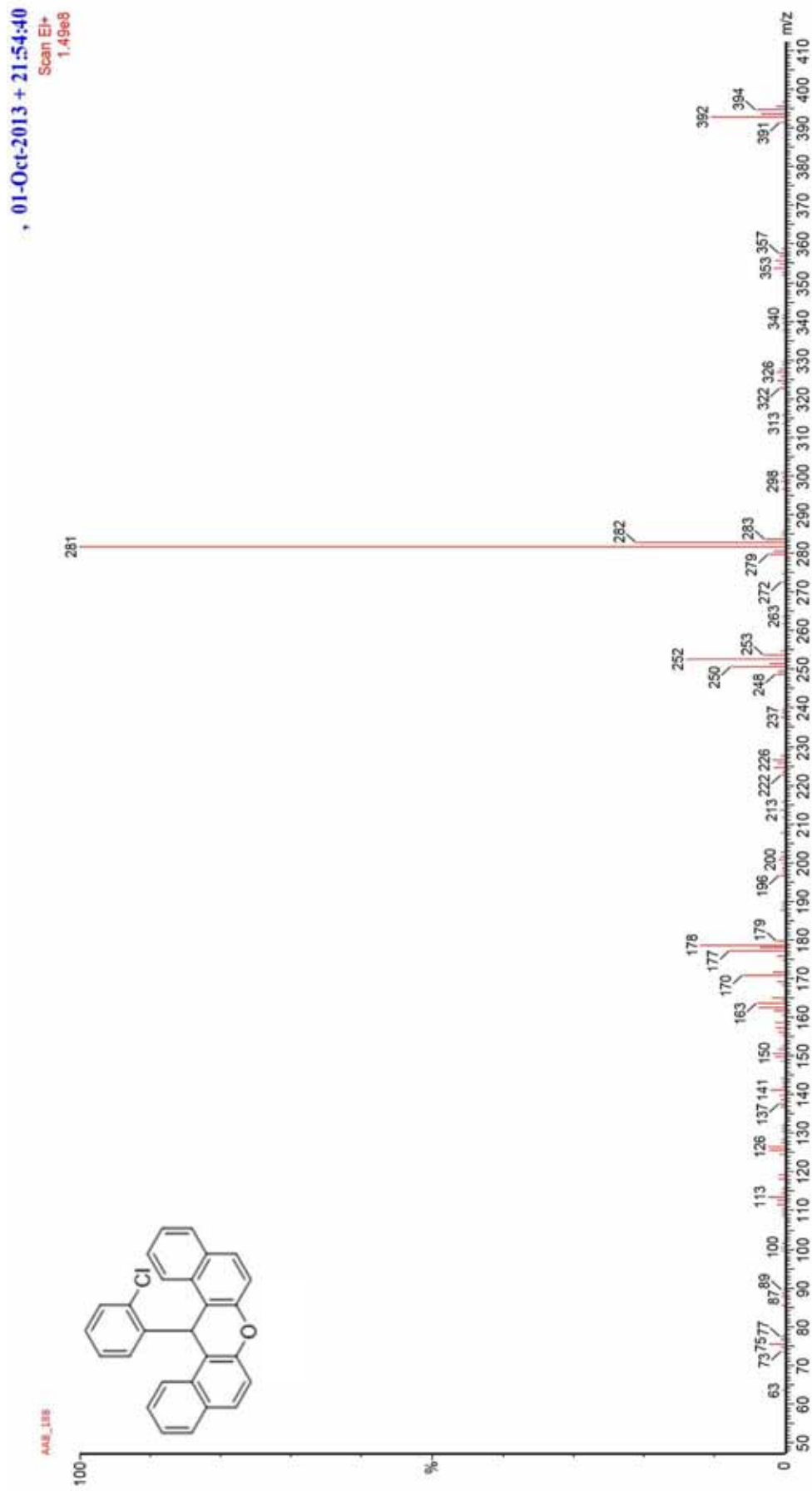


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116f

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD_CDC\3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 56	Date	02 Nov 2013 14:08:32
Date Stamp	02 Nov 2013 14:08:32				
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	File Name	C:\USERS\AL015\DESKTOP\RMN2\AAB_18B\18\PDAT\11R
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Number of Transients	3072
Receiver Gain	2580.30	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Points Count	32768
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
				Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	24.100

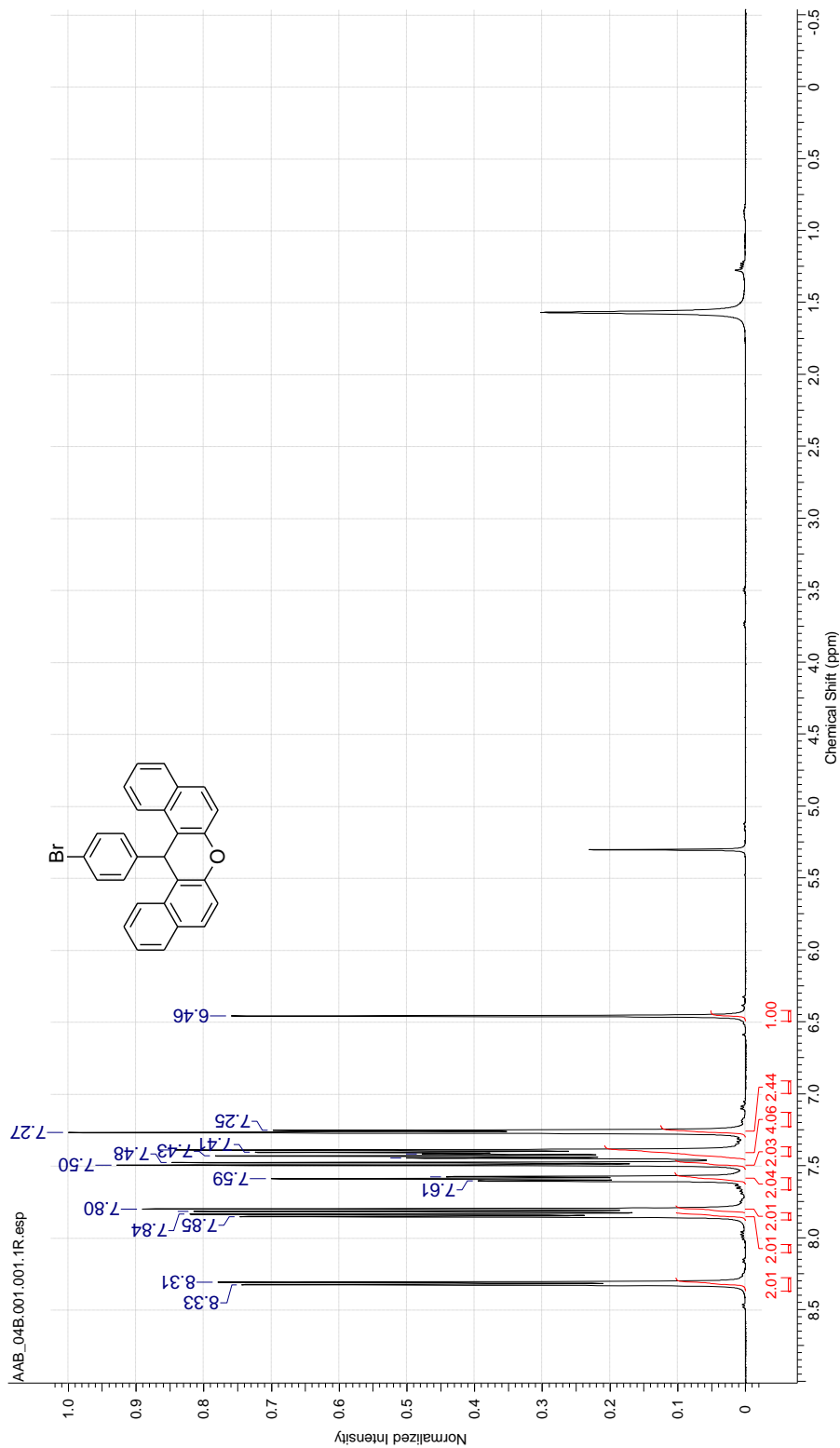


Espectro de EM (EI) do composto 116f



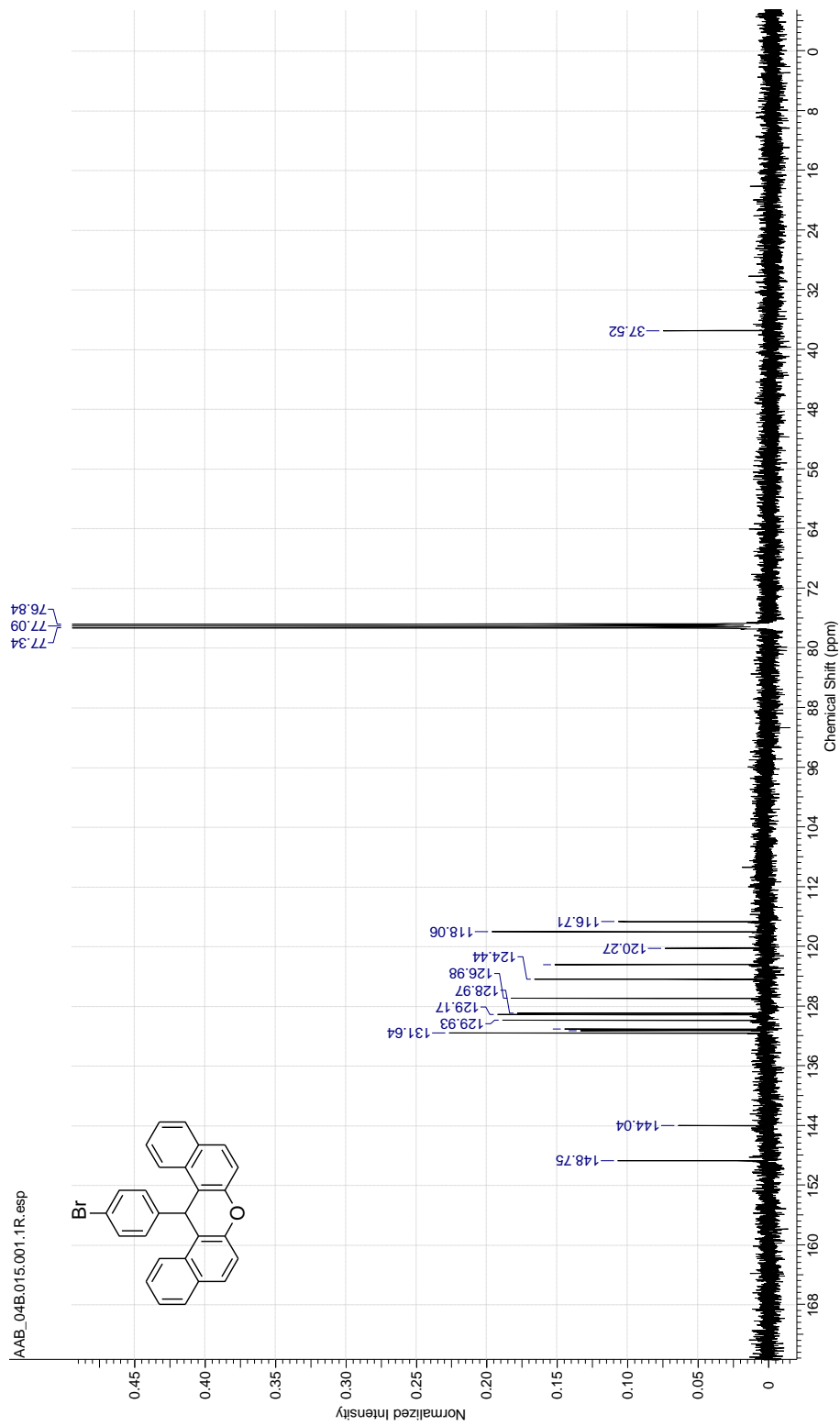
Espectro de RMN-¹H do composto 116g

Acquisition Time (sec)	3.8535	Date	08 Oct 2013 09:50:08	Date Stamp	08 Oct 2013 09:50:08
File Name	C:\USERS\ALQ\IOW\DESKTOP\RMN2\AAB_04B\1\PDAT\11R	Origin	32768	Frequency (MHz)	500.13
Number of Transients	56	Receiver Gain	8503.40	Owner	root
Pulse Sequence	zg30	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	3490.4934	Sweep Width (Hz)	8503.14	Temperature (degree C)	24.500
		Original Points Count	32768	Nucleus	¹ H
		SW (Cyclical) (Hz)	8503.40	Points Count	32768

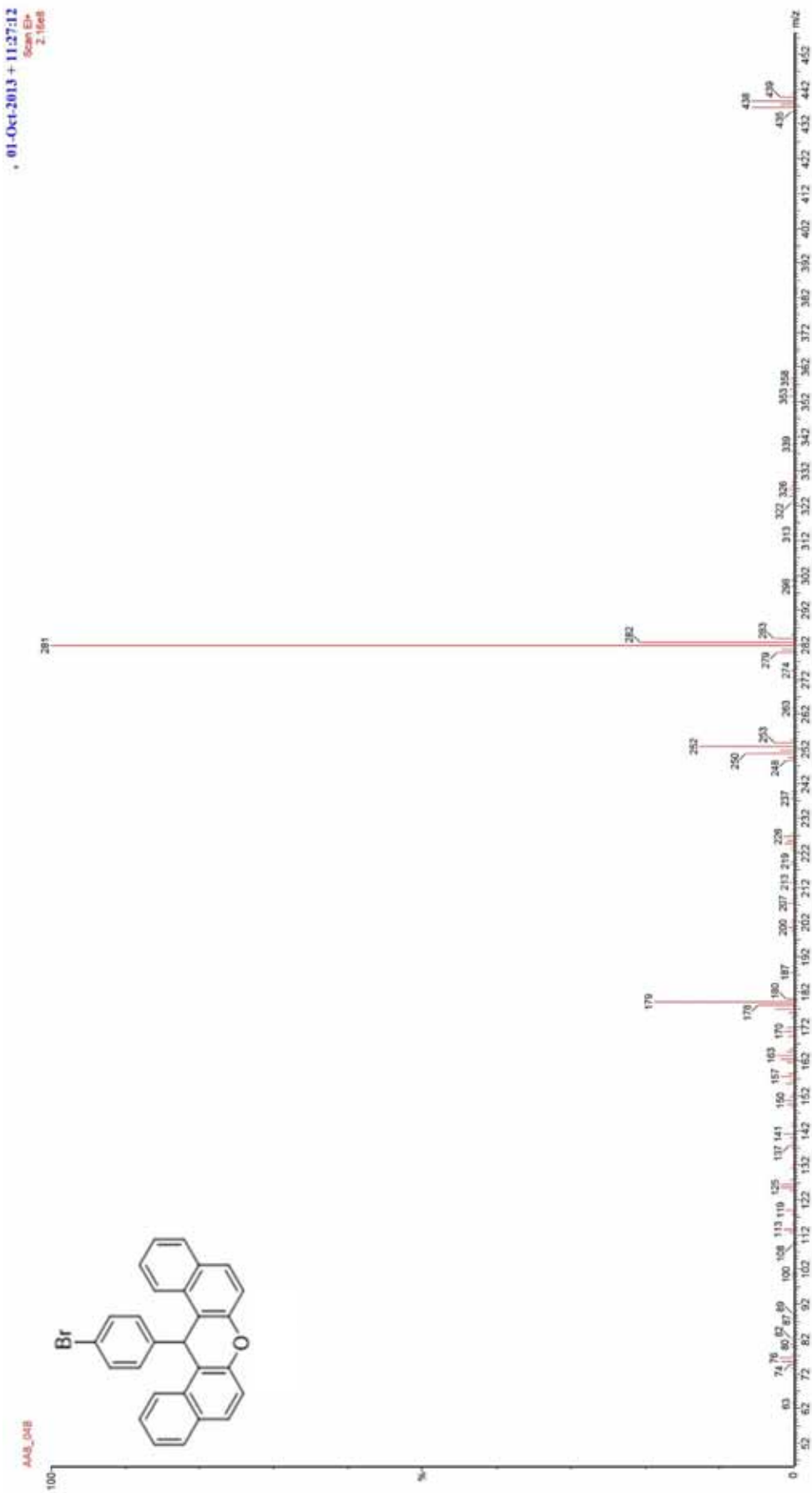


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116g

Acquisition Time (sec)	1.0420	Date	08 Oct 2013 10:26:24
File Name	C:\USERS\ALQ\SI\DESKTOP\RMN2\AAB_04B\15\PDAT\11R	Original Points Count	32768
Number of Transients	1024	SW(cyclical) (Hz)	31446.54
Pulse Sequence	zgpg30	Receiver Gain	31445.58
Spectrum Offset (Hz)	13789.4014	Spectrum Type	STANDARD
		Temperature (degree C)	24.700
		Frequency (MHz)	125.76
		Owner	root
		Nucleus	^{13}C
		Points Count	32768
		Solvent	CHLOROFORM-d

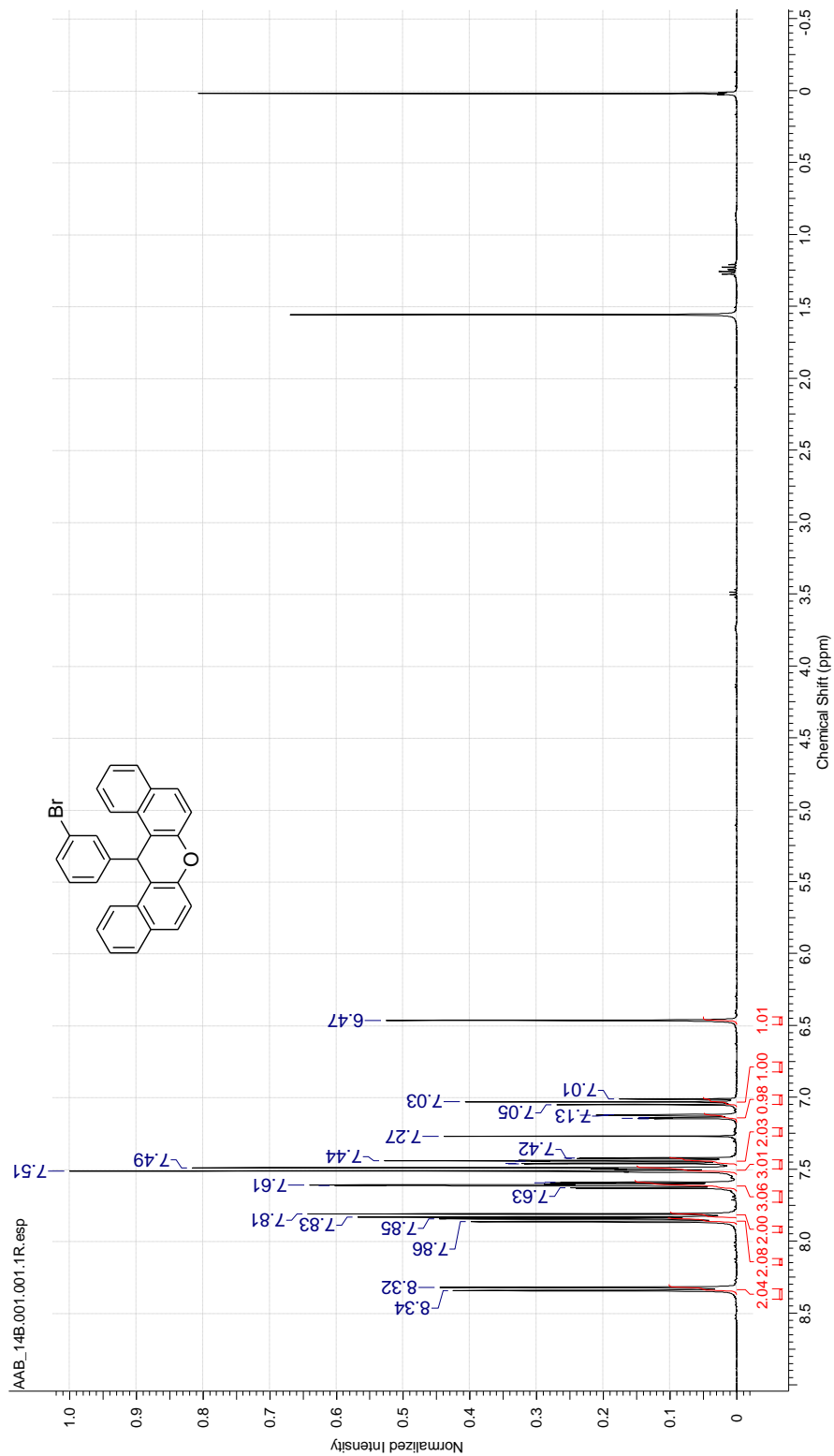


Espectro de EM (EI) do composto 116g



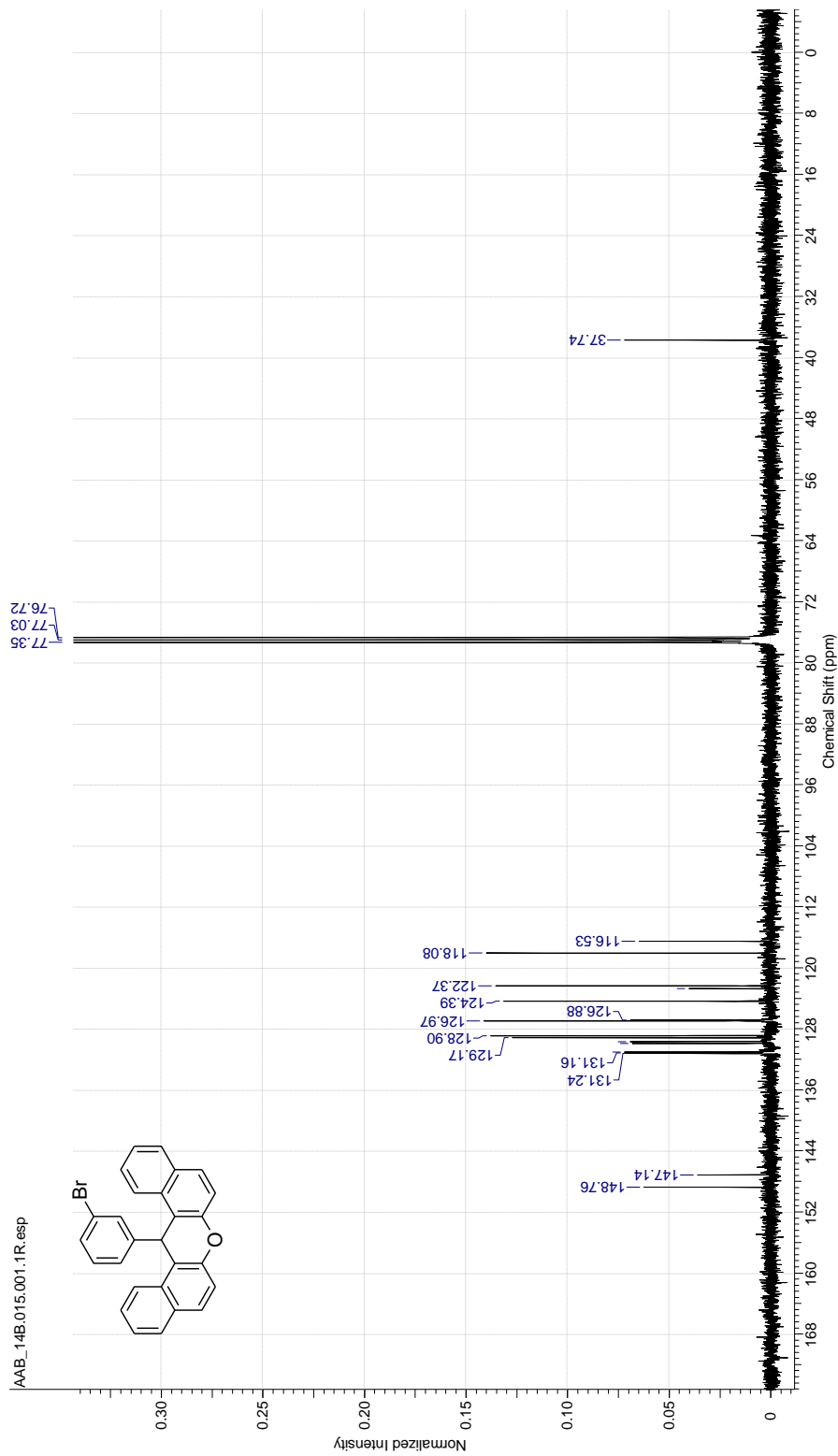
Espectro de RMN-¹H do composto 116h

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\bruker\TOPSPIN)\csf 44	Date	22 Oct 2013 18:22:24
Date Stamp	22 Oct 2013 18:22:24		File Name	C:\USERS\ALDIS\DESKTOP\RMN2\AAB_14B\1\DATA\11R	
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	Owner	nmsu	Points Count	32768
Receiver Gain	322.50	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2465.4551	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	23.500

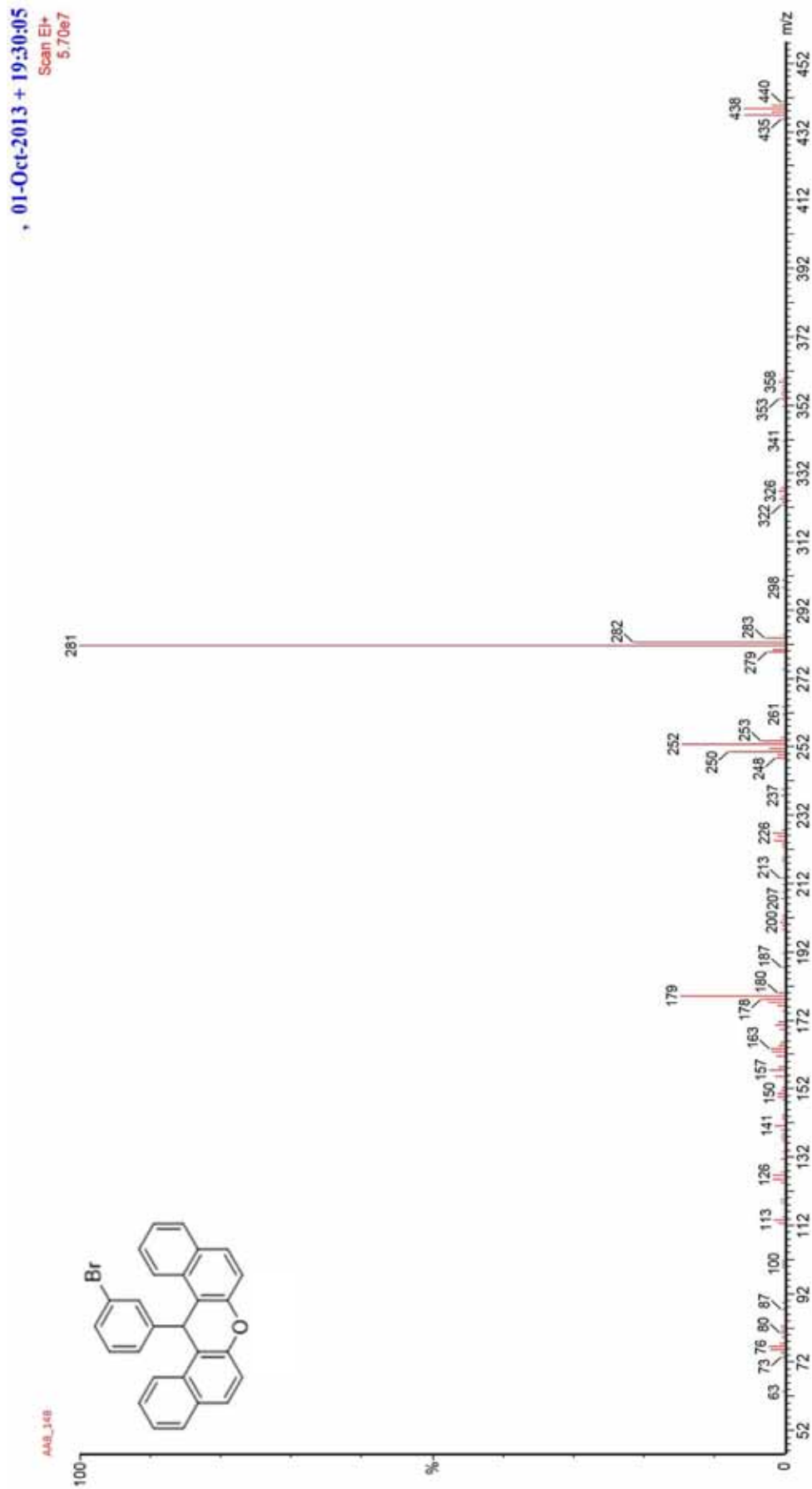


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116h

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD\CDC\3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\lcsf 44	Date	22 Oct 2013 19:49:52
Date Stamp	22 Oct 2013 19:49:52				
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	File Name	C:\USERS\ALO\SI\DESKTOP\RMN2\AAB_14B\13\PDAT\11R
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Number of Transients	1536
Receiver Gain	2048.00	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Points Count	32768
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
				Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	24.000

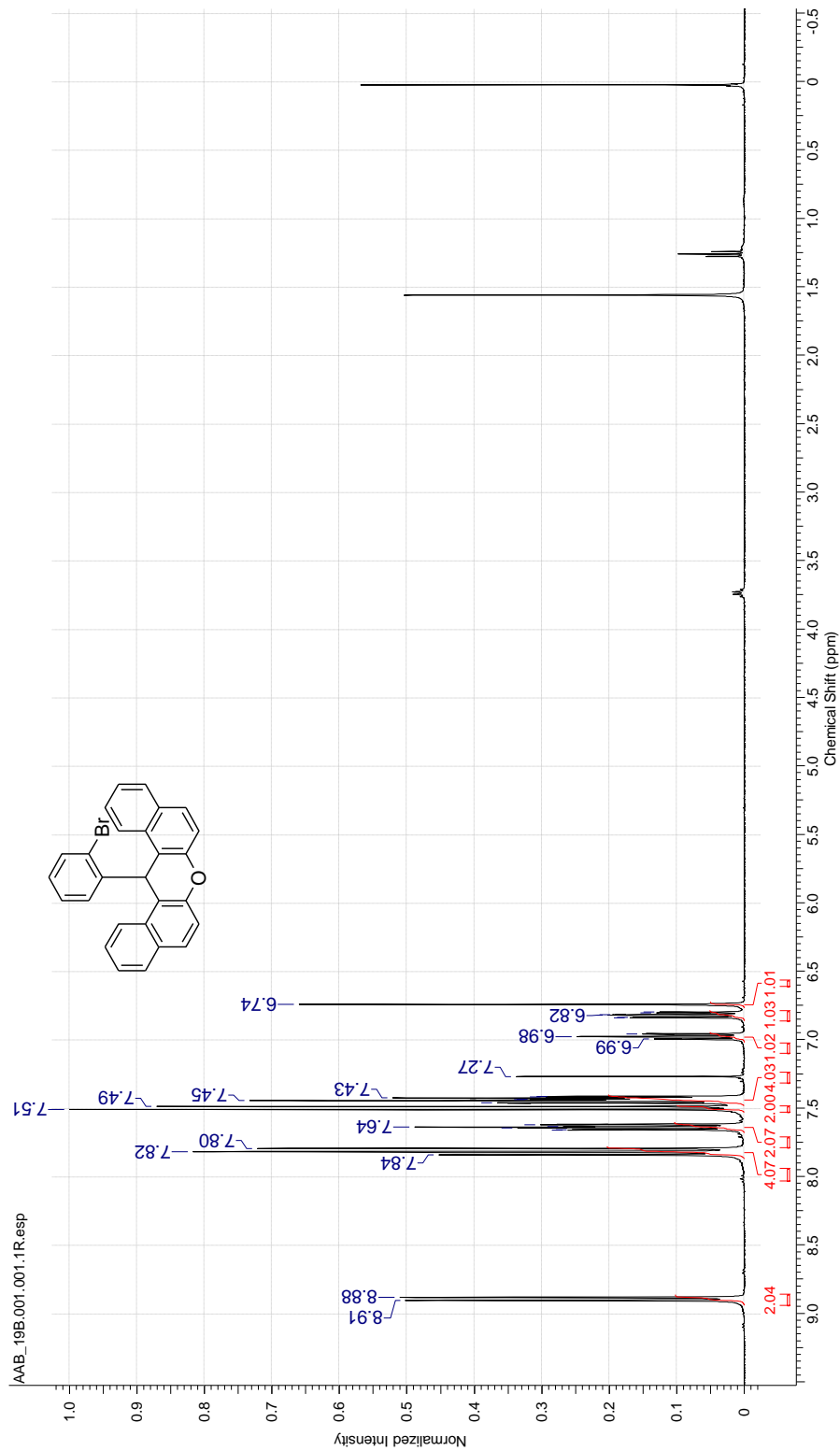


Espectro de EM (EI) do composto 116h



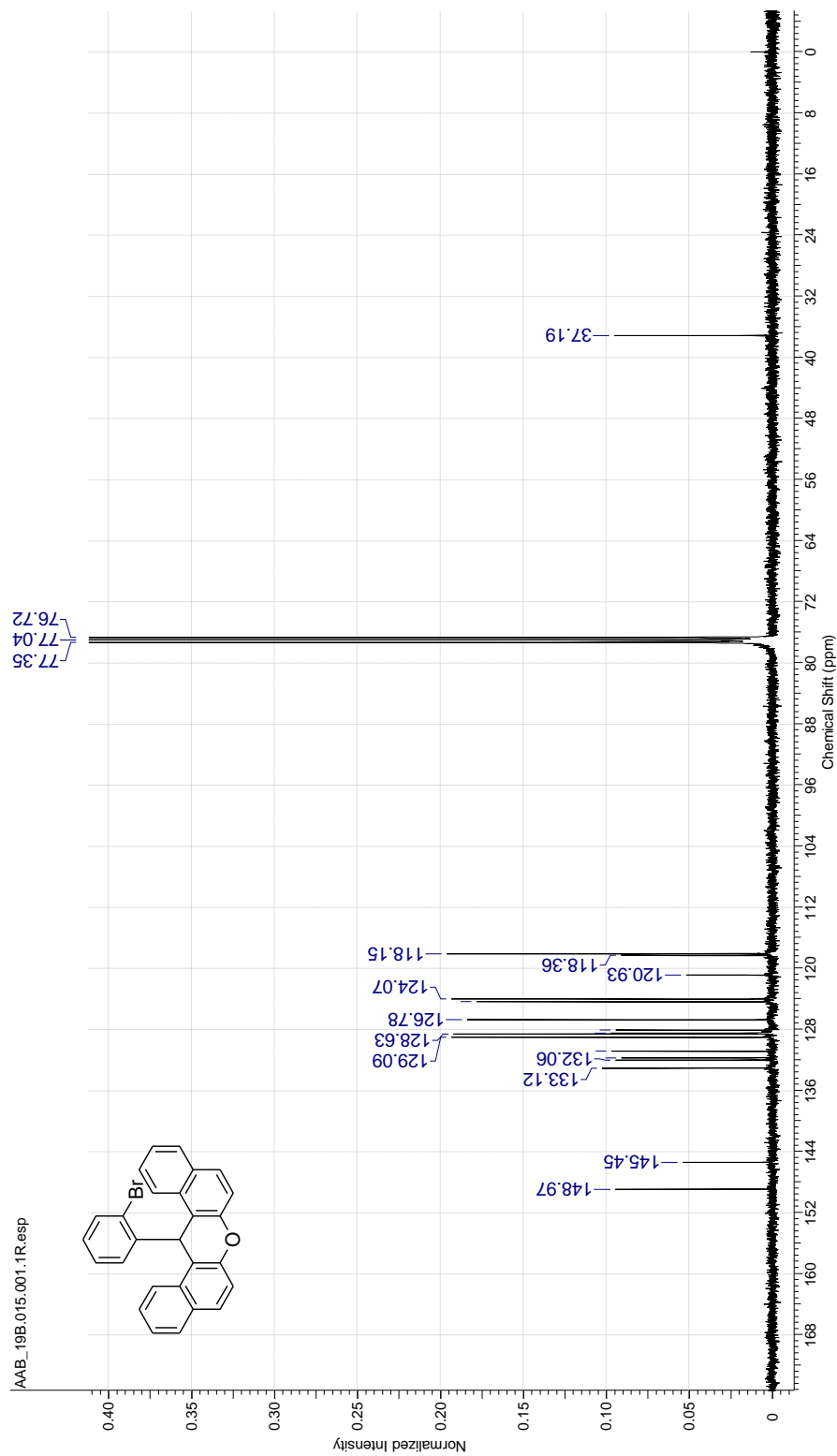
Espectro de RMN-¹H do composto 116i

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 57	Date	02 Nov 2013 14:59:44
Date Stamp	02 Nov 2013 14:59:44	File Name	C:\USERS\ALOIS\DESKTOP\RMN2\AAB_19B1\PDATA\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Pulse Sequence	zg30
Original Points Count	32768	Owner	nmts	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	256.00	SW(cyclical)(Hz)	8278.15	Sweep Width (Hz)	8277.89
Spectrum Offset (Hz)	2465.2024	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	23.300

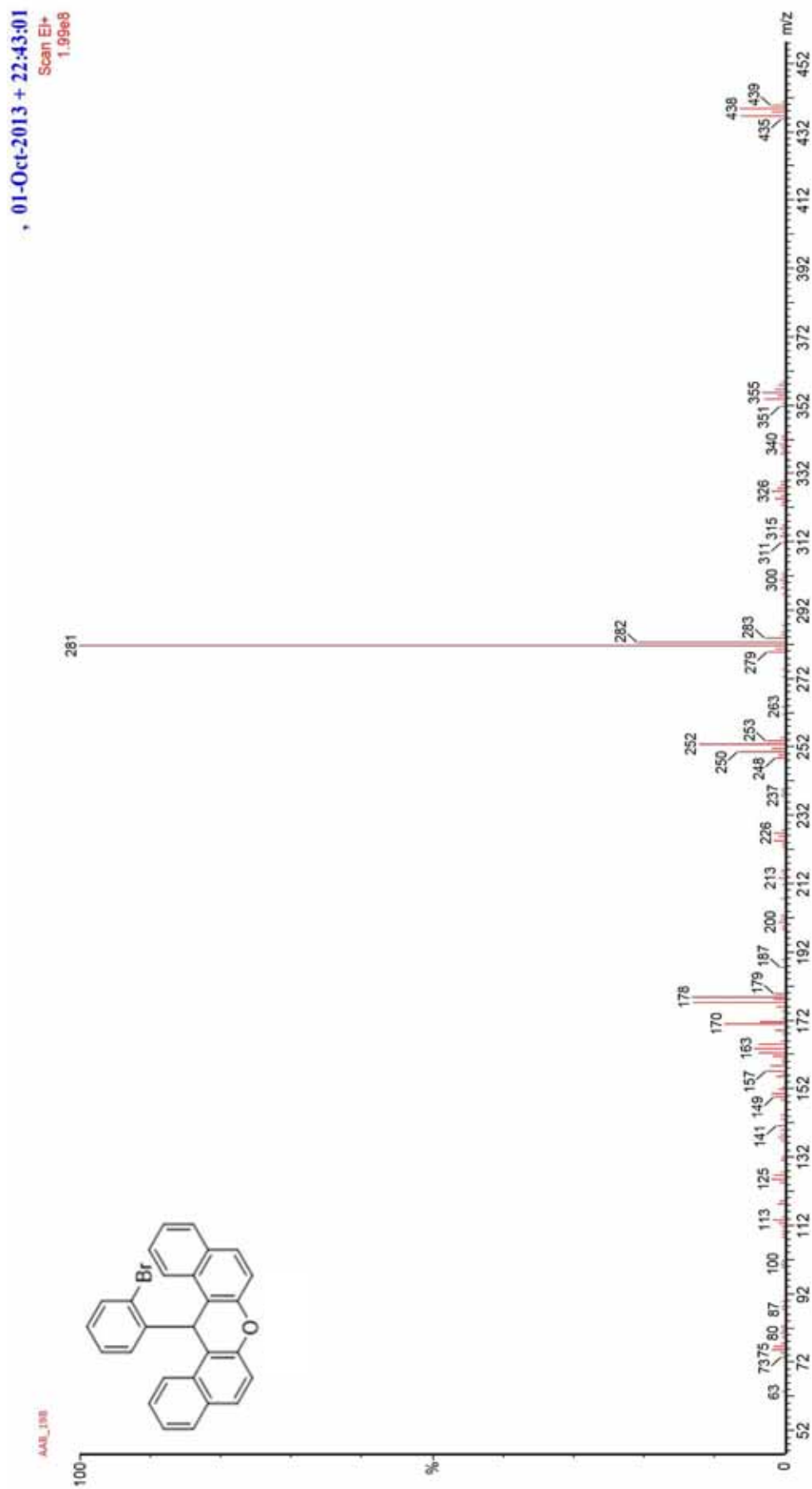


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116i

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD_CDCI3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 57	Date	02 Nov 2013 17:56:48
Date Stamp	02 Nov 2013 17:56:48				
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	File Name	C:\USERS\ALJOIS\DESKTOP\RMN2\AAB_19B\15\PDAT\11R
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Number of Transients	3072
Receiver Gain	2048.00	SW(cyclical)/Hz	23980.81	Points Count	32768
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
				Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	23.800

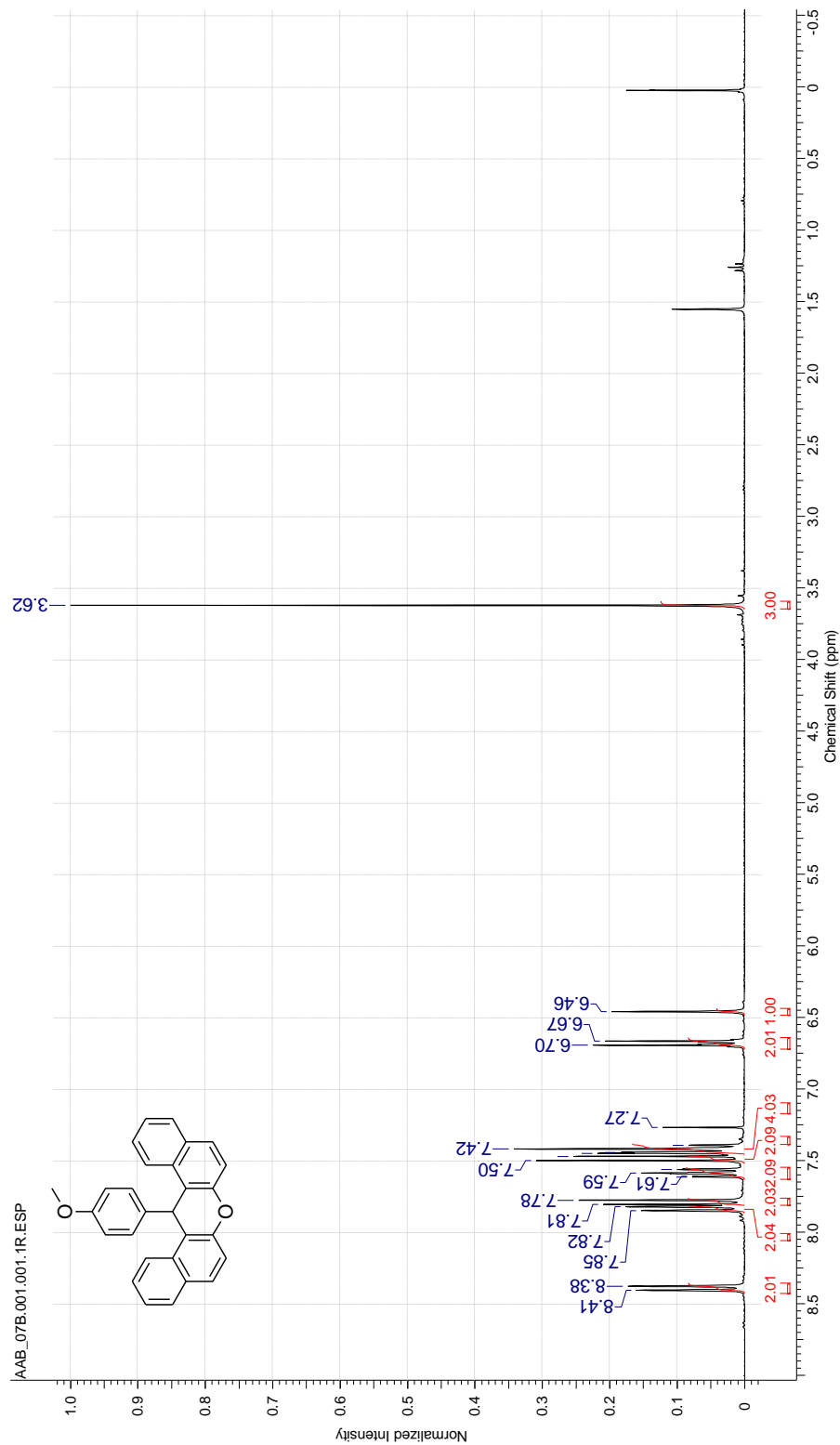


Espectro de EM (EI) do composto 116i



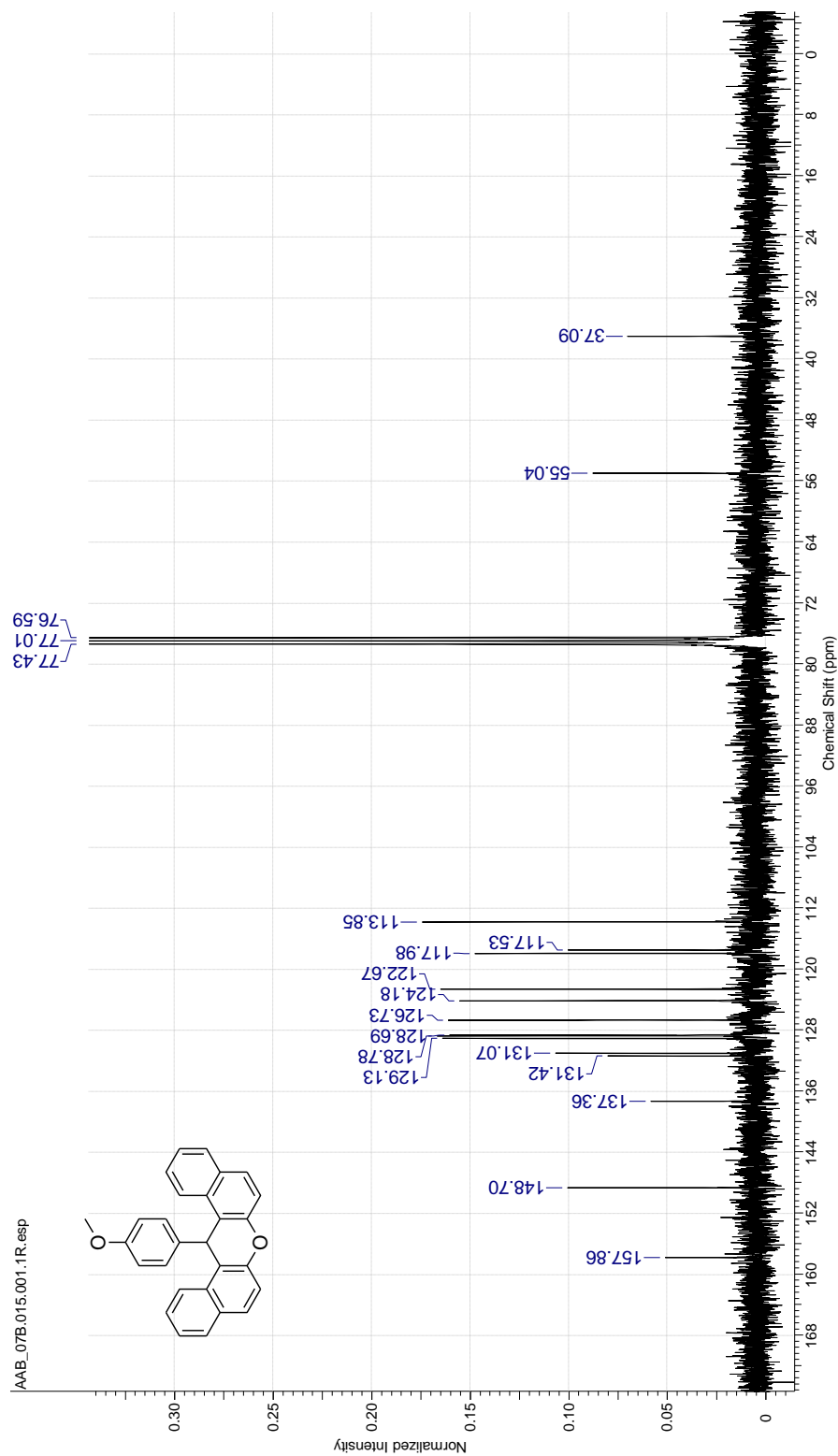
Espectro de RMN-¹H do composto 116j

Acquisition Time (sec)	3.2047	Date	11 Oct 2013 11:24:00	Date Stamp	11 Oct 2013 11:24:00
File Name	C:\USERS\ALOS\IODESKTOP\RMN2\AAB_07B\1\PDATA\11R			Frequency (MHz)	300.13
Number of Transients	16	Origin	spect	Owner	root
Pulse Sequence	zg30	Receiver Gain	16384	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2097.5381	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	27.000
		Original Points Count	16384		
		SW(cyclical) (Hz)	5112.47		
		Sweep Width (Hz)	5112.16		
				Nucleus	¹ H
				Points Count	16384

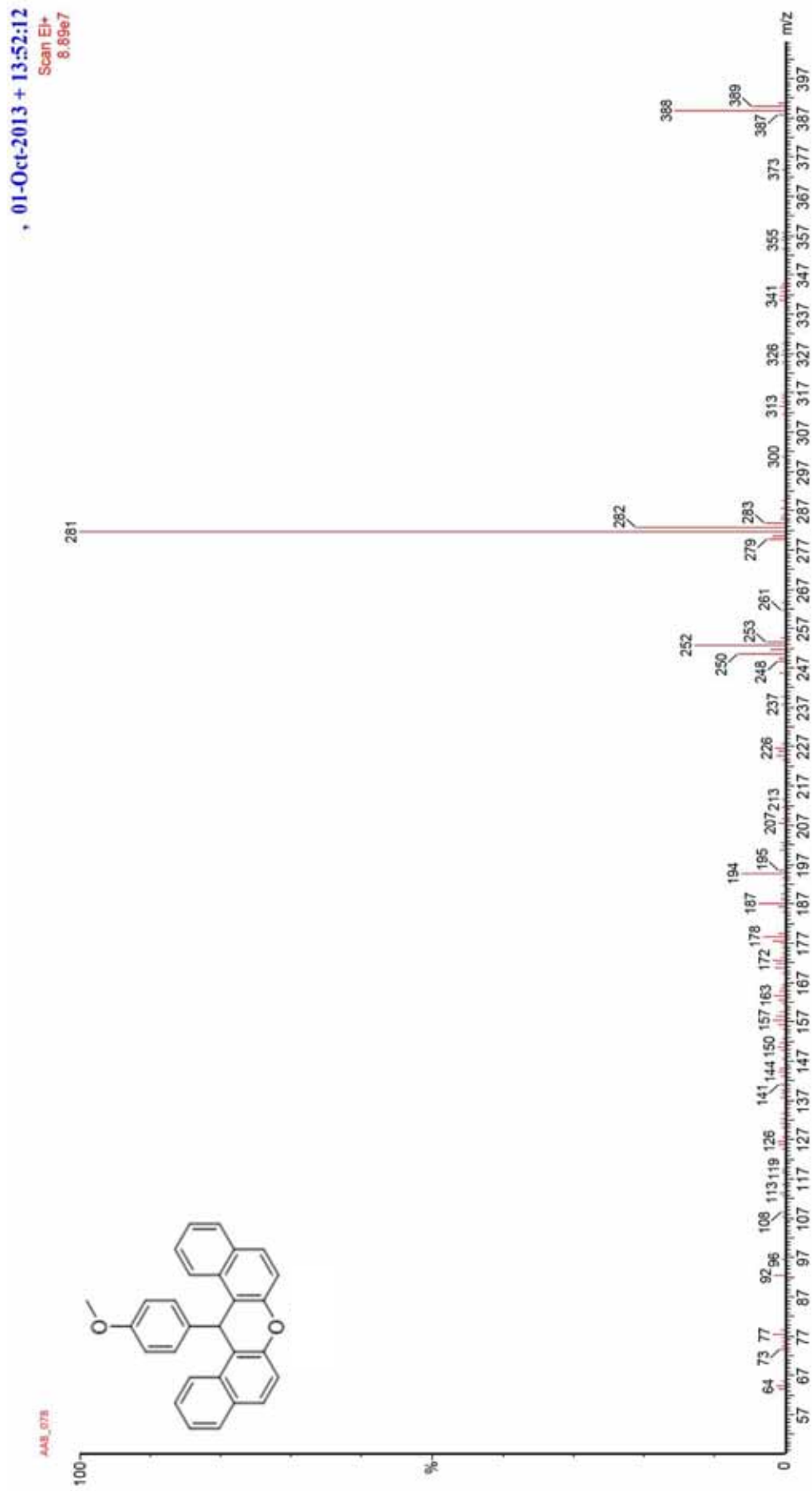


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116j

Acquisition Time (sec)	1.8219	Comment	13C 1h06min	Date	11 Oct 2013 11:32:32	Temperature (degree C)	27.000
Date Stamp	11 Oct 2013 11:32:32	File Name	C:\USERS\ALOS\DESKTOP\RMN2\AAB_07B\15\PDAT\11R	Number of Transients	1024	Original Points Count	32768
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zgpg30	SW(cyclical) (Hz)	17985.61
Owner	root	Points Count	32768	Spectrum Offset (Hz)	7546.2993	Sweep Width (Hz)	17985.06
Solvent	CHLOROFORM-d						

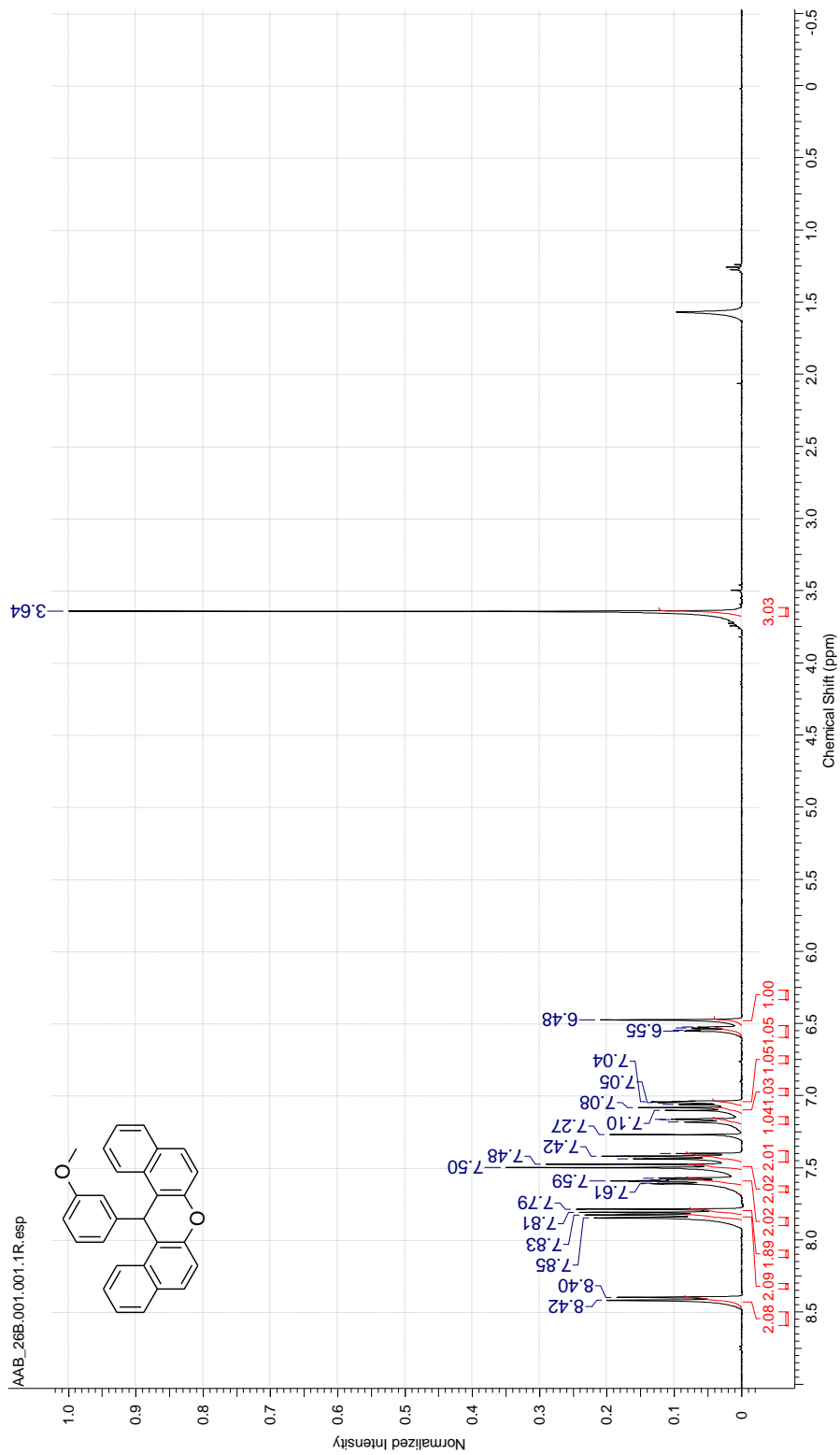


Espectro de EM (EI) do composto 116j



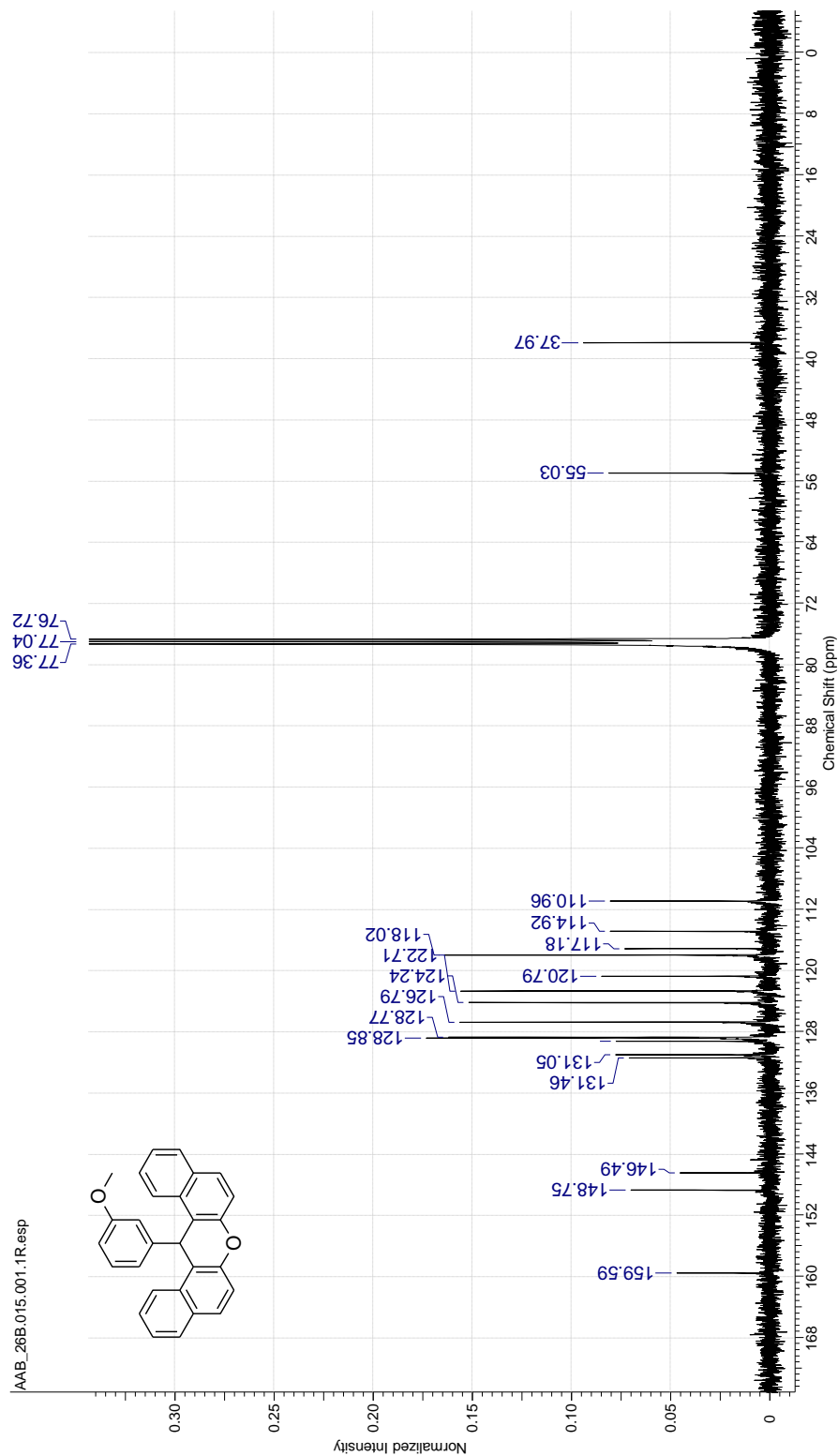
Espectro de RMN-¹H do composto 116k

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\bruker\TOPSPIN)\csf 39	Date	28 Feb 2014 15:37:52
Date Stamp	28 Feb 2014 15:37:52	File Name	C:\USERS\ALOS\DESKTOP\RMN2\AAB_26B\1\PDATA\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Points Count	32768
Original Points Count	32768	Owner	nmsu	Pulse Sequence	zg30
Receiver Gain	256.00	SW(cyclical) (Hz)	8276.15	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2464.6970	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	22.700

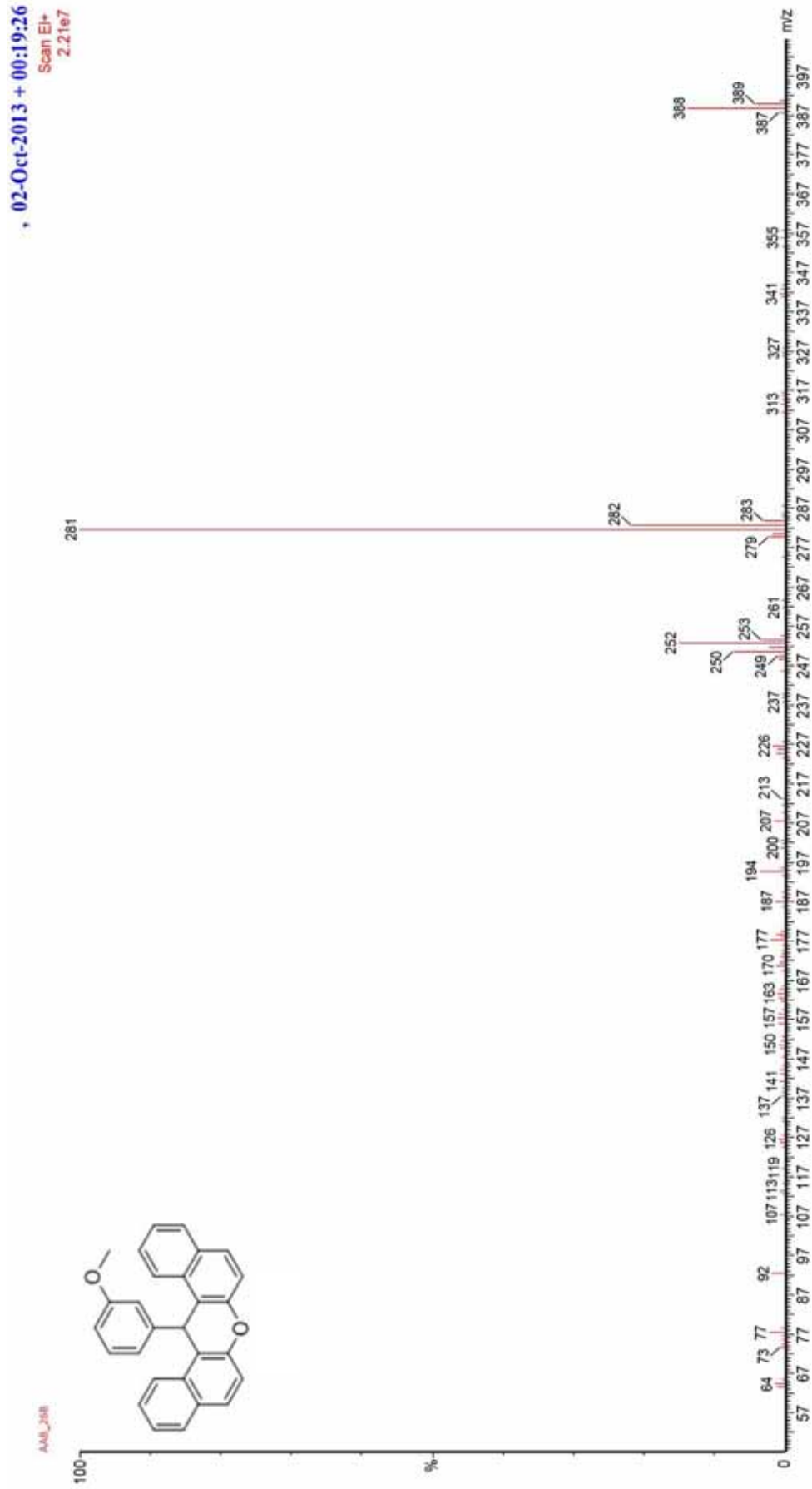


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116k

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD_CDCI3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 39	Date	28 Feb 2014 19:32:32
Date Stamp	28 Feb 2014 19:32:32				
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	File Name	C:\USERS\ALJOIS\DESKTOP\RMN2\AAB_26B\15\PDATA\11R
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Number of Transients	4096
Receiver Gain	1625.50	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Points Count	32768
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
				Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	23.200
				Pulse Sequence	zgpg30
				Origin	spect

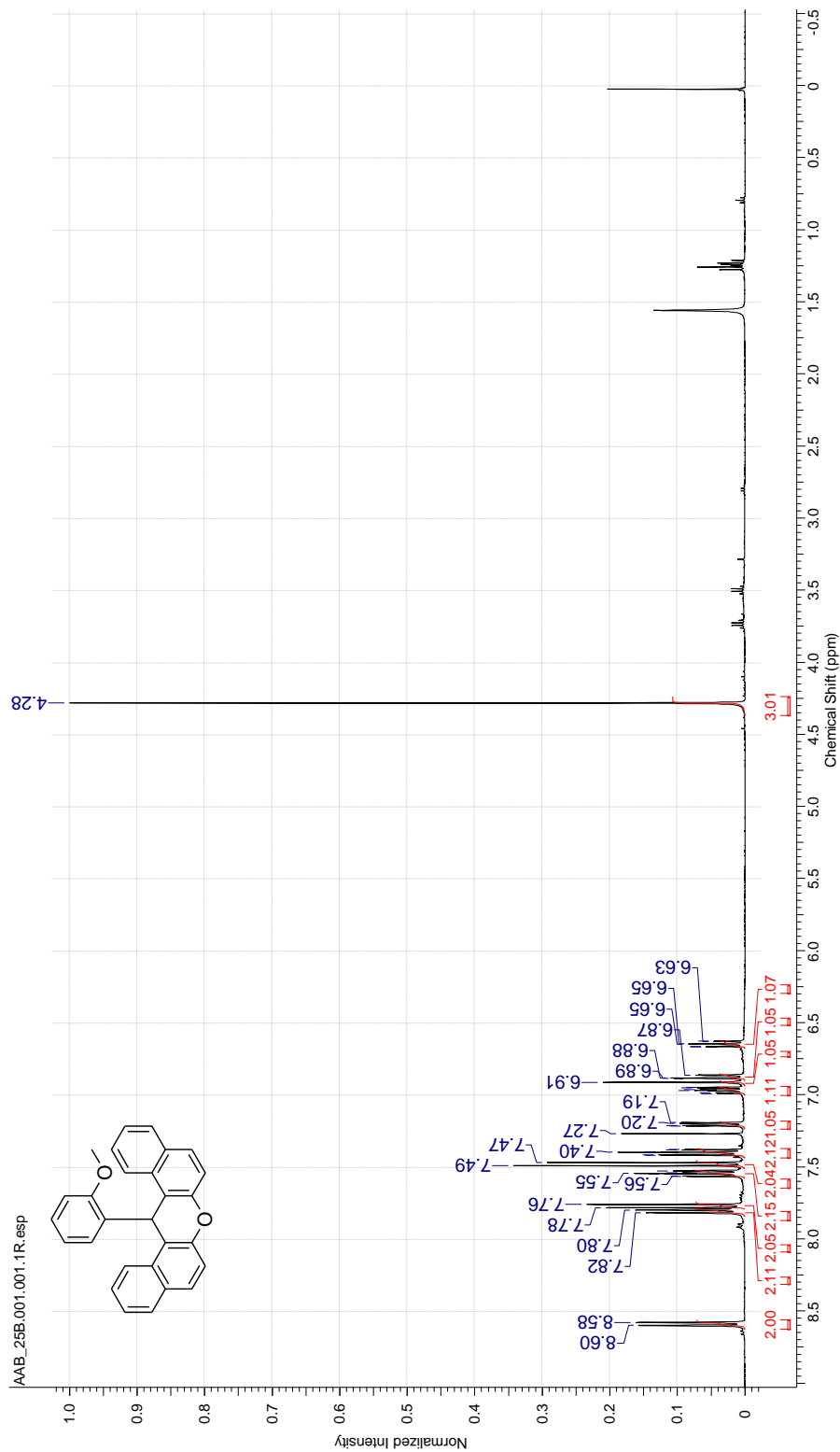


Espectro de EM (EI) do composto 116k



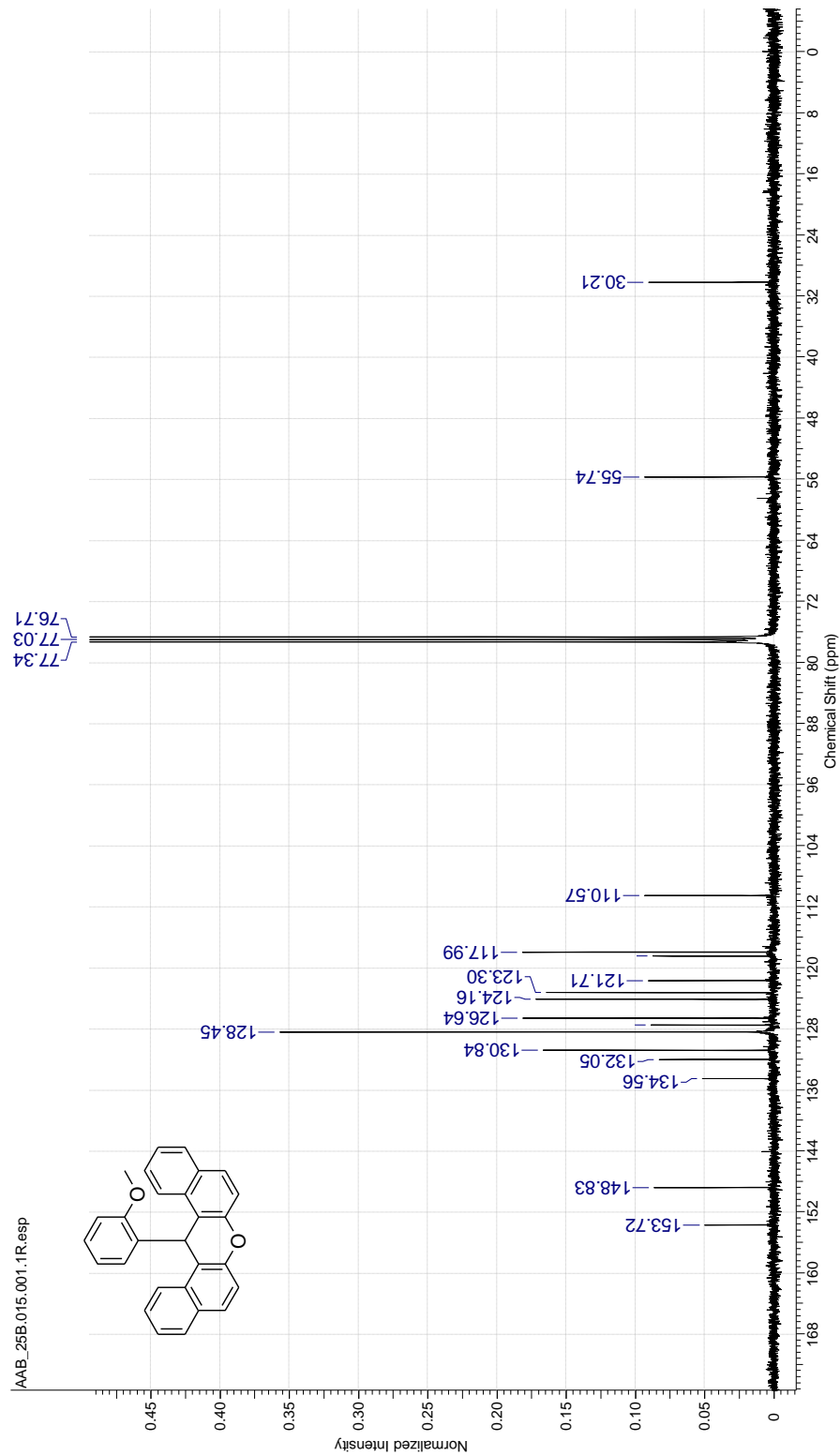
Espectro de RMN-¹H do composto 116l

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\bruker\TOPSPIN)\csf 60	Date	03 Nov 2013 02:26:40
Date Stamp	03 Nov 2013 02:26:40		File Name	C:\USERS\ALOIS\OJDES\KTOP\RMN2\AAB_25B1\1PDATA\11R	
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	Owner	nmmsu	Points Count	32768
Receiver Gain	256.00	SW(cyclical) (Hz)	8276.15	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2465.4551	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	23.800
				Pulse Sequence	zg30
				Origin	spect

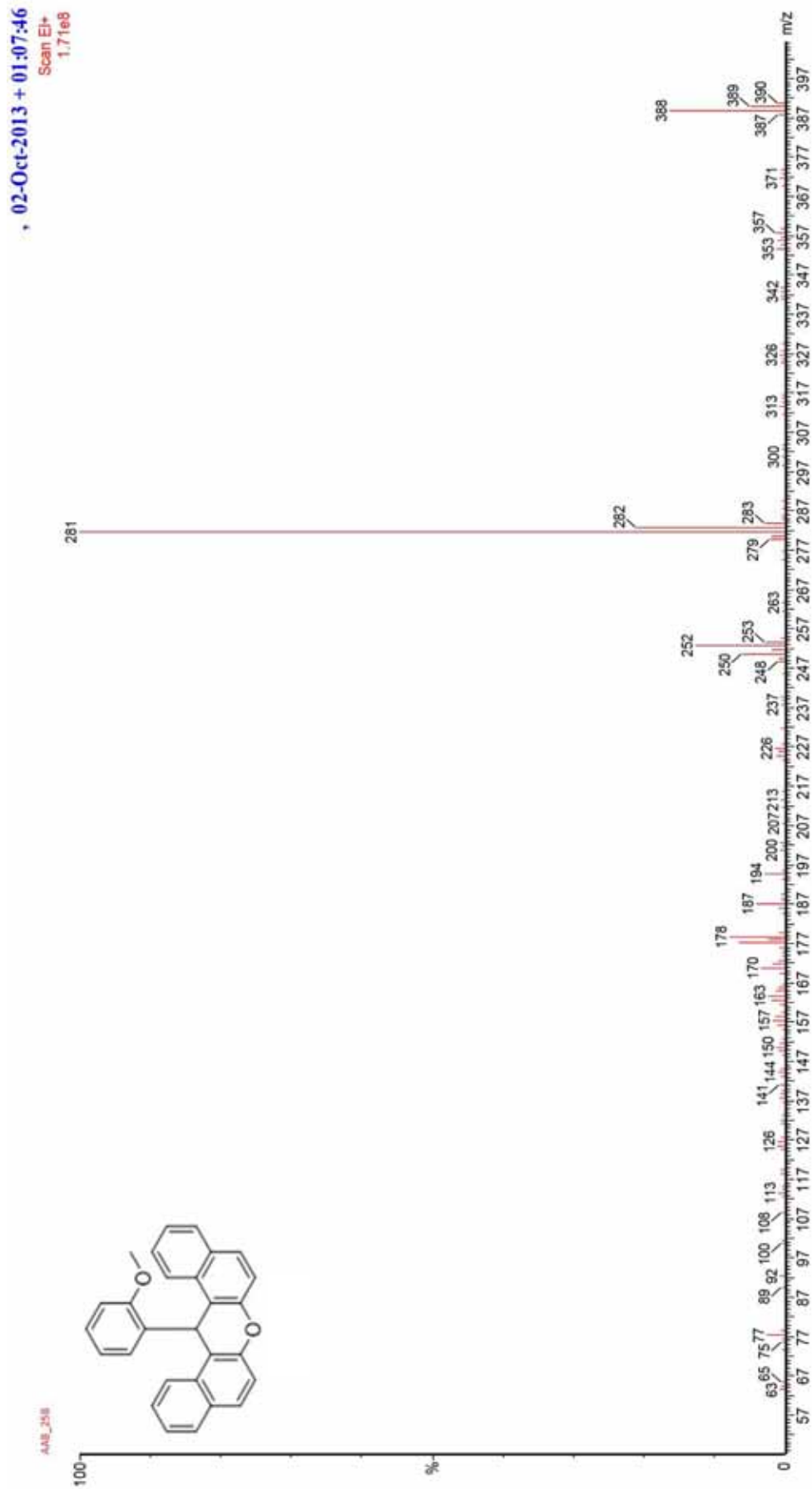


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 1161

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C13CPD CDCI3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 60	Date	03 Nov 2013 05:21:36
Date Stamp	03 Nov 2013 05:21:36	File Name	C:\USERS\VALOIS\DESKTOP\RMN2\AAB_25B\15\PDAT\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zgpg30
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	2048.00	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Sweep Width (Hz)	23980.08
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	24.700

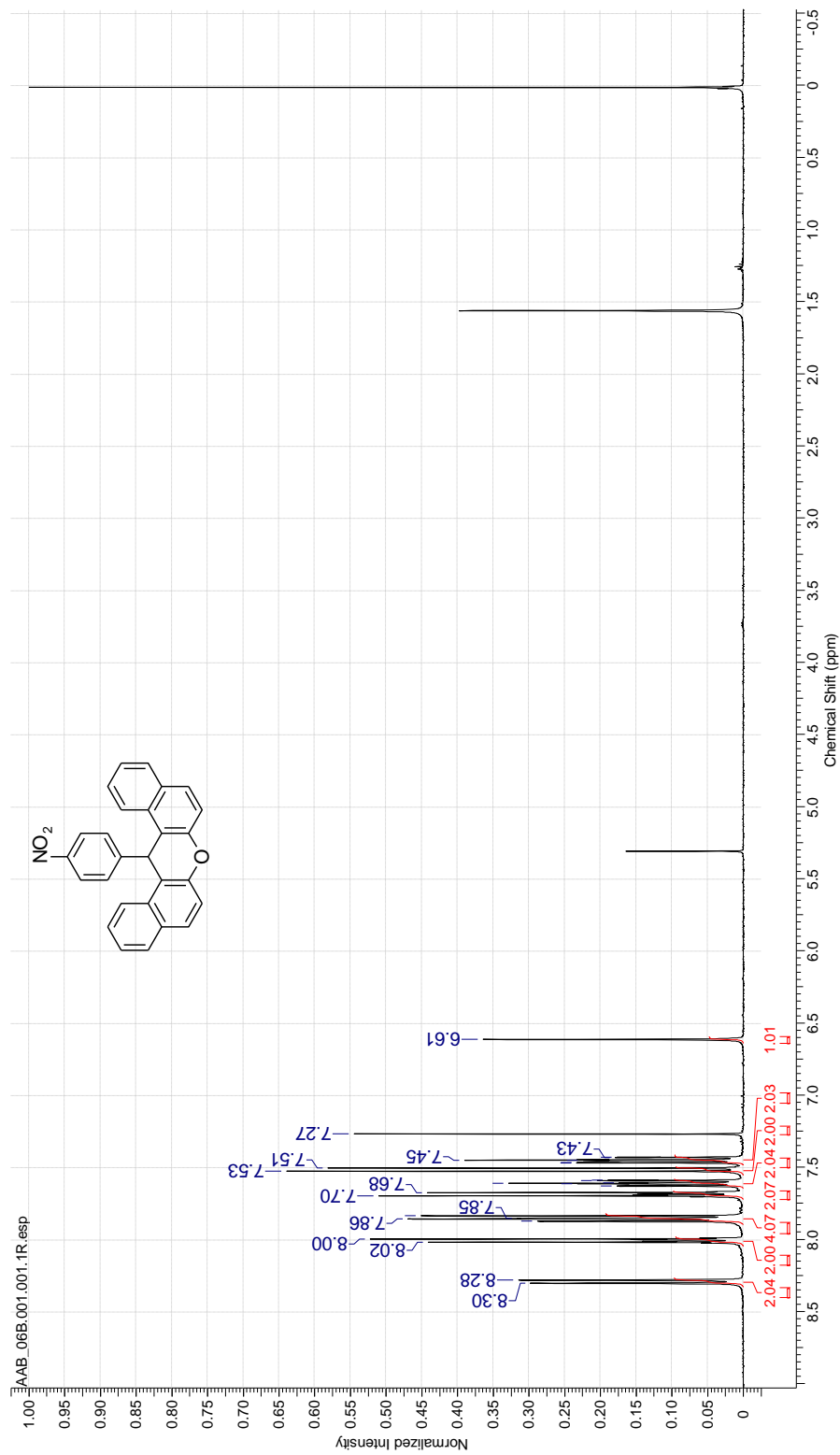


Espectro de EM (EI) do composto 116l



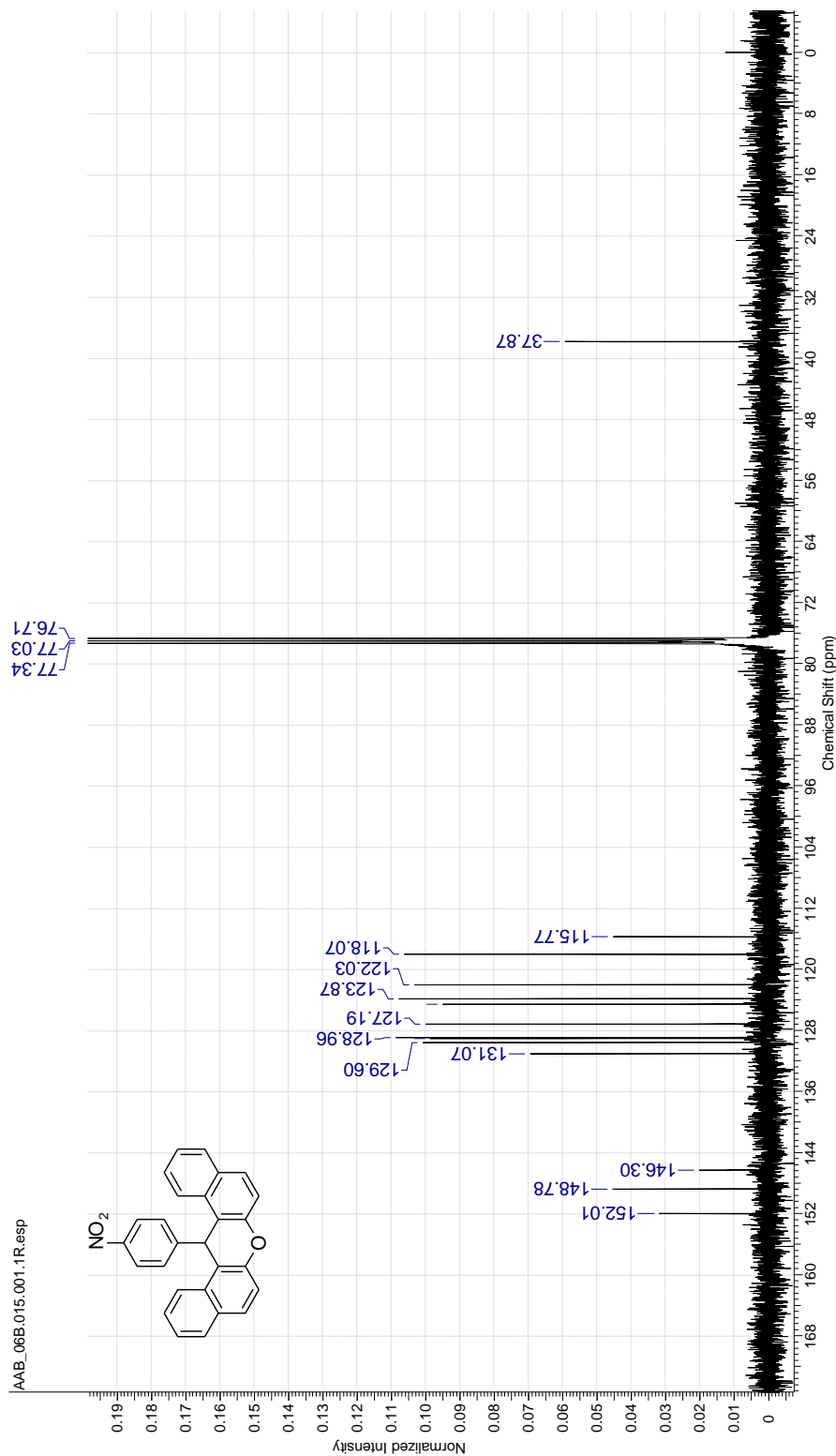
Espectro de RMN-¹H do composto 116m

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDCB3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 7	Date	11 Oct 2013 12:38:40
Date Stamp	11 Oct 2013 12:38:40	File Name	C:\USERS\ALDIS\OIDE\SKTOP\RMN2\AAB_06B1\1PDATA\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Pulse Sequence	zg30
Original Points Count	32768	Owner	nmisu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	362.00	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Sweep Width (Hz)	8277.89
Spectrum Offset (Hz)	2465.4551	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	23.400

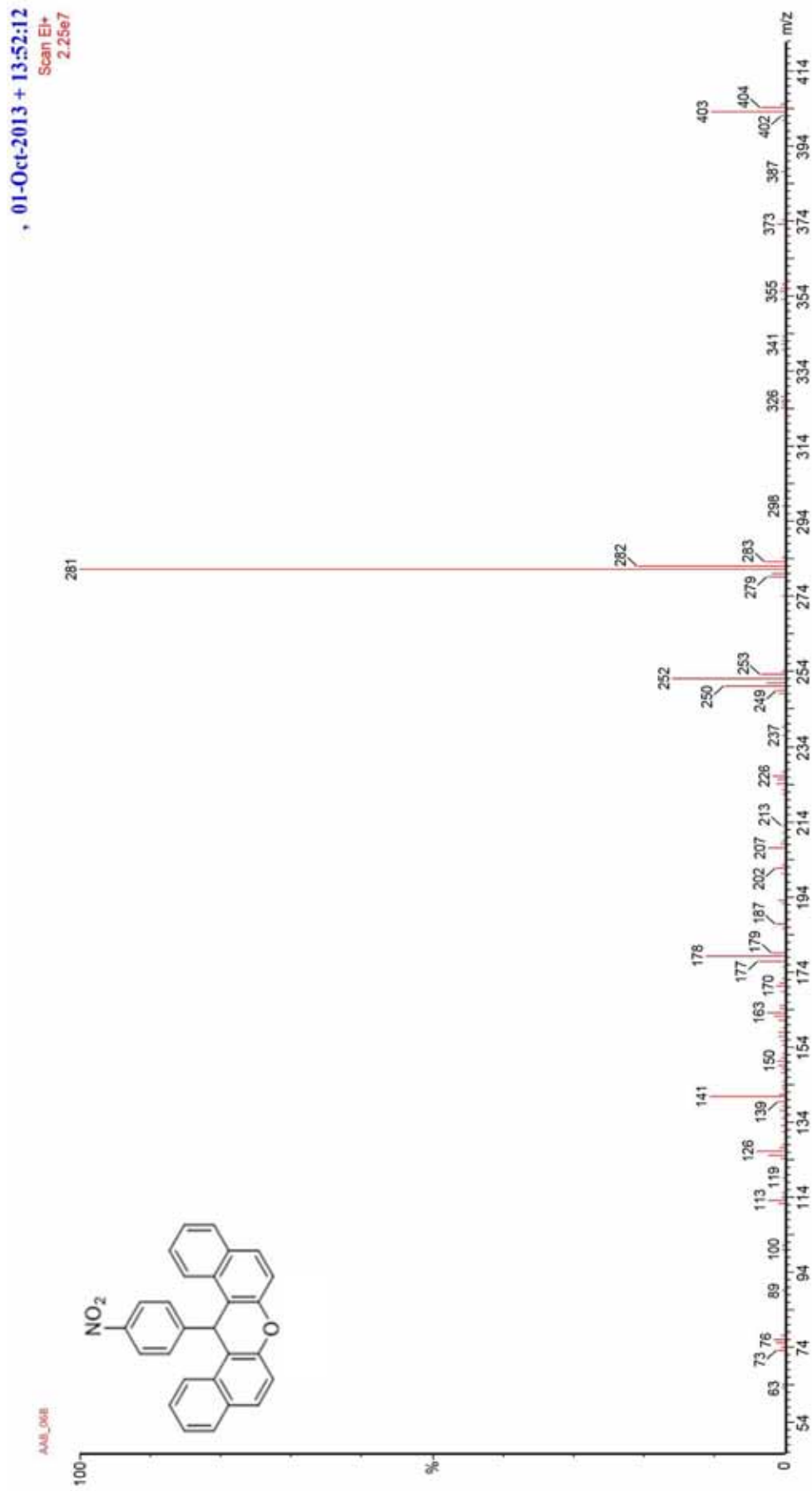


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116m

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD CDC\3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 7	Date	11 Oct 2013 13:38:24
Date Stamp	11 Oct 2013 13:38:24	File Name	C:\USERS\VALO\SI\O\DESKTOP\RMN2\AAB_06B\15\PDAT\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zgpg30
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	2580.30	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Spectrum Type	STANDARD
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Width (Hz)	23980.08	Temperature (degree C)	23.900

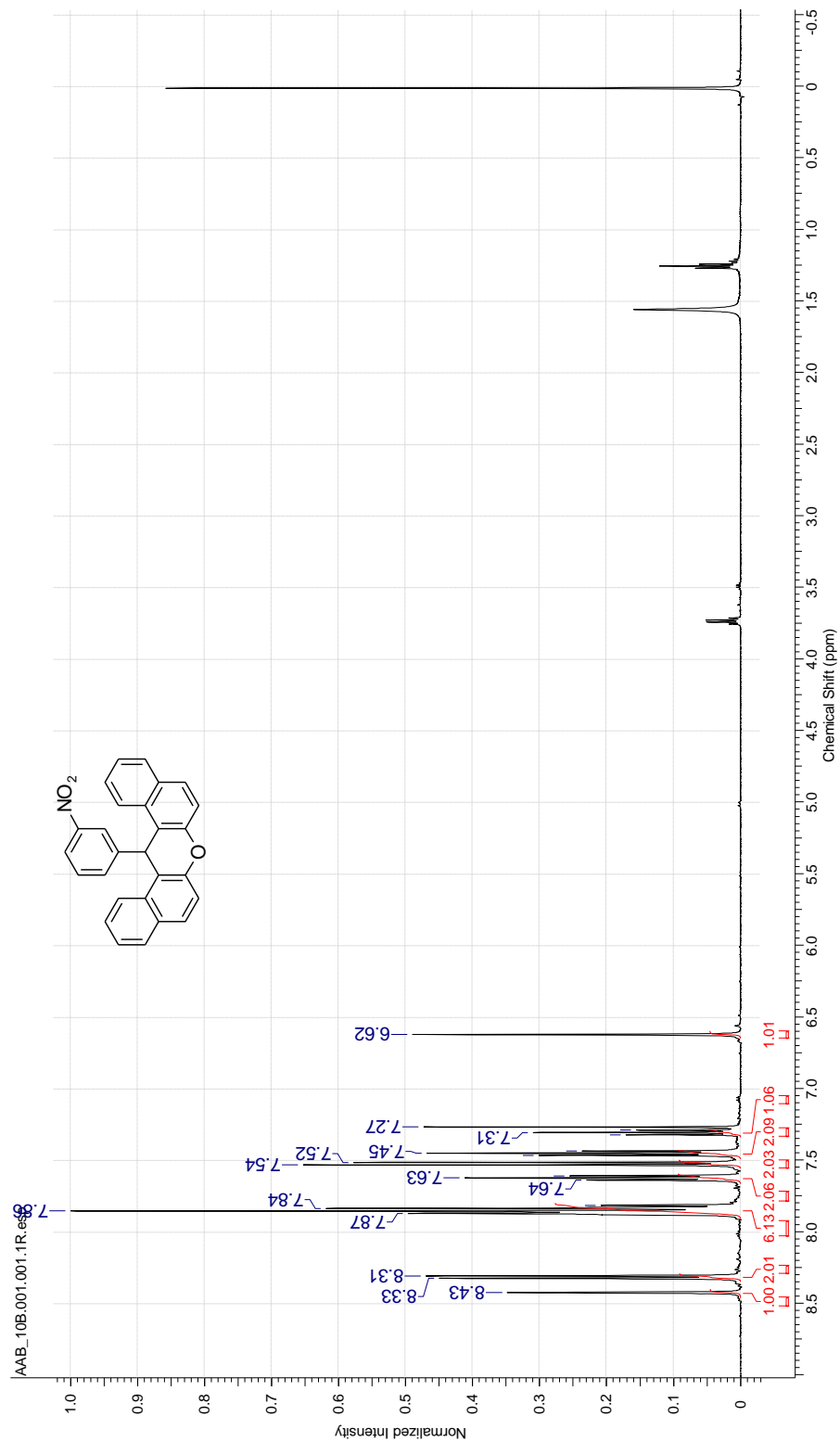


Espectro de EM (EI) do composto 116m



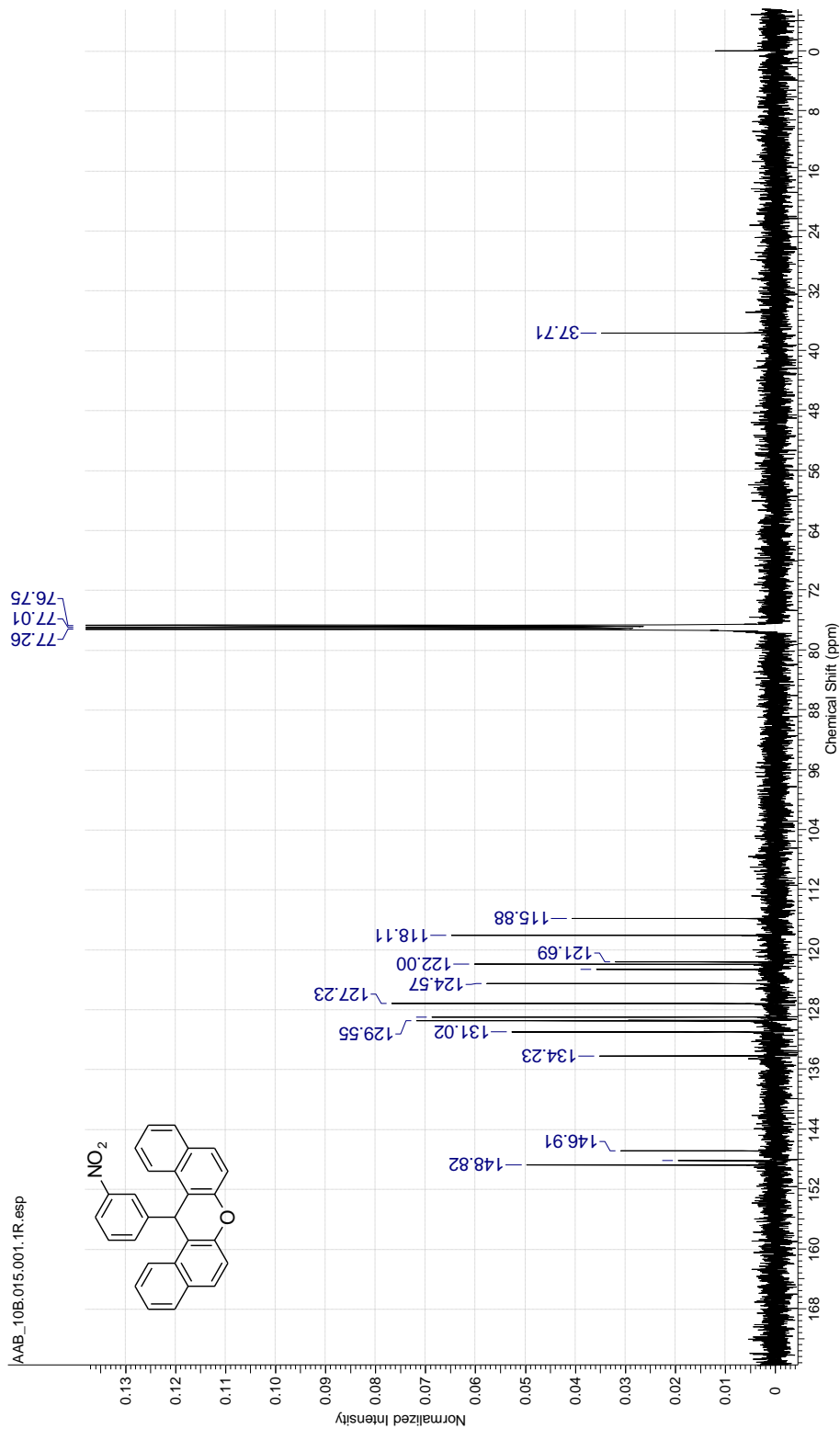
Espectro de RMN-¹H do composto 116n

Acquisition Time (sec)	3.8535	Date	21 Oct 2013 17:11:44	Date Stamp	21 Oct 2013 17:11:44
File Name	C:\USERS\ALOSI\DESKTOP\RMN2\AAB_10B\1\PDATA\11R	Origin	32768	Frequency (MHz)	500.13
Number of Transients	16	Receiver Gain	8503.40	Owner	root
Pulse Sequence	zg30	Sweep Width (Hz)	8503.14	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	3492.3101	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	23.700
				Nucleus	¹ H
				Points Count	32768



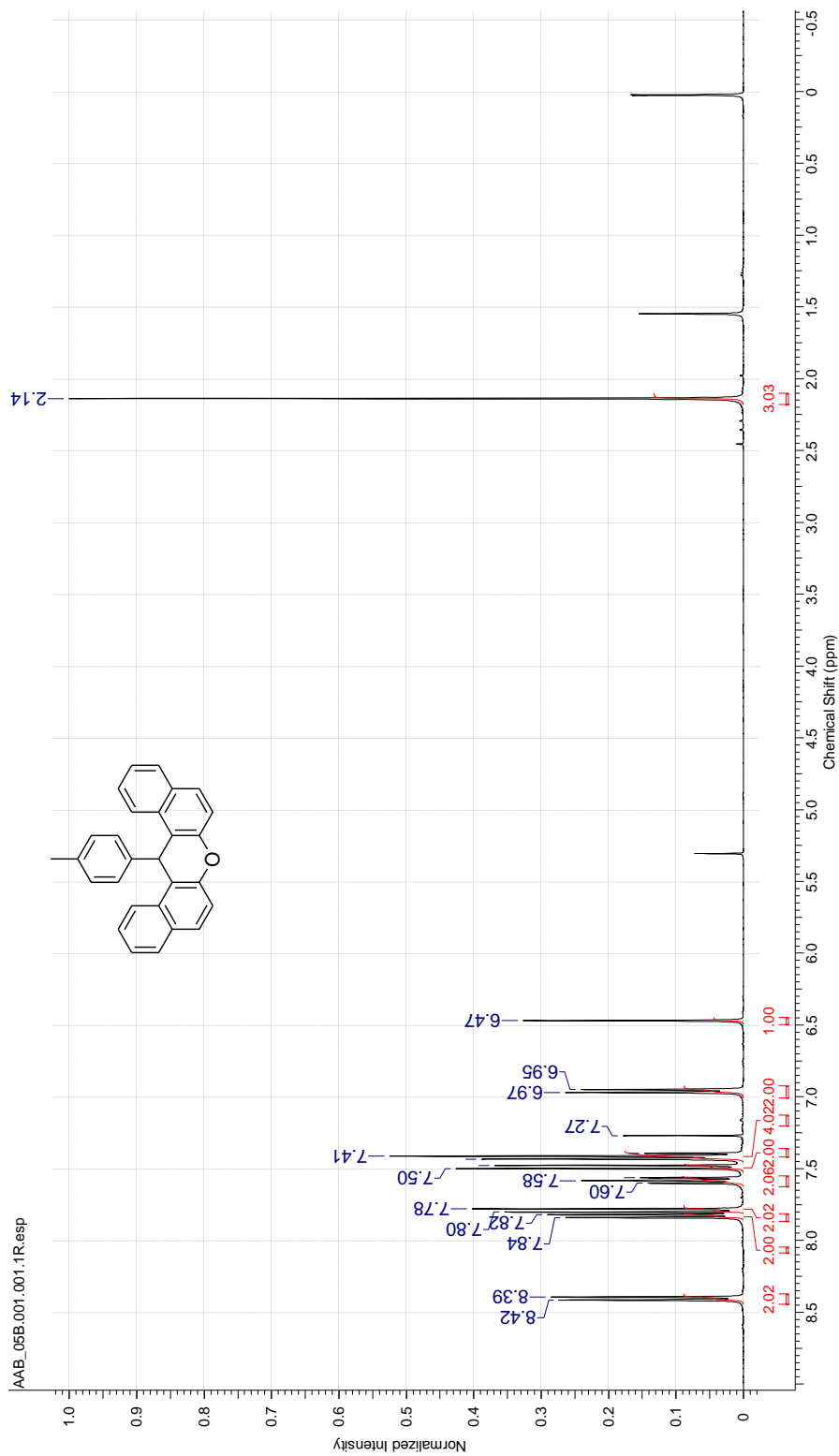
Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116n

Acquisition Time (sec)	1.0420	Date	21 Oct 2013 17:20:16
File Name	C:\USERS\ALOS\IODESKTOP\RMN2\AAB_10B\15\PDAT\11R		
Number of Transients	6144	Origin	spect
Pulse Sequence	zgpg30	Receiver Gain	32768.00
Spectrum Offset (Hz)	13781.2559	Spectrum Type	STANDARD
		Original Points Count	32768
		SW(cyclical) (Hz)	31446.54
		Sweep Width (Hz)	31445.58
		Frequency (MHz)	125.76
		Owner	root
		Solvent	CHLOROFORM-d
		Temperature (degree C)	23.800
		Nucleus	^{13}C
		Points Count	32768



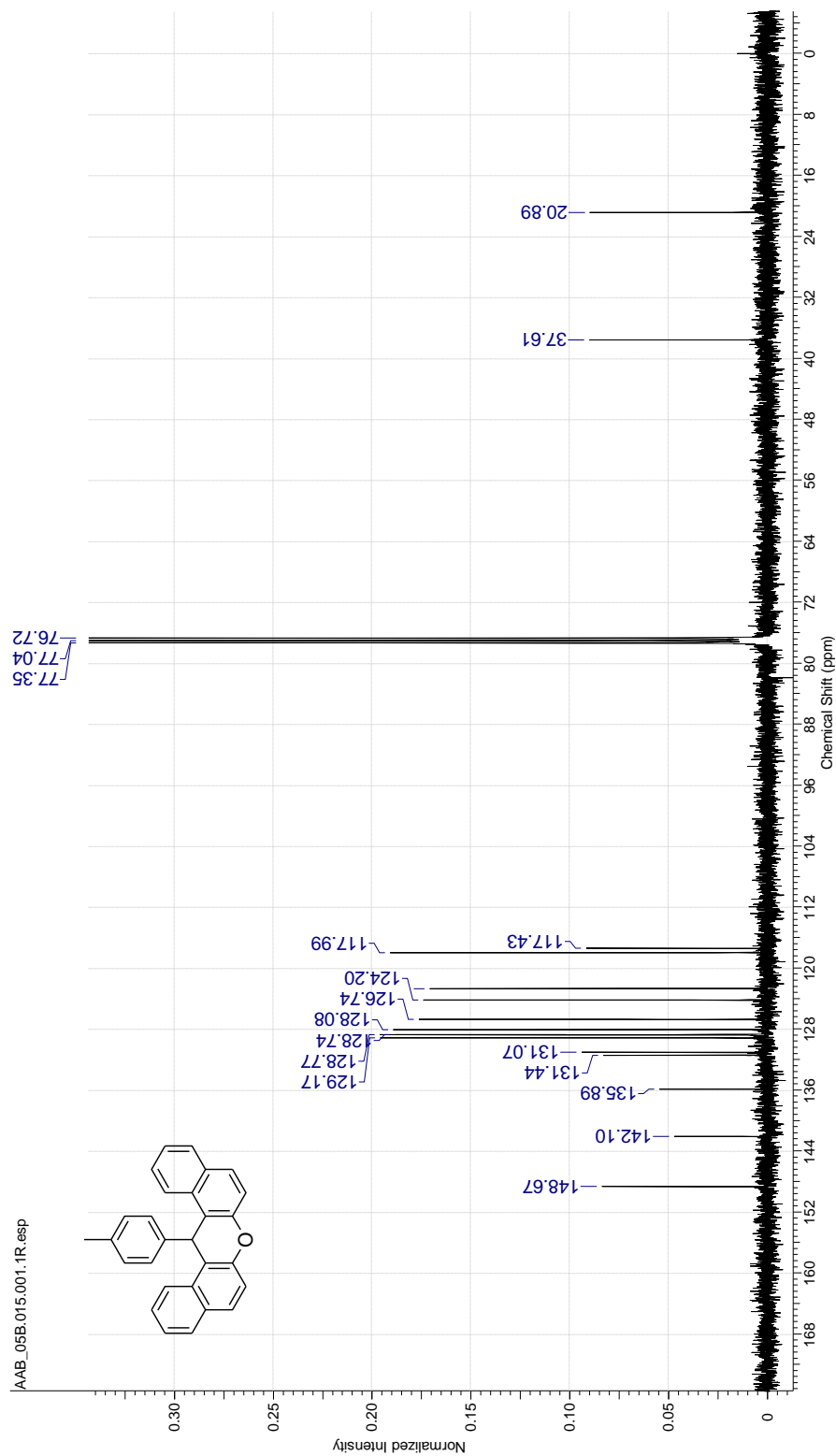
Espectro de RMN-¹H do composto 116o

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 6	Date	11 Oct 2013 11:15:28
Date Stamp	11 Oct 2013 11:15:28	File Name	C:\USERS\ALDIS\DESKTOP\RMN2\AAB_05B\1\PDATA\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Pulse Sequence	zg30
Original Points Count	32768	Owner	nmrsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	256.00	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Sweep Width (Hz)	8277.89
Spectrum Offset (Hz)	2465.4551	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	23.600

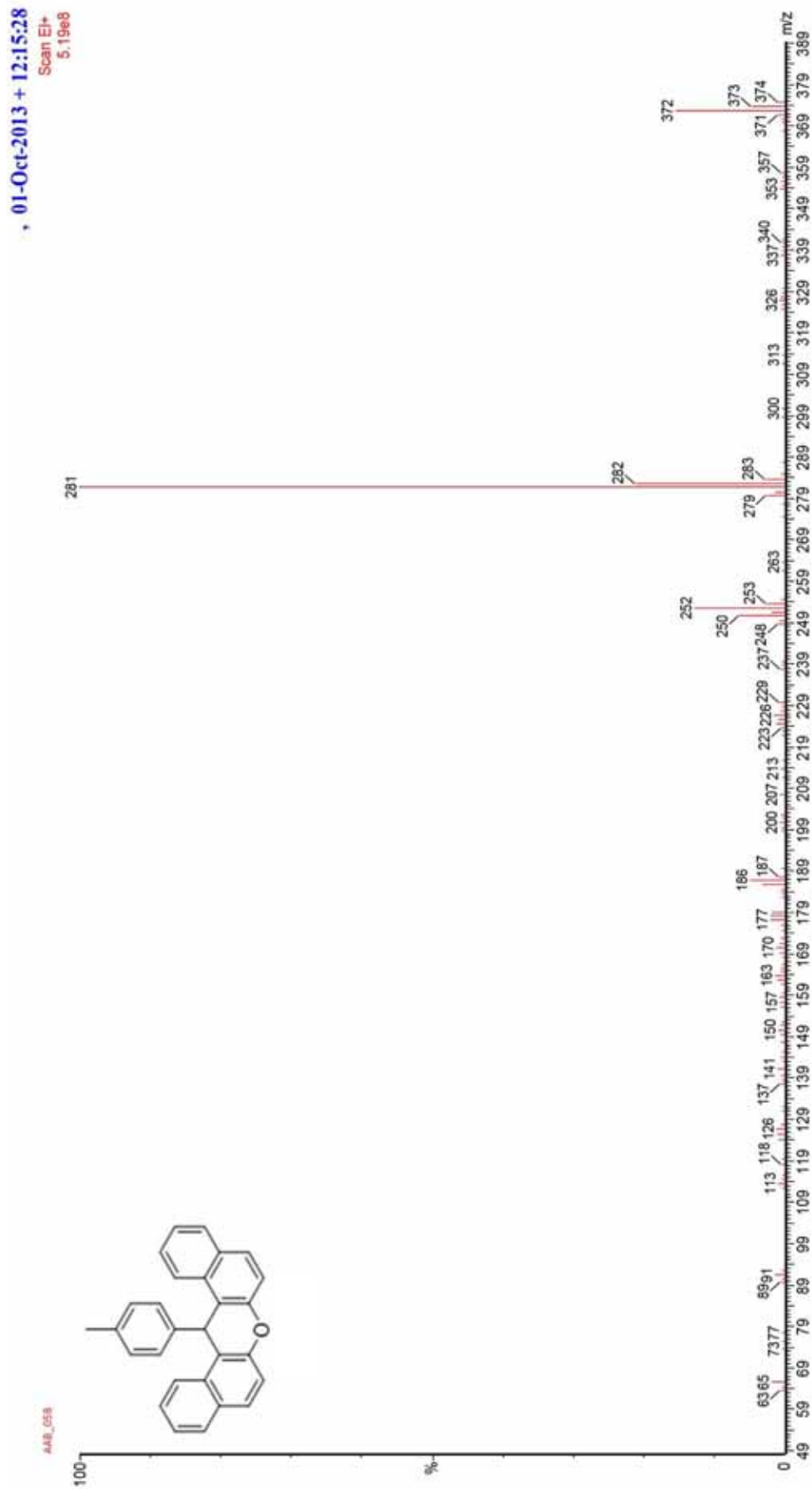


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 1160

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD CDCI3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 6	Date	11 Oct 2013 11:49:36
Date Stamp	11 Oct 2013 11:49:36				
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	File Name	C:\USERS\VALOIS\DESKTOP\RMN2\AAB_05B\15\PDATA\11R
Original Points Count	32768	Owner	nmsu	Number of Transients	1024
Receiver Gain	2580.30	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Points Count	32768
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
				Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	24.000

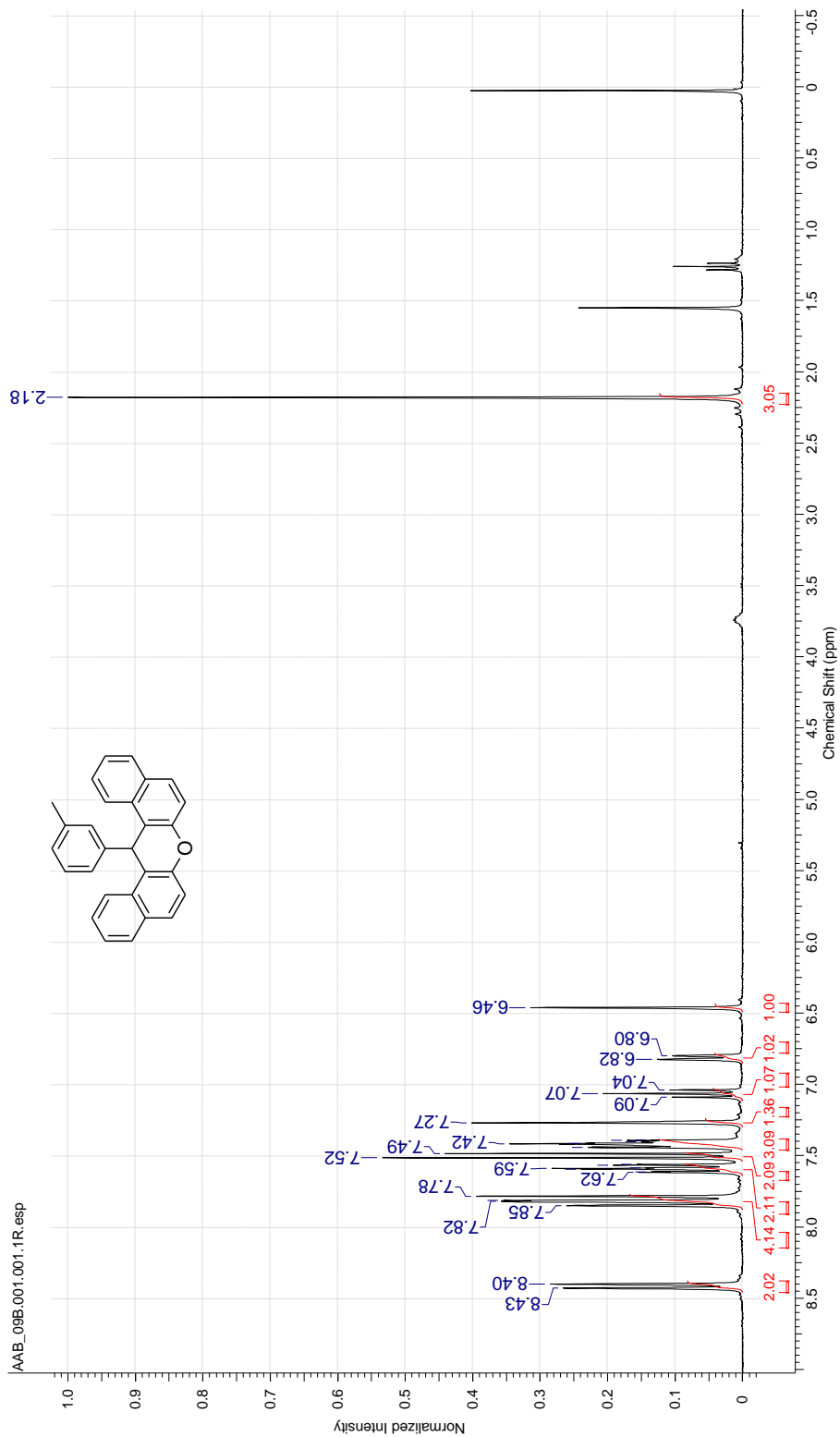


Espectro de EM (EI) do composto 1160



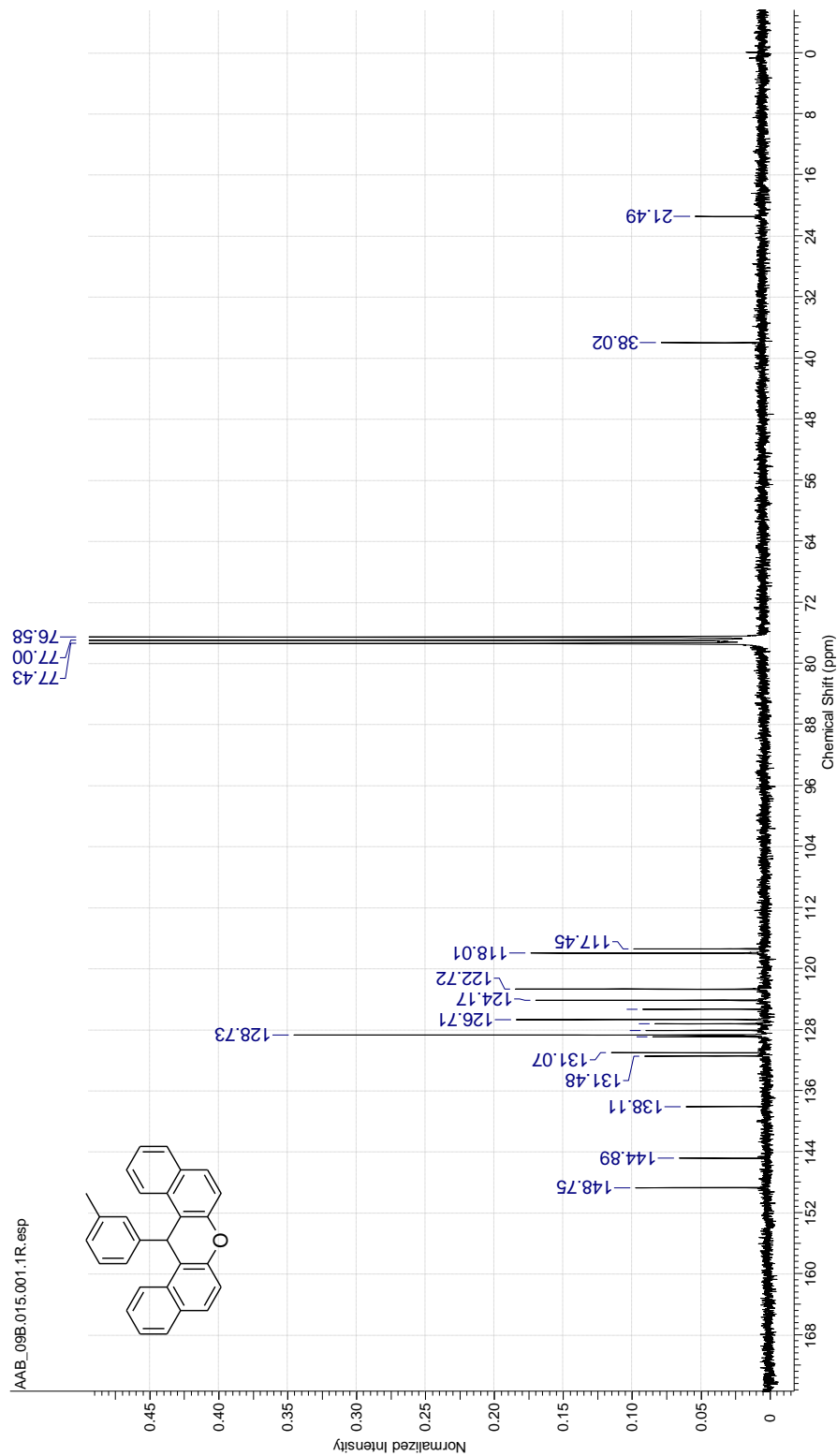
Espectro de RMN-¹H do composto 116p

Acquisition Time (sec)	6.4094	Date	18 Oct 2013 17:03:12	Date Stamp	18 Oct 2013 17:03:12
File Name	C:\USERS\ALOS\I\DESKTOP\RMN2\AAB_09B\1\PDATA\11R	Origin	32768	Frequency (MHz)	300.13
Number of Transients	16	Receiver Gain	5112.47	Owner	root
Pulse Sequence	zg30	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2097.7725	SW(cyclical) (Hz)	5112.32	Temperature (degree C)	27.000
		Sweep Width (Hz)			

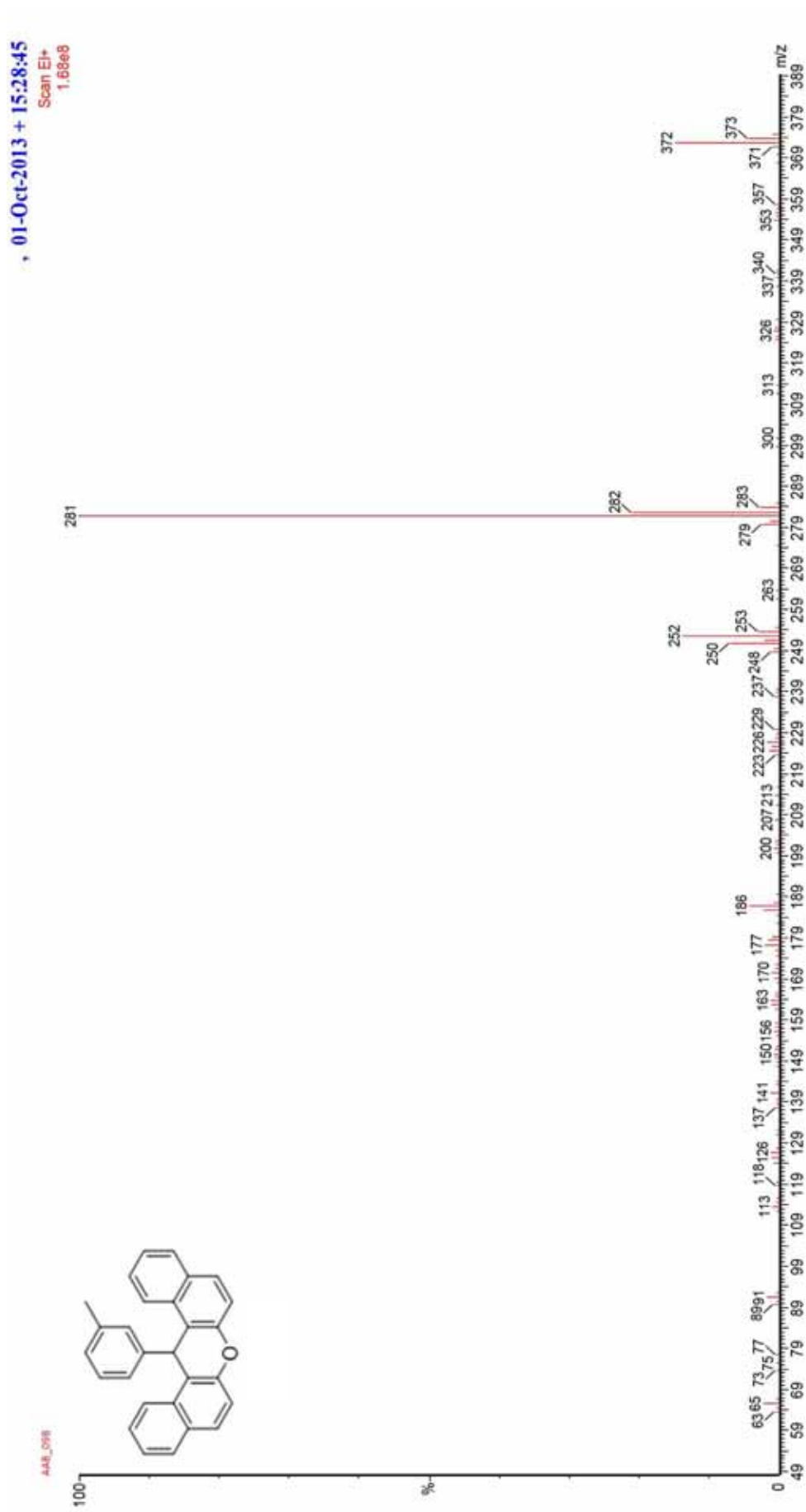


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116p

Acquisition Time (sec)	1.8219	Comment	13C	Date	18 Oct 2013 23:44:16	Temperature (degree C)	27.000
Date Stamp	18 Oct 2013 23:44:16	File Name	C:\USERS\ALOSI\DESKTOP\RMN2\AAB_09B\15\PDATA\11R	Number of Transients	6144	Origin	spect
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zpgq30	Receiver Gain	32768.00
Owner	root	Points Count	32768	Spectrum Offset (Hz)	7546.2993	Spectrum Type	STANDARD
Solvent	CHLOROFORM-d					SW(cyclical) (Hz)	17985.61
						Sweep Width (Hz)	17985.06

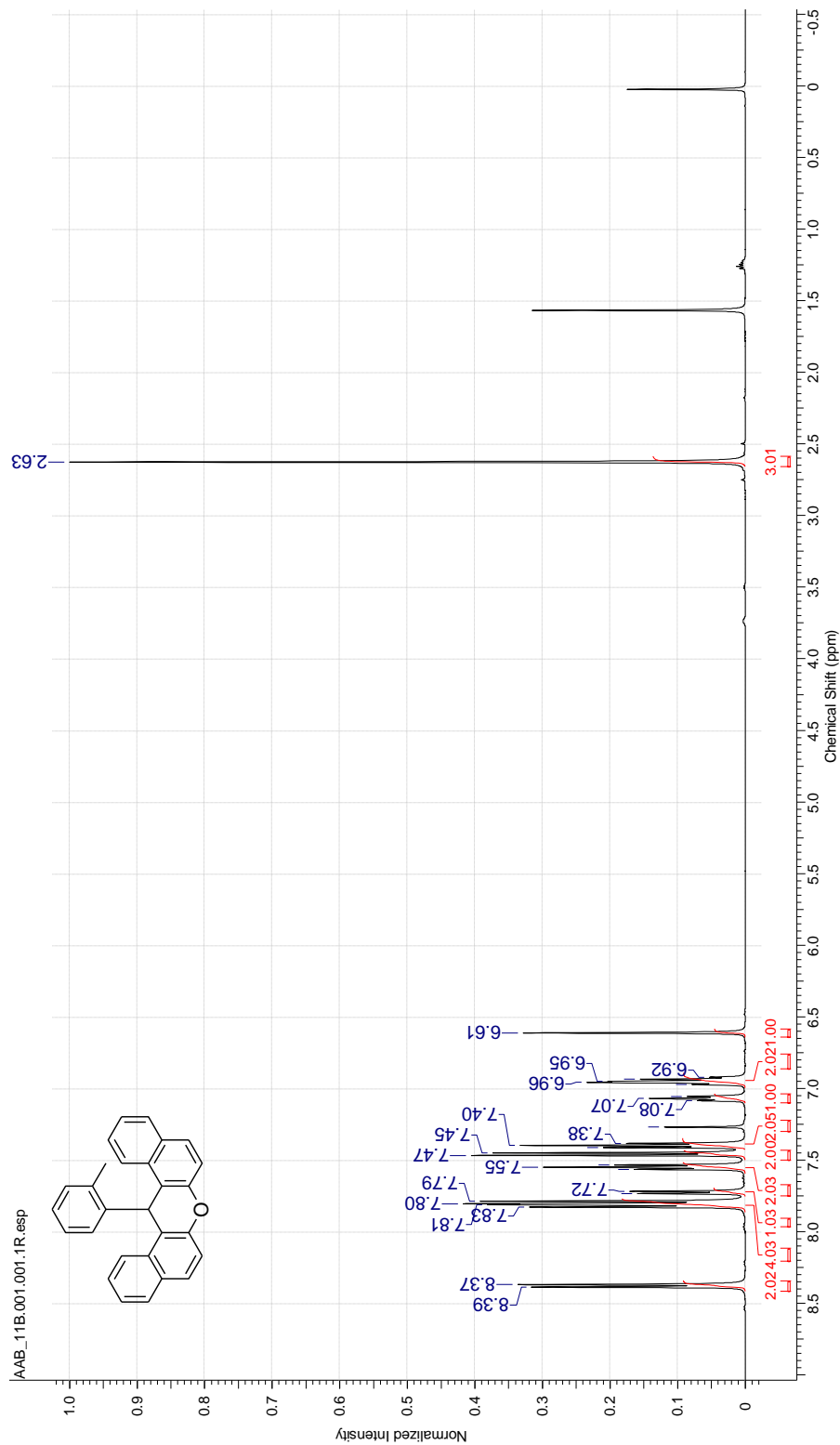


Espectro de EM (EI) do composto 116p



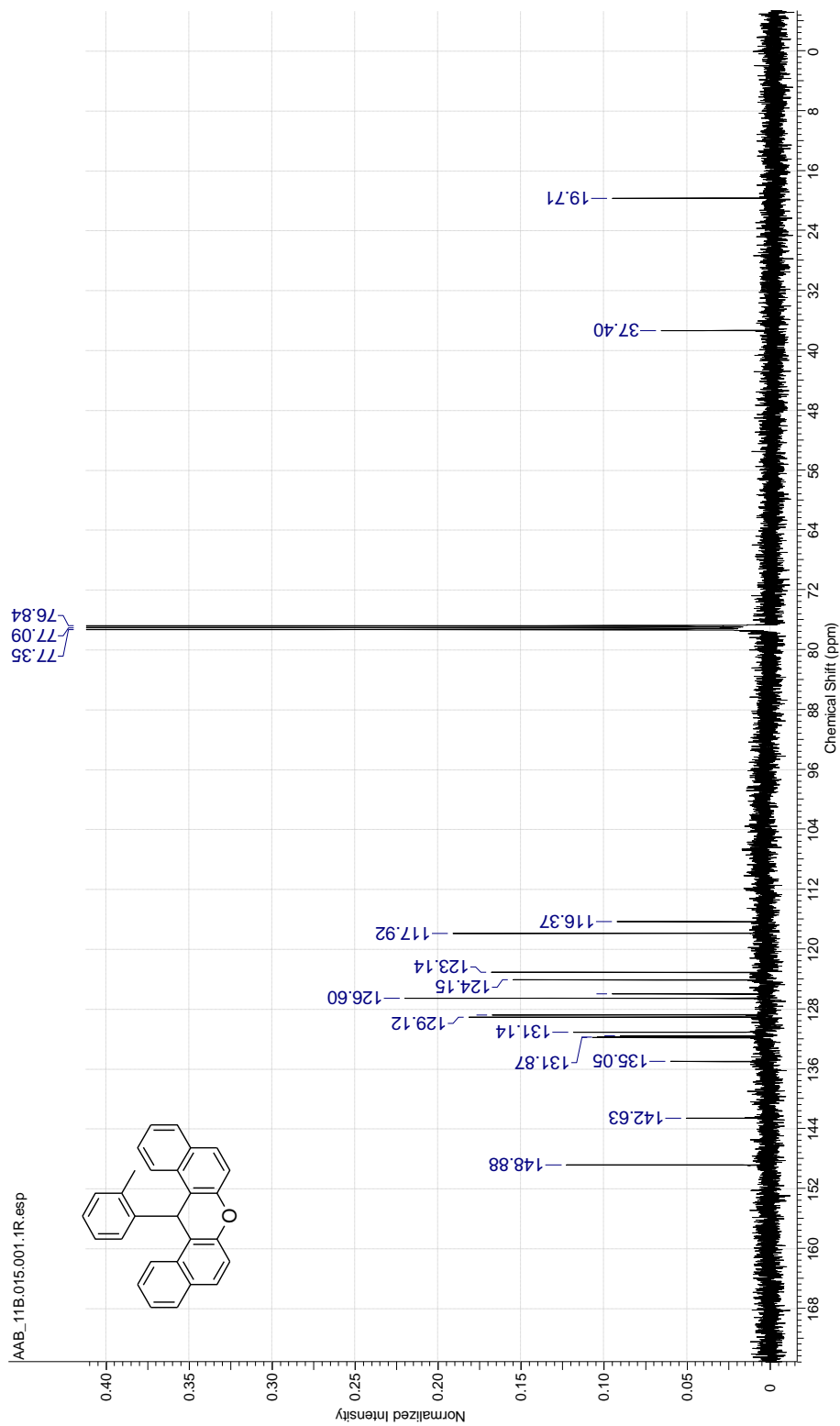
Espectro de RMN-¹H do composto 116q

Acquisition Time (sec)	3.8535	Date	22 Oct 2013 11:47:28	Date Stamp	22 Oct 2013 11:47:28
File Name	C:\USERS\ALQ\I\DESKTOP\RMN2\AAB_11B\1\PDAT\11R	Origin	32768	Owner	root
Number of Transients	16	Receiver Gain	8503.40	Solvent	CHLOROFORM-d
Pulse Sequence	zg30	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	17.700
Spectrum Offset (Hz)	3491.7913	Original Points Count	8503.14	Frequency (MHz)	500.13
		SW (cyclical) (Hz)	8503.40	Points Count	32768
		Sweep Width (Hz)	8503.14		

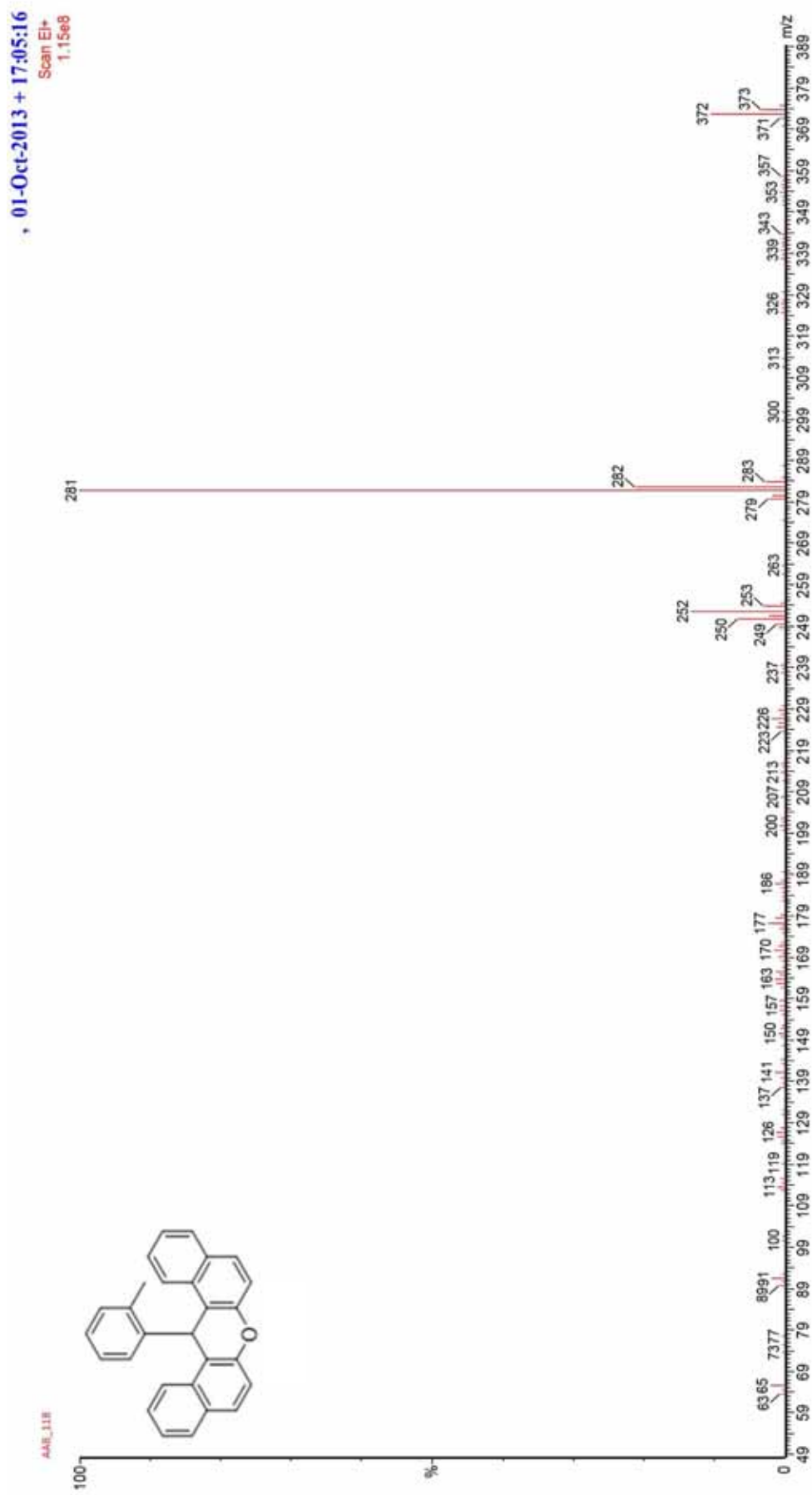


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116q

Acquisition Time (sec)	1.0420	Date	22 Oct 2013 12:02:24
File Name	C:\USERS\ALQ\SIO\DESKTOP\RMN2\AAB_11B\15\IPDATA\11R	Frequency (MHz)	125.76
Number of Transients	1536	Origin	spect
Pulse Sequence	zgpg30	Receiver Gain	32768.00
Spectrum Offset (Hz)	13789.4014	Spectrum Type	STANDARD
		Original Points Count	32768
		SW(cyclical) (Hz)	31446.54
		Sweep Width (Hz)	31445.58
		Owner	root
		Solvent	CHLOROFORM-d
		Temperature (degree C)	18.800
		Nucleus	^{13}C
		Points Count	32768

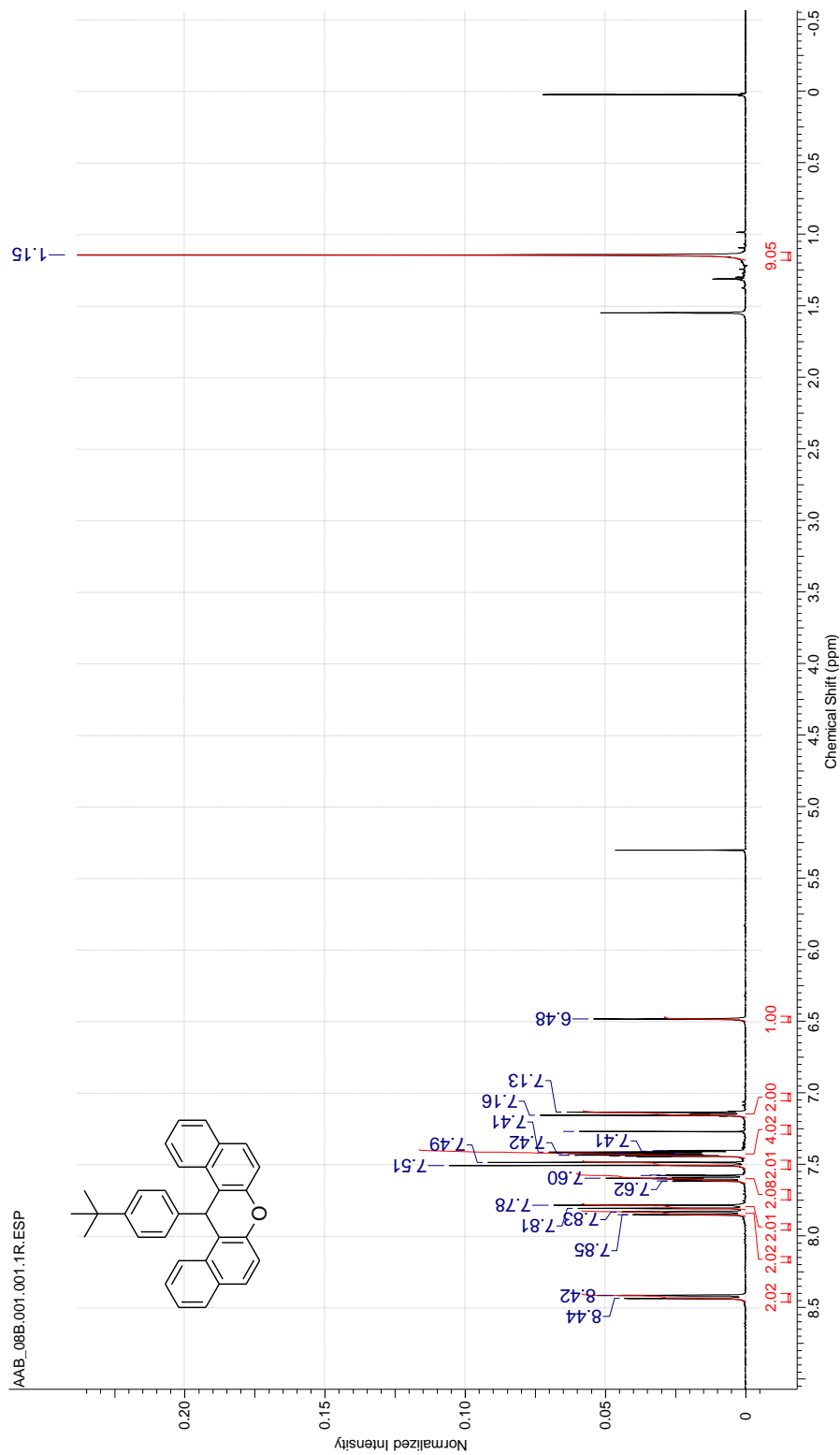


Espectro de EM (EI) do composto 116q



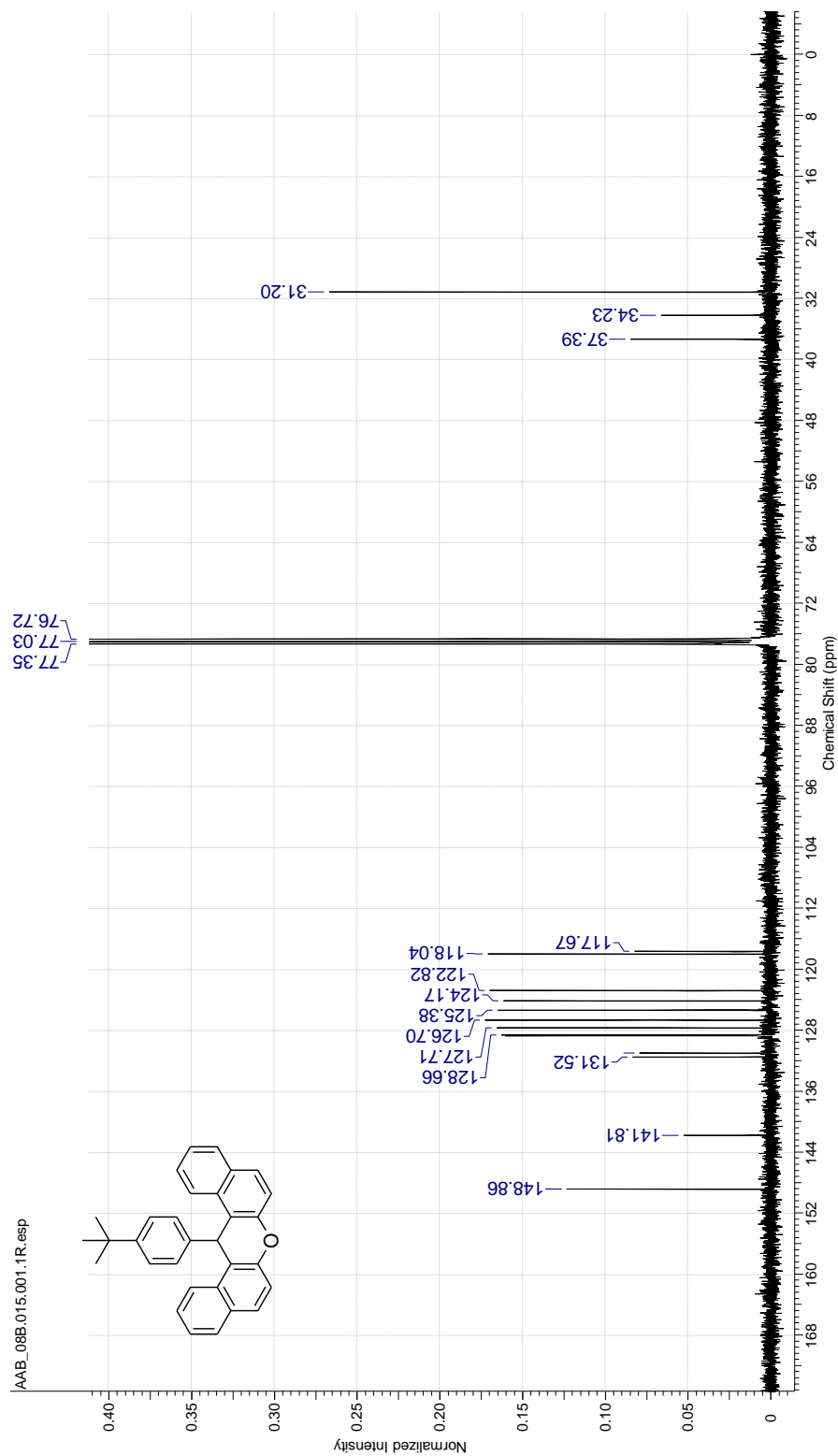
Espectro de RMN-¹H do composto 116r

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 8	Date	11 Oct 2013 13:59:44
Date Stamp	11 Oct 2013 13:59:44	File Name	C:\USERS\ALDIS\DESKTOP\RMN2\AAB_08B1\1PDATA\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Pulse Sequence	zg30
Original Points Count	32768	Owner	nmrsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	256.00	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Sweep Width (Hz)	8277.89
Spectrum Offset (Hz)	2465.4551	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	23.400

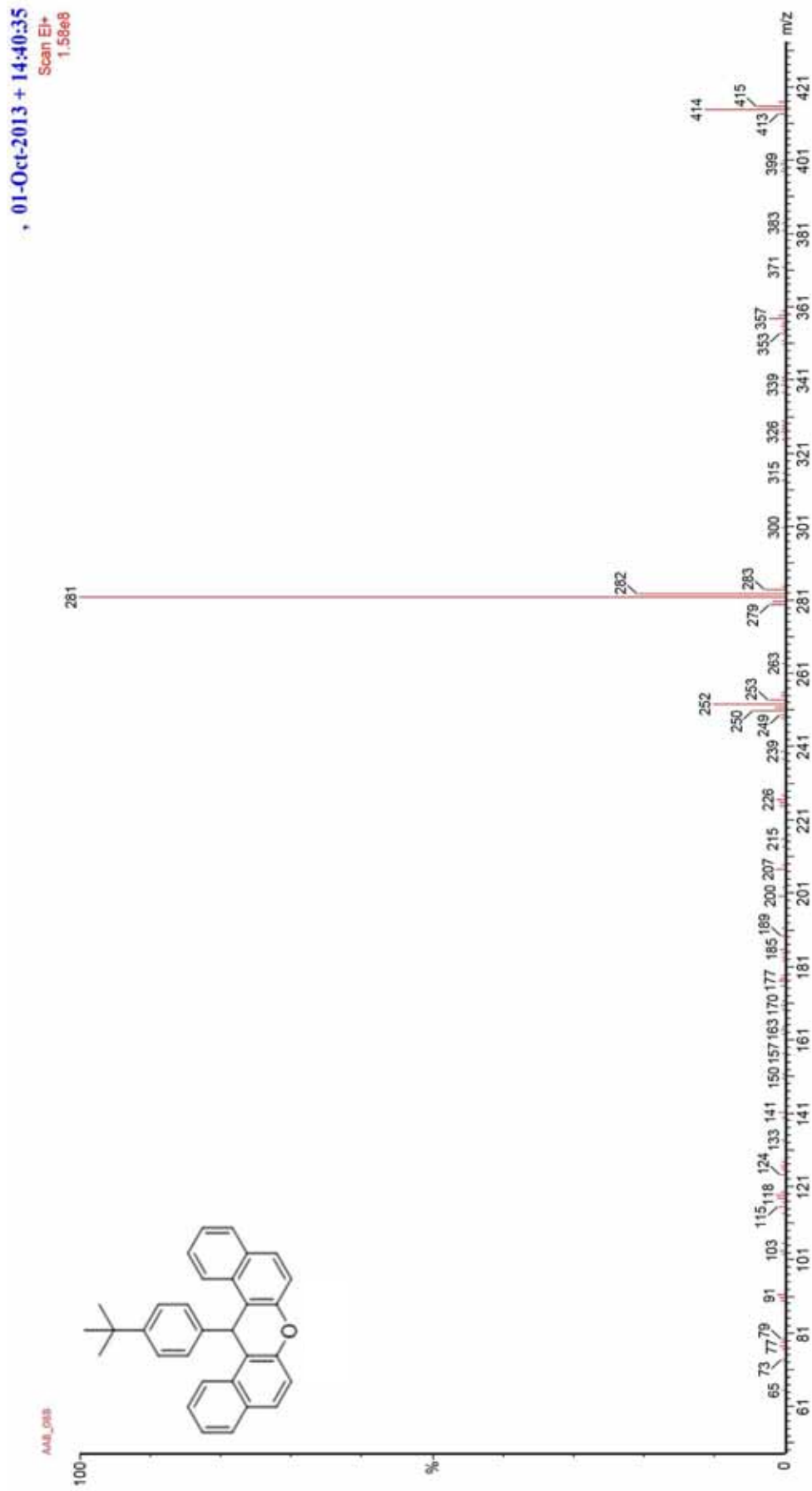


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116r

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD CDC\3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 8	Date	11 Oct 2013 14:06:08
Date Stamp	11 Oct 2013 14:06:08	File Name	C:\USERS\ALOS\DESKTOP\RMN2\AAB_08B\15\PDATA\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zpgg30
Original Points Count	32768	Owner	nmsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	2580.30	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Sweep Width (Hz)	23980.08
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	23.700

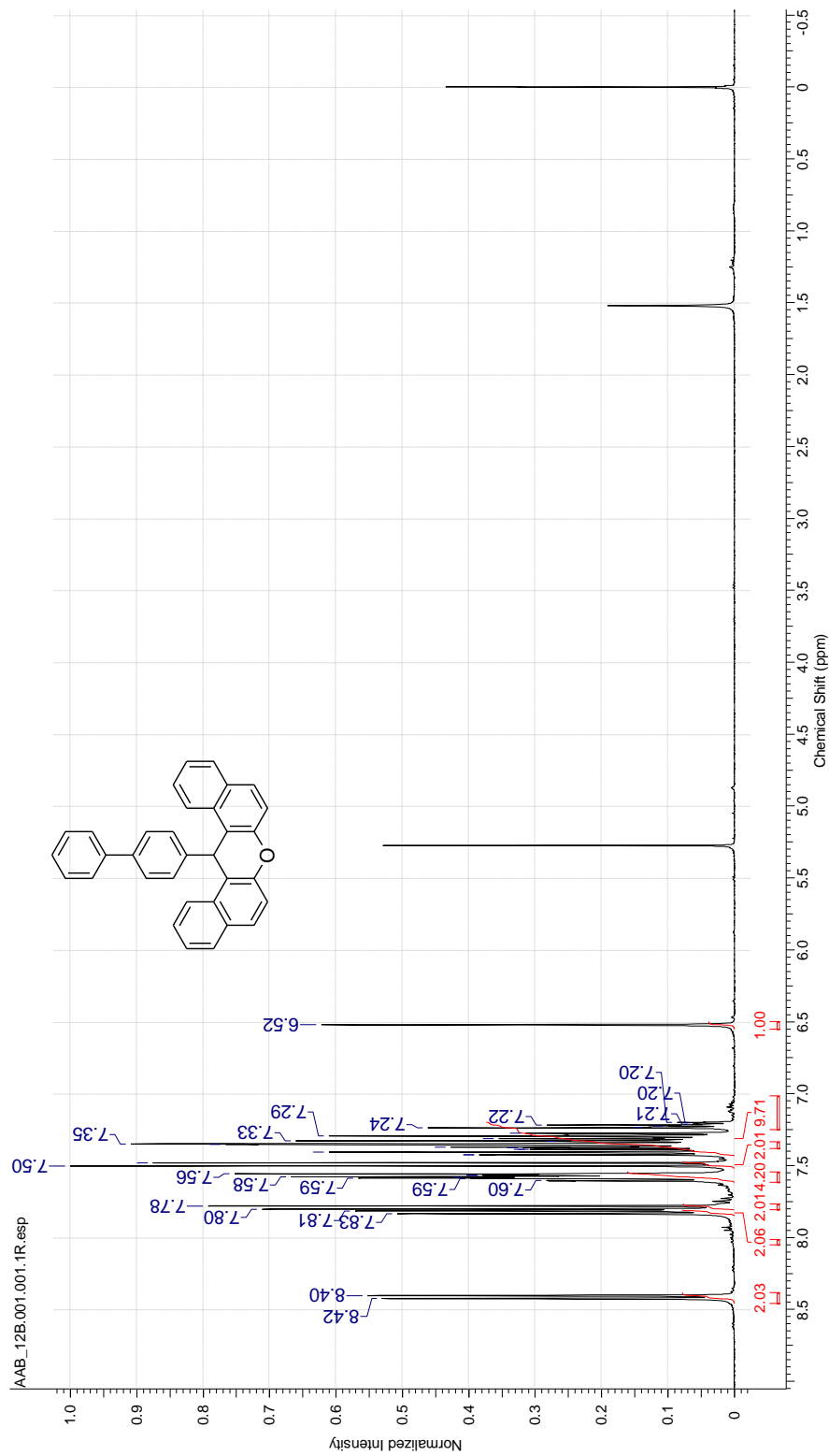


Espectro de EM (EI) do composto 116r



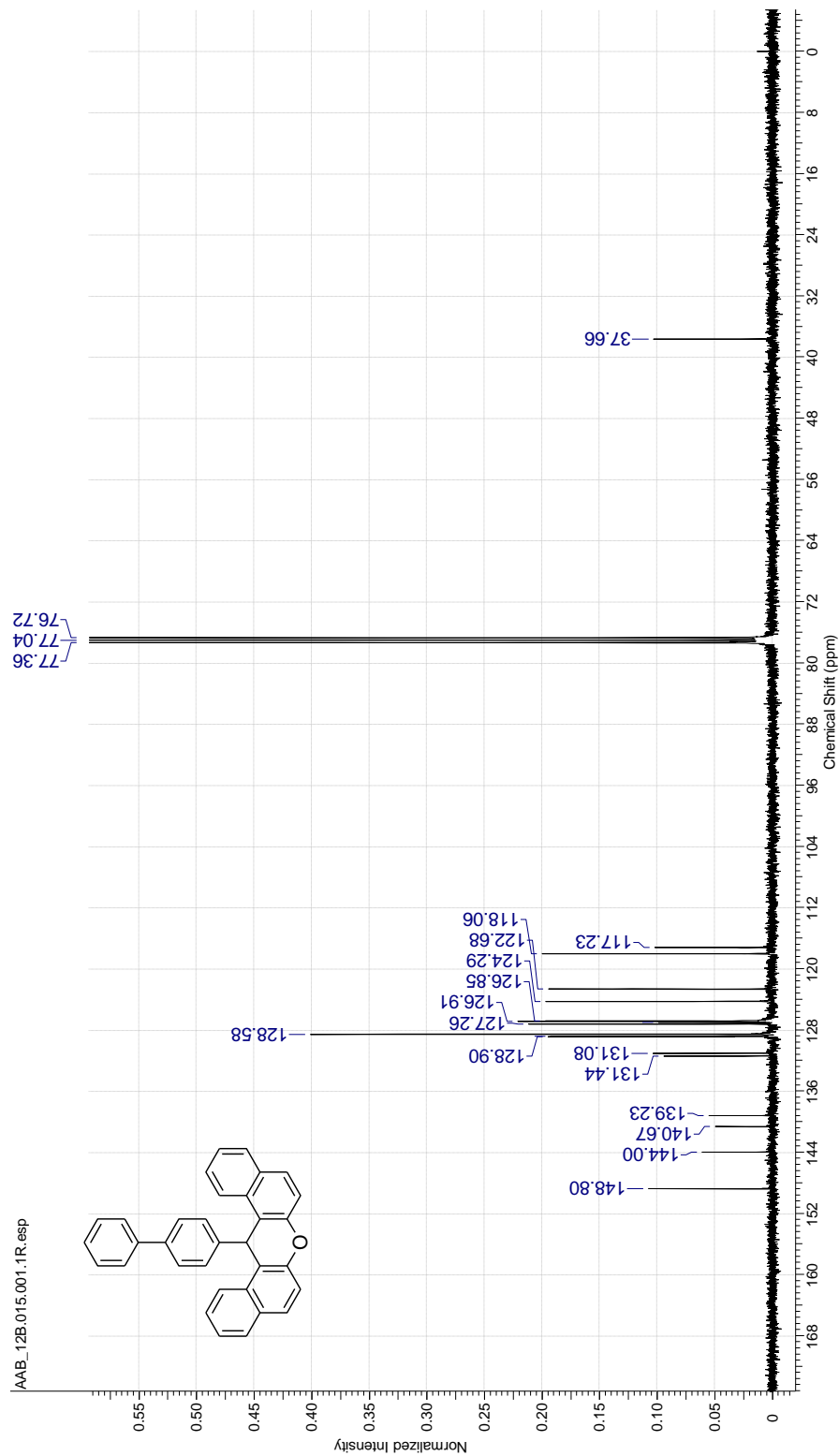
Espectro de RMN-¹H do composto 116s

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 42	Date	22 Oct 2013 14:32:00
Date Stamp	22 Oct 2013 14:32:00	File Name	C:\USERS\ALOIS\DESKTOP\RMN2\AAB_12B1\PDATA\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Points Count	32768
Original Points Count	32768	Owner	mmsu	Pulse Sequence	zg30
Receiver Gain	228.10	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2.452.5891	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	23.100

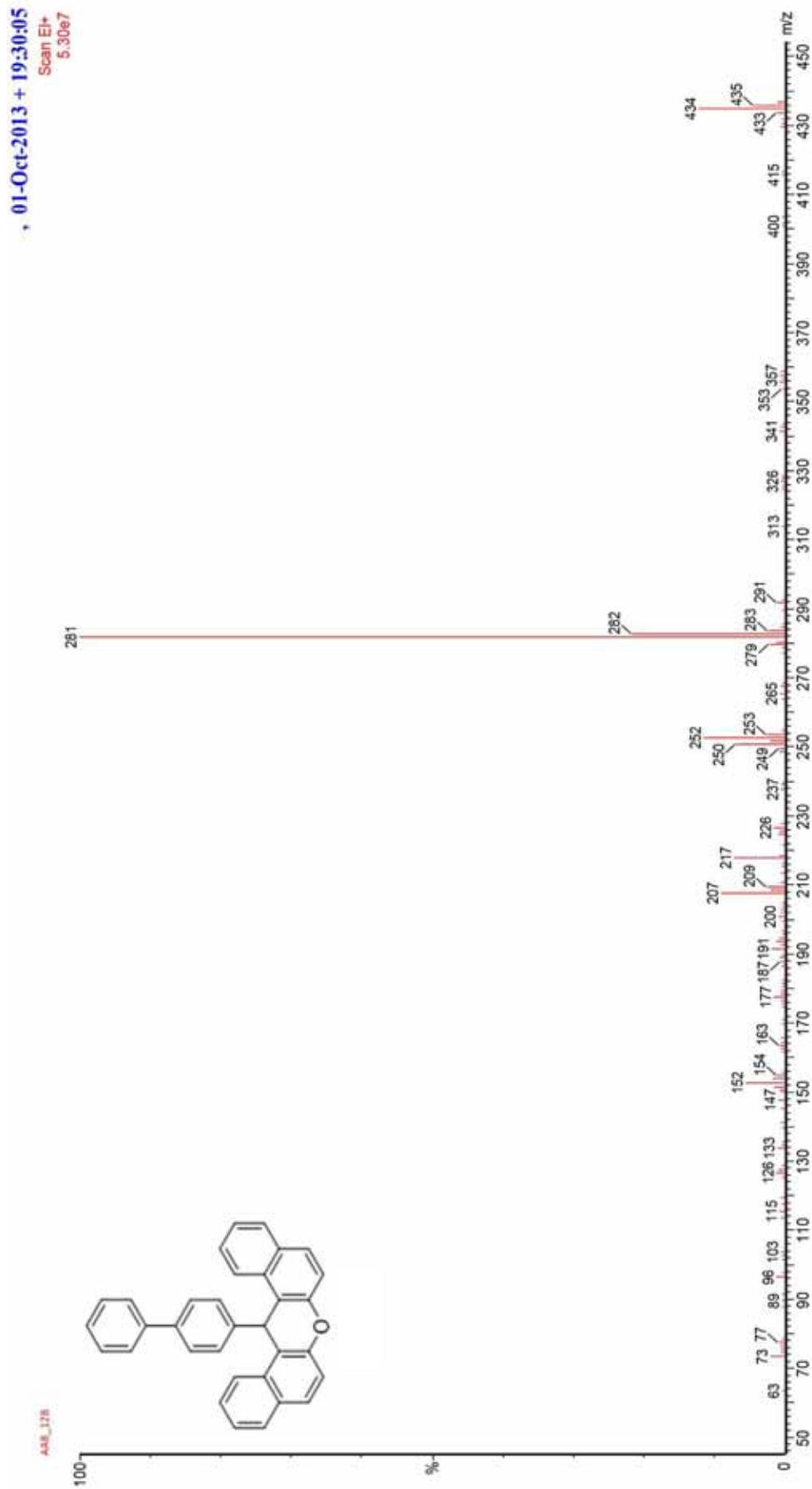


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116s

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C13CPD CDCB3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\lcsf 42	Date	22 Oct 2013 15:06:08
Date Stamp	22 Oct 2013 15:06:08	Nucleus	^{13}C	File Name	C:\USERS\ALOS\O\DESKTOP\RMN2\AAB_12B15\PDATA\11R
Frequency (MHz)	100.61	Owner	nimsu	Number of Transients	1536
Original Points Count	32768	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Points Count	32768
Receiver Gain	2580.30	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027			Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	23.600

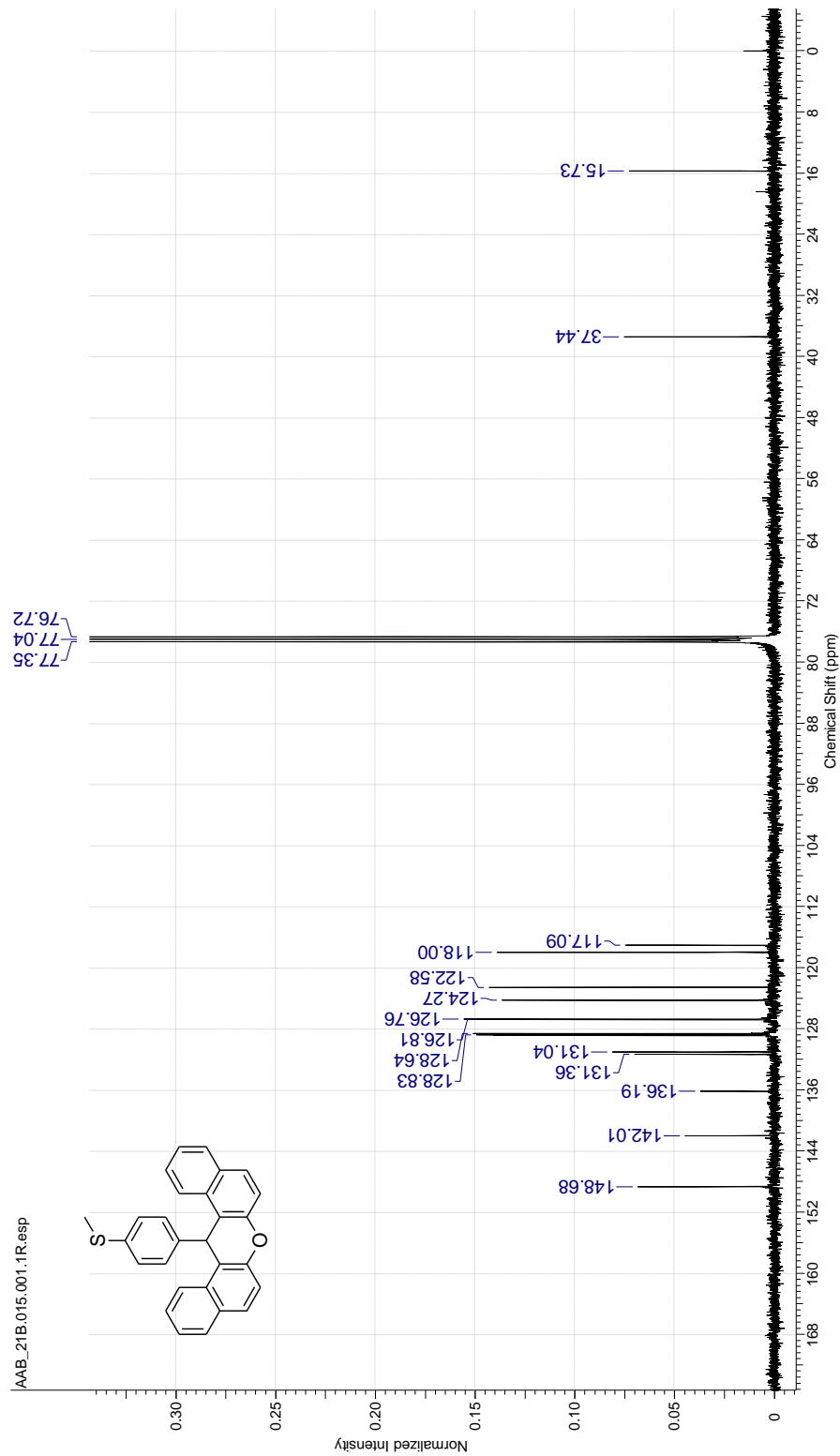


Espectro de EM (EI) do composto 116s

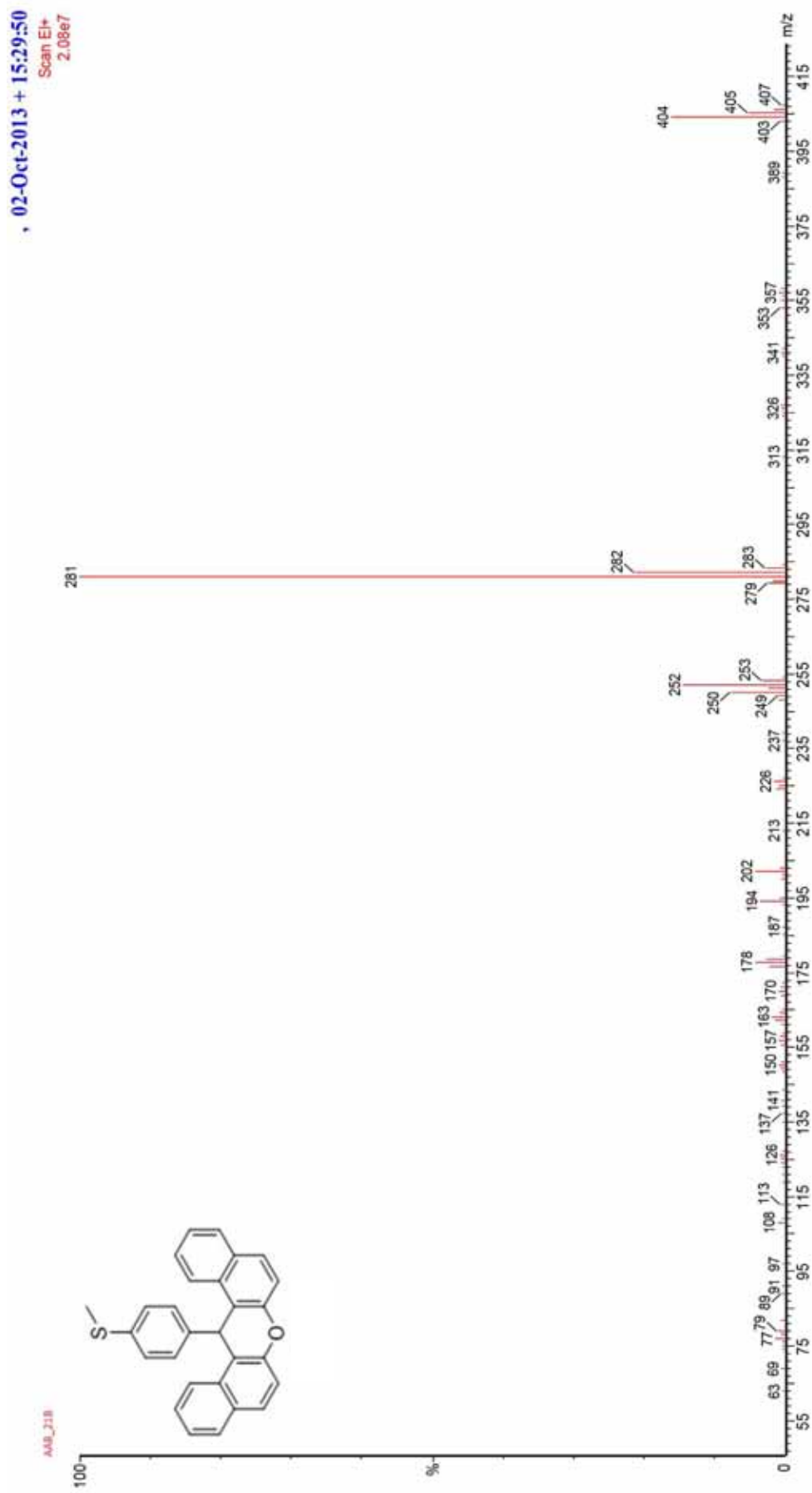


Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116t

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C13CPD CDCI3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 58	Date	02 Nov 2013 21:45:04
Date Stamp	02 Nov 2013 21:45:04	File Name	C:\USERS\VALOIS\DESKTOP\RMN2\AAB_2\1B\15\PDAT\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zgpg30
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	2298.80	SW(cyclical)(Hz)	23980.81	Sweep Width (Hz)	23980.08
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	24.100

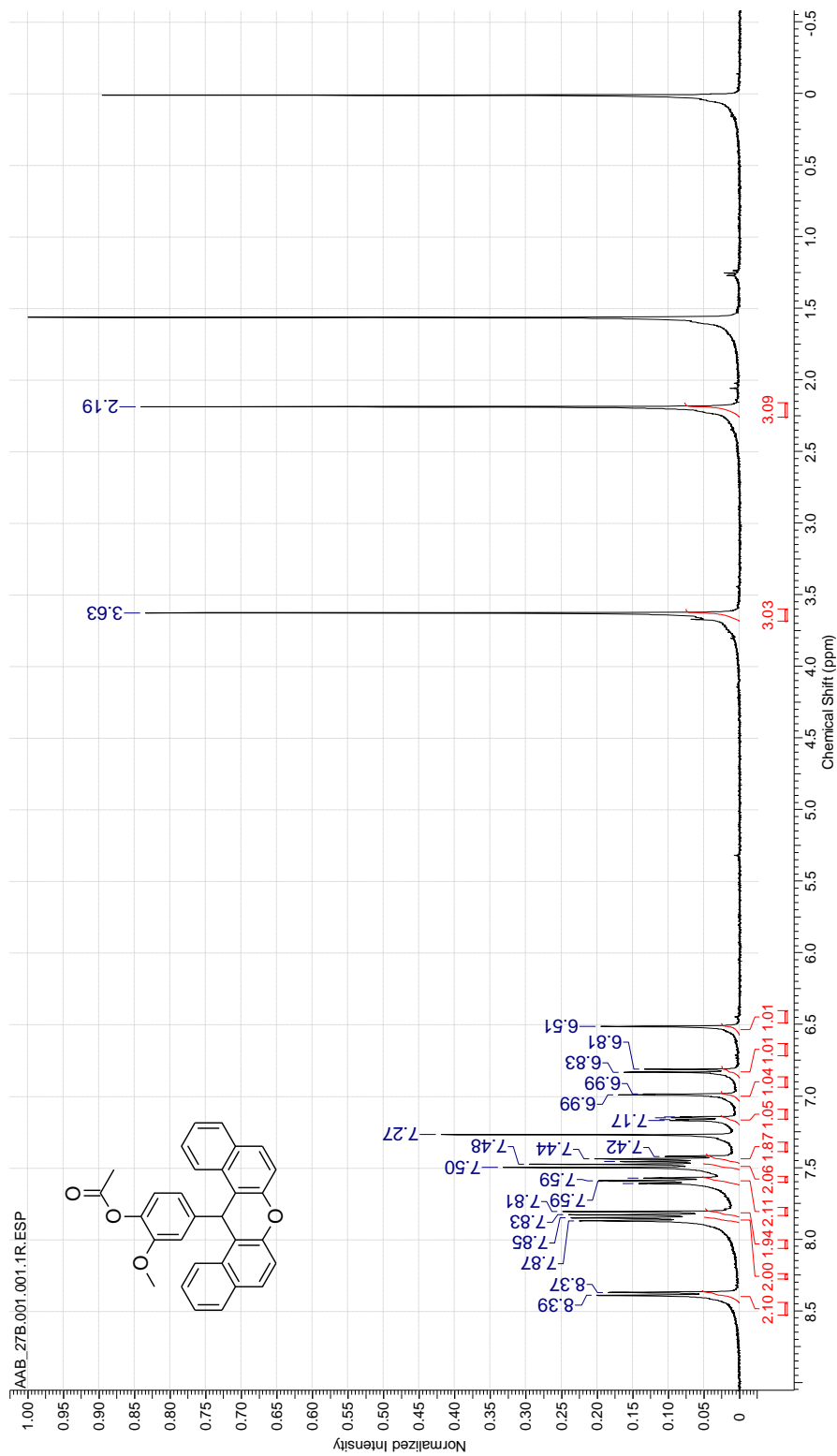


Espectro de EM (EI) do composto 116t



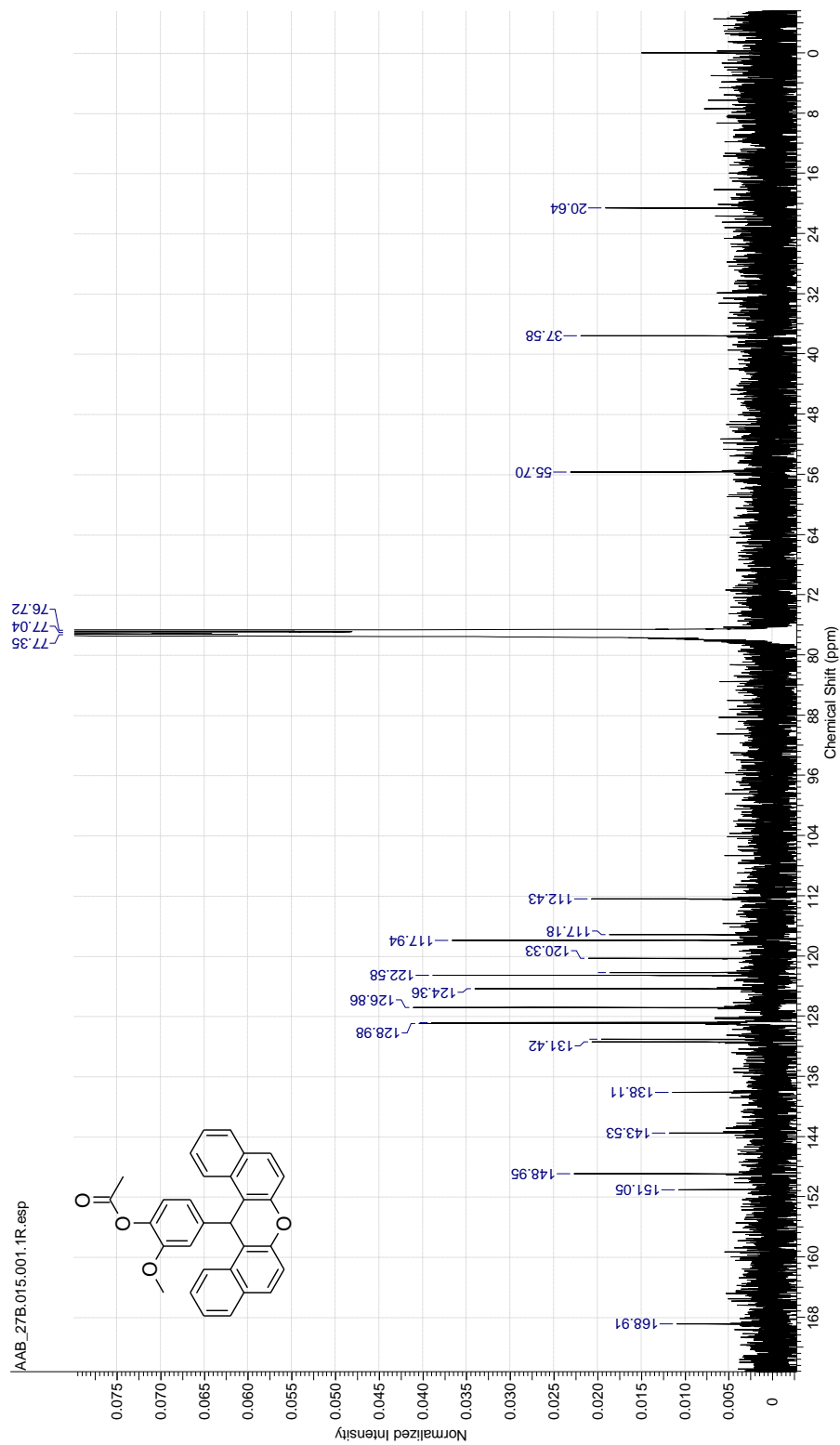
Espectro de RMN-¹H do composto 116u

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 43	Date	11 Mar 2014 15:44:16
Date Stamp	11 Mar 2014 15:44:16		File Name	C:\USERS\ALDIS\DESKTOP\RMN2\AAB_27B1\1\DATA\11R	
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	Owner	nmts	Points Count	32768
Receiver Gain	362.00	SW(cyclical)/(Hz)	8278.15	Pulse Sequence	zg30
Spectrum Offset (Hz)	2464.6970	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
				Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	22.400



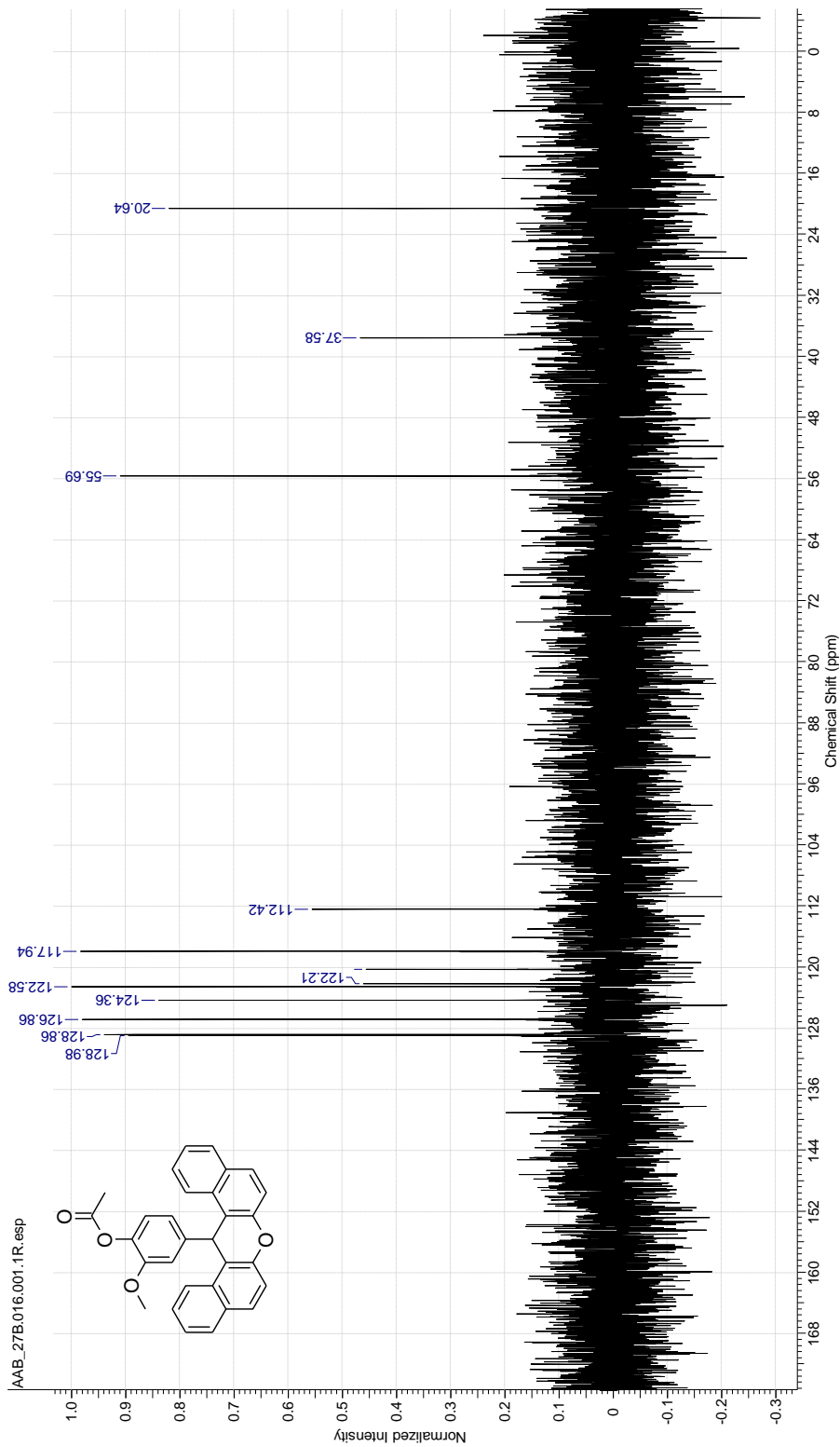
Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 116u

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C13CPD CDCI3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 43	Date	11 Mar 2014 21:36:16
Date Stamp	11 Mar 2014 21:36:16				
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Origin	spec
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Pulse Sequence	zpgg30
Receiver Gain	2048.00	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	23.300



Espectro de RMN-¹³C (DEPT-135) do composto 116u

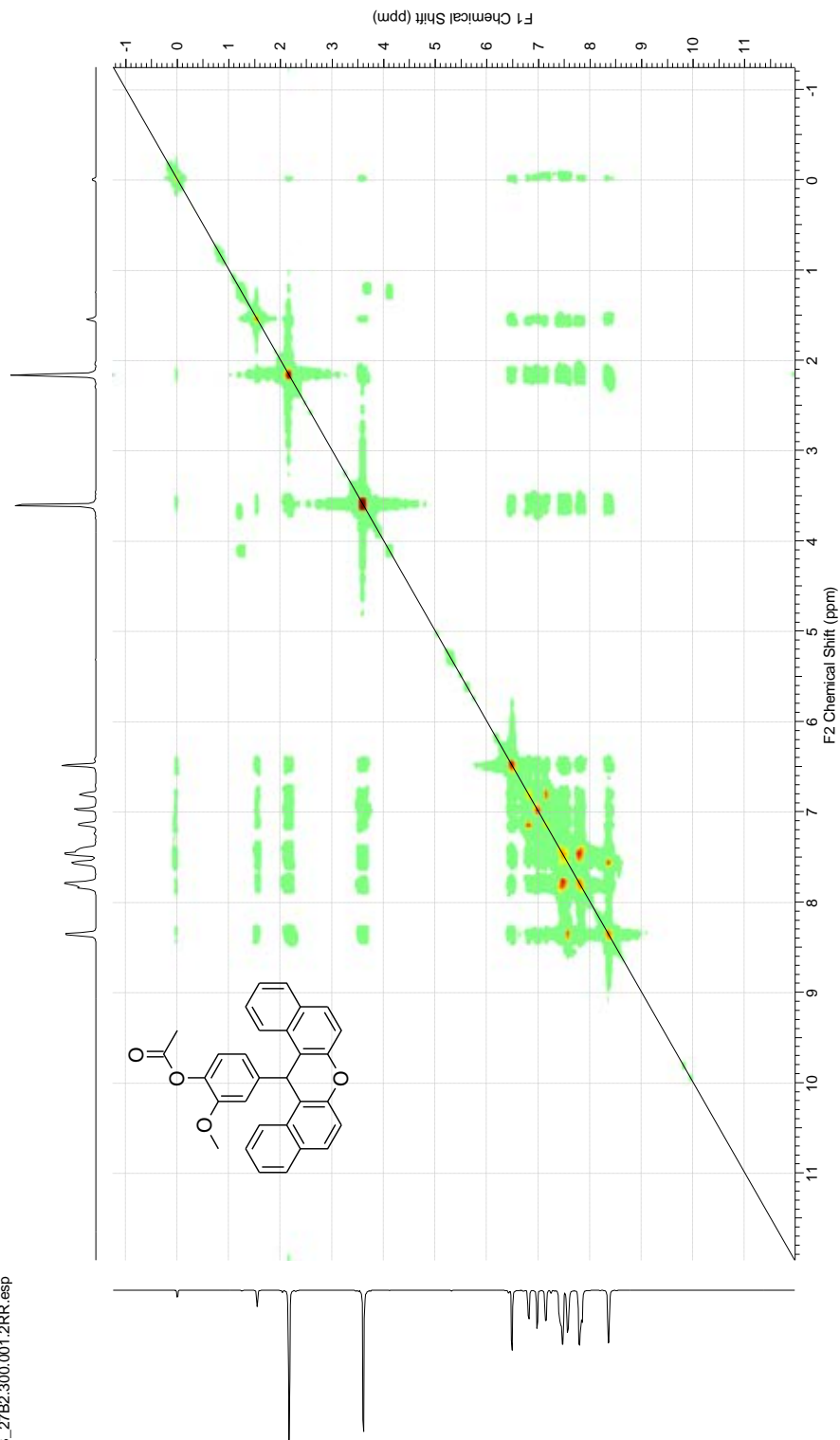
Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\DEPT135 CDCl3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 43	Date	11 Mar 2014 23:33:36
Date Stamp	11 Mar 2014 23:33:36	File Name	C:\USERS\ALLOIS\DESKTOP\RMN2\AAB_27B\16\PDAT\111R	Origin	spect
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	¹³ C	Points Count	32768
Original Points Count	32768	Owner	nmsu	Pulse Sequence	dept135
Receiver Gain	1625.50	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	DEPT135	Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	23.000



Espectro de RMN ^1H , ^1H -COSY do composto 116u

Acquisition Time (sec)	(0.1548, 0.0484)	Comment	5 mm QNP 1H/15N/1H Z-GRD Z5526/0002	Date	19 Nov 2014 15:34:48
File Name	C:\USERS\ALOSI\DESKTOP\RMN2\AAB_27B2\300\PDATA\1\2RR	Number of Transients	4	Frequency (MHz)	(500.13, 500.13)
Nucleus	(1H, 1H)	Points Count	(1024, 1024)	Original Points Count	(1024, 320)
Owner	root	Sweep Width (Hz)	(6607.30, 6607.30)	Solvent	CDCl3
Spectrum Type	COSY			Temperature (degree C)	23.400
		Origin	spect		
		Pulse Sequence	cosyqpcf		

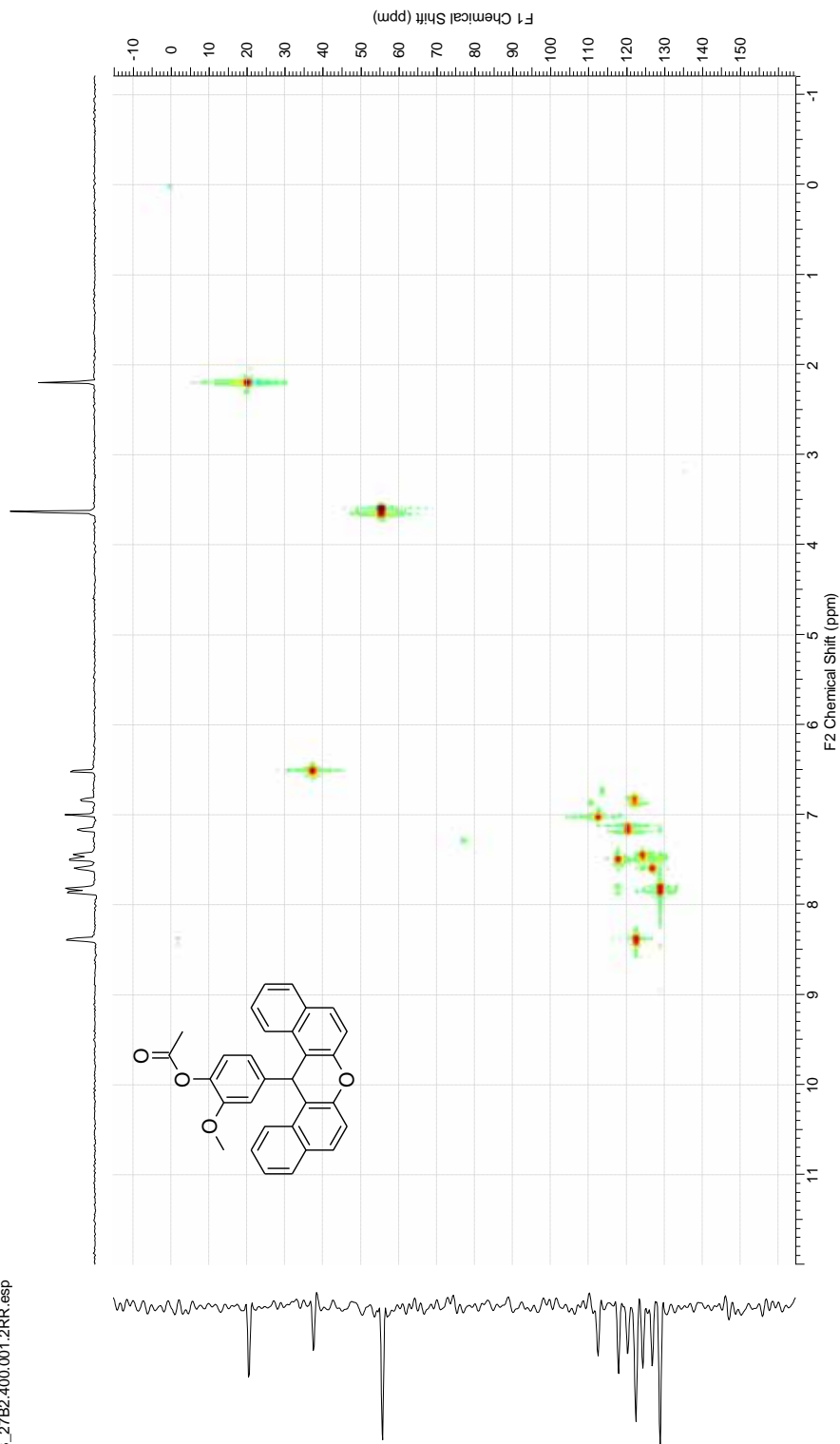
AAB_27B2.300.001.2RR.esp



Espectro de RMN ^1H , ^{13}C -HSQC do composto 116u

Acquisition Time (sec)	(0.3097, 0.0113)	Comment	5 mm QNP 1H/15N/1H Z-GRD Z5526/0002	Date	19 Nov 2014 15:34:14
File Name	C:\USERS\ALOSI\DESKTOP\RMN2\AAB_27B2\400\PDAT\112RR	Number of Transients	8	Frequency (MHz)	(500.13, 125.77)
Nucleus	(^1H , ^{13}C)	Points Count	(1024, 1024)	Original Points Count	(2048, 256)
Owner	root	Sweep Width (Hz)	(6607.30, 22602.34)	Solvent	CDCl_3
Spectrum Type	HSQC			Temperature (degree C)	23.600

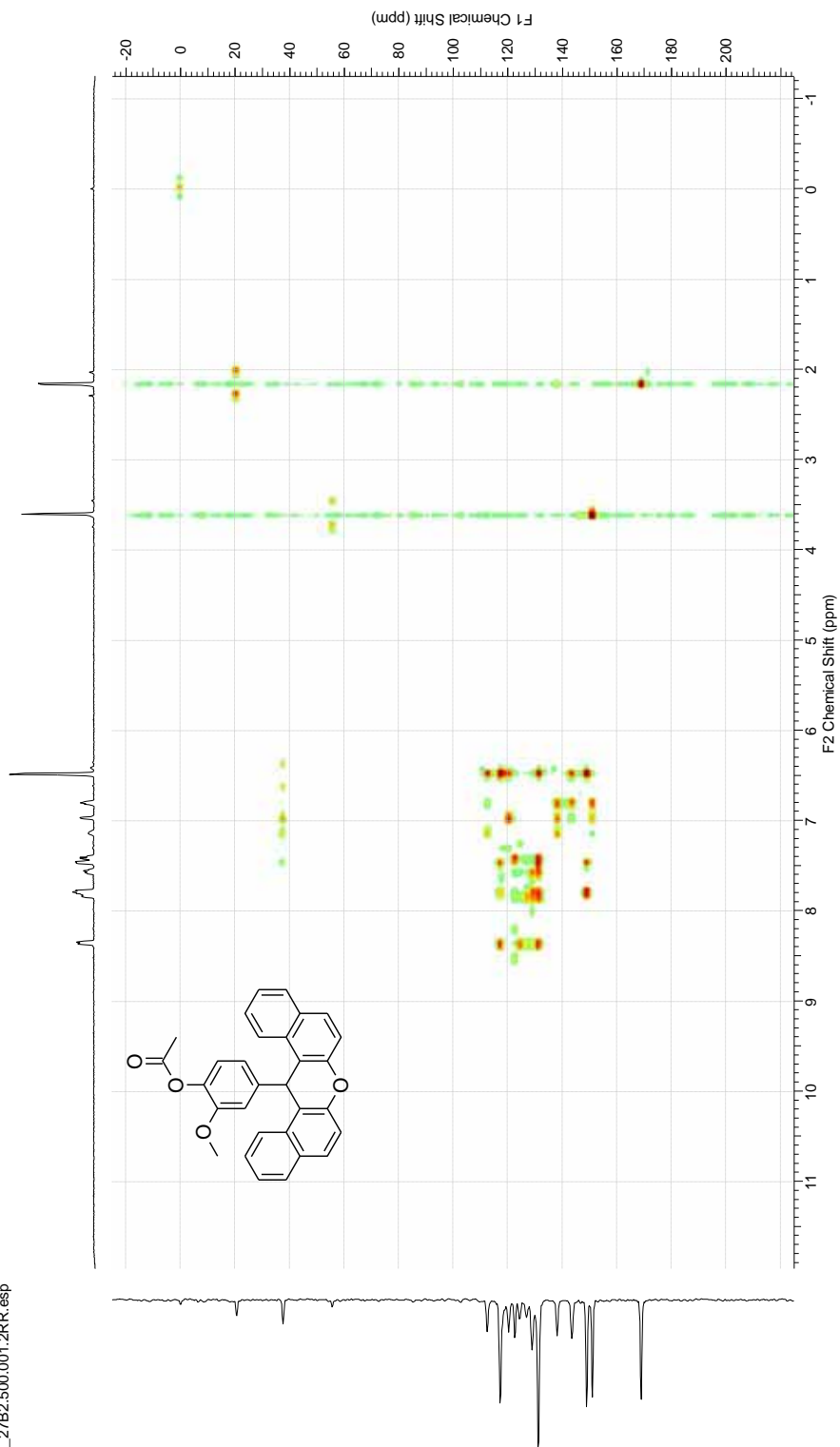
AAB_27B2_400.001.2RR.esp



Espectro de RMN ^1H , ^{13}C -HMBC do composto 116u

Acquisition Time (sec)	(0.3097, 0.0102)	Comment	5 mm QNP 1H/15N/1H Z-GRD Z5526/0002	Date	19 Nov 2014, 15:03:04
File Name	C:\USERS\VALO\SIO\DESKTOP\RMN2\AAB_27B2\500\PDAT\1\2RR	Number of Transients	8	Frequency (MHz)	(600.13, 125.77)
Nucleus	(1H, 13C)	Points Count	(2048, 1024)	Original Points Count	(2048, 320)
Owner	root	Sweep Width (Hz)	(6610.53, 31415.83)	Solvent	CDCl3
Spectrum Type	HMBC			Temperature (degree C)	27.400
				Pulse Sequence	hmbcgp1pndcf

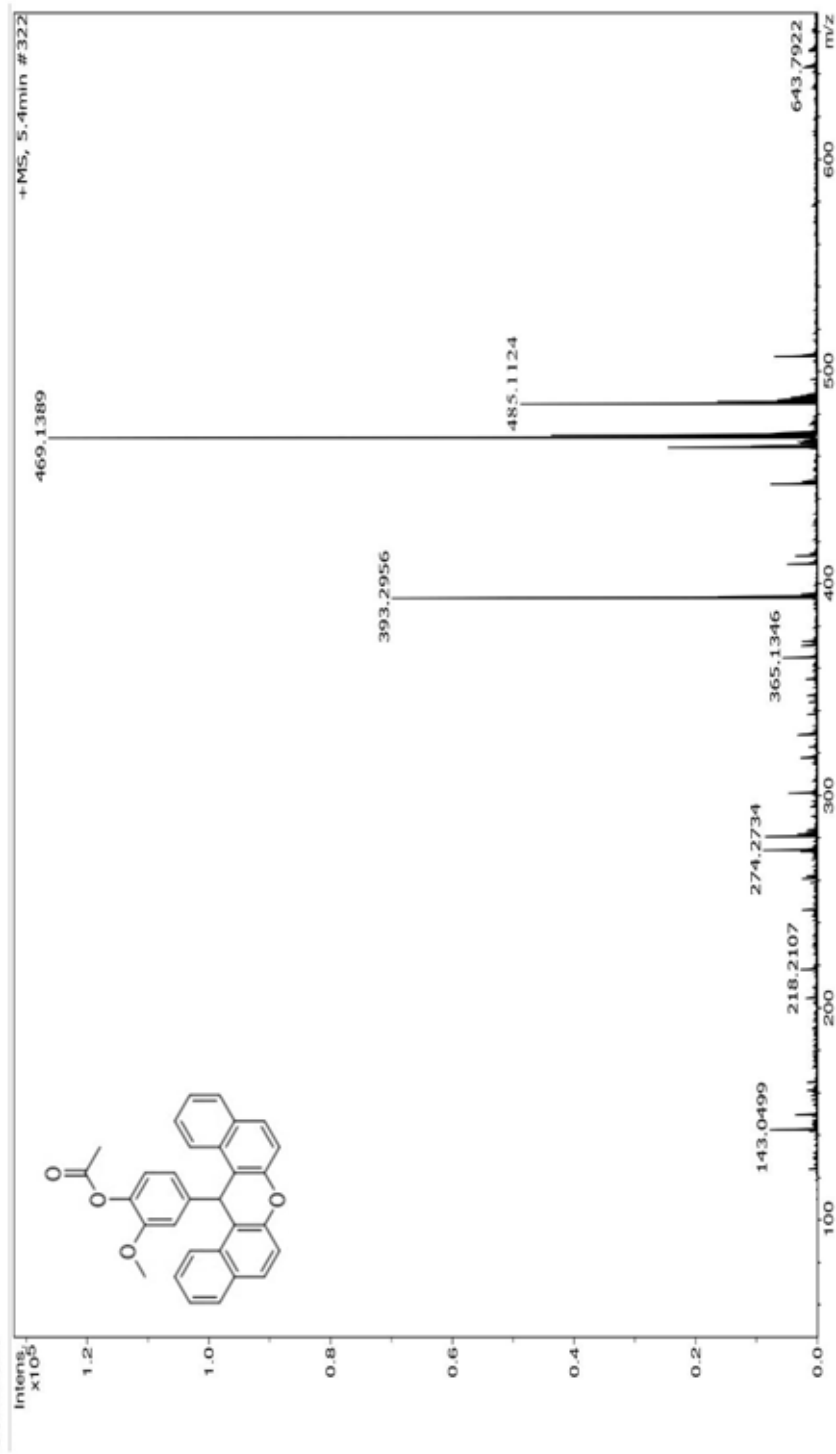
AAB_27B2.500.001.2RR.esp



Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 116u

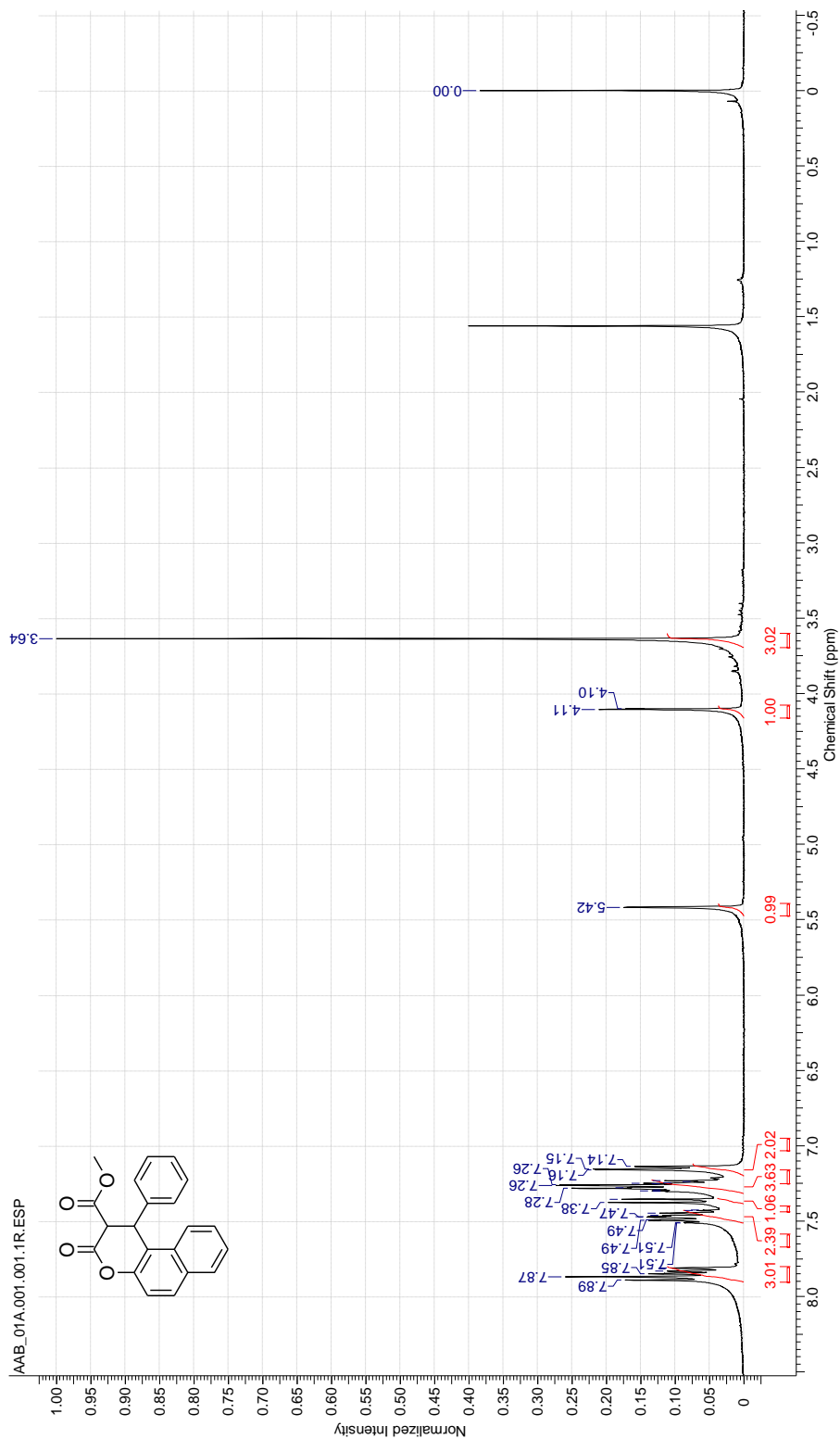
Generic Display Report

Analysis Info
Analysis Name D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_27_B_POS.d
Method Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m
Sample Name AAB_27_B_POS
Comment
Faculdade de Ciencias Farmaceuticas de Ribeirao Preto-USP
Acquisition Date 5/9/2014 5:38:45 PM
Operator BDAL@DE
Instrument microTOF-Q II



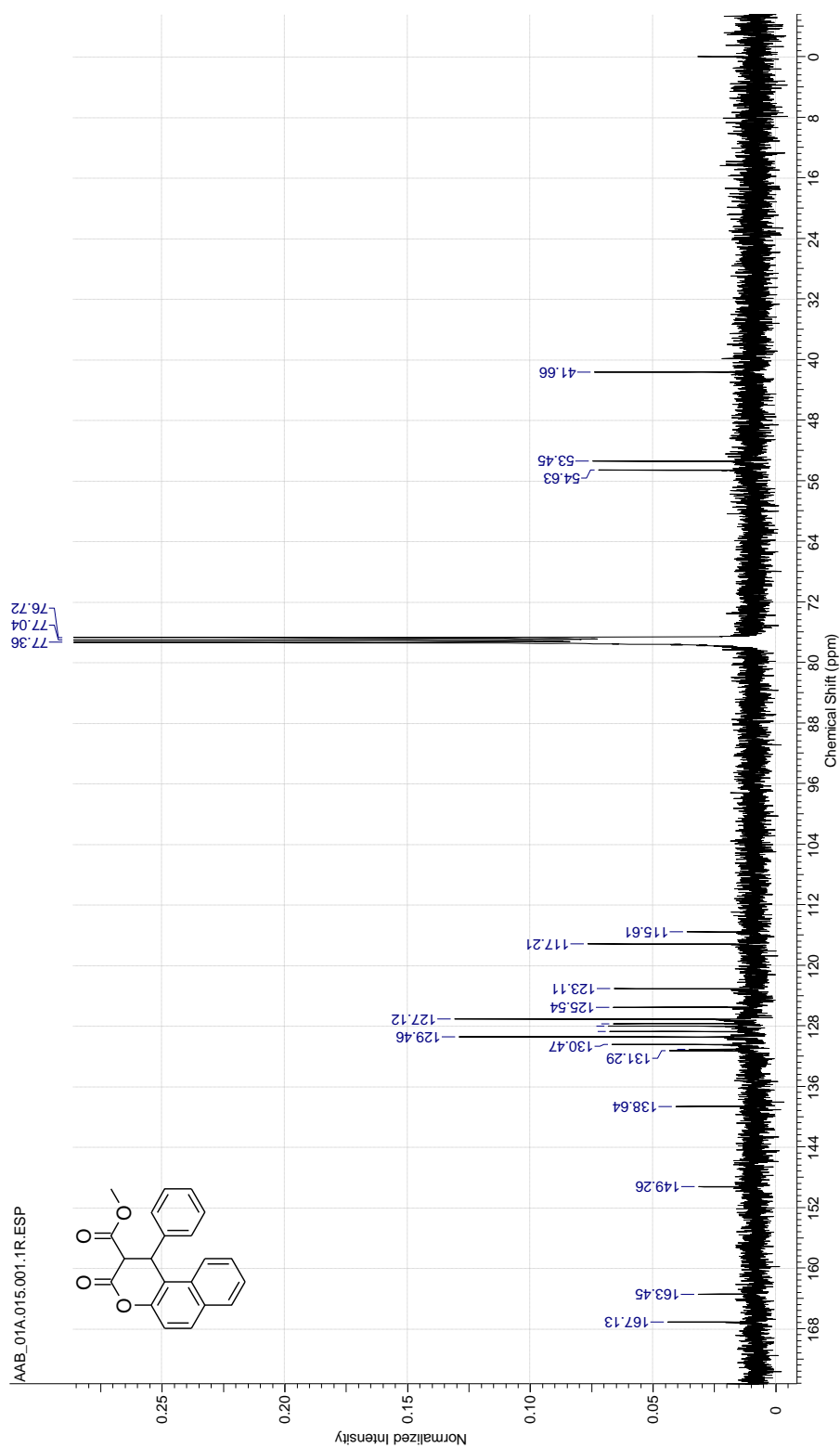
Espectro de RMN-¹H do composto 120a

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDCl3 (C:\Bruker\TOPSPIN) .csf 42	Date	11 Mar 2014 07:54:56
Date Stamp	11 Mar 2014 07:54:56	File Name	C:\USERS\VALOIS\OJ\DESKTOP\RMN\AAB_01A11\DATA1\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Pulse Sequence	zg30
Original Points Count	32768	Owner	nmrsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	362.00	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Sweep Width (Hz)	8277.89
Spectrum Offset (Hz)	2460.0837	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	22.500



Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 120a

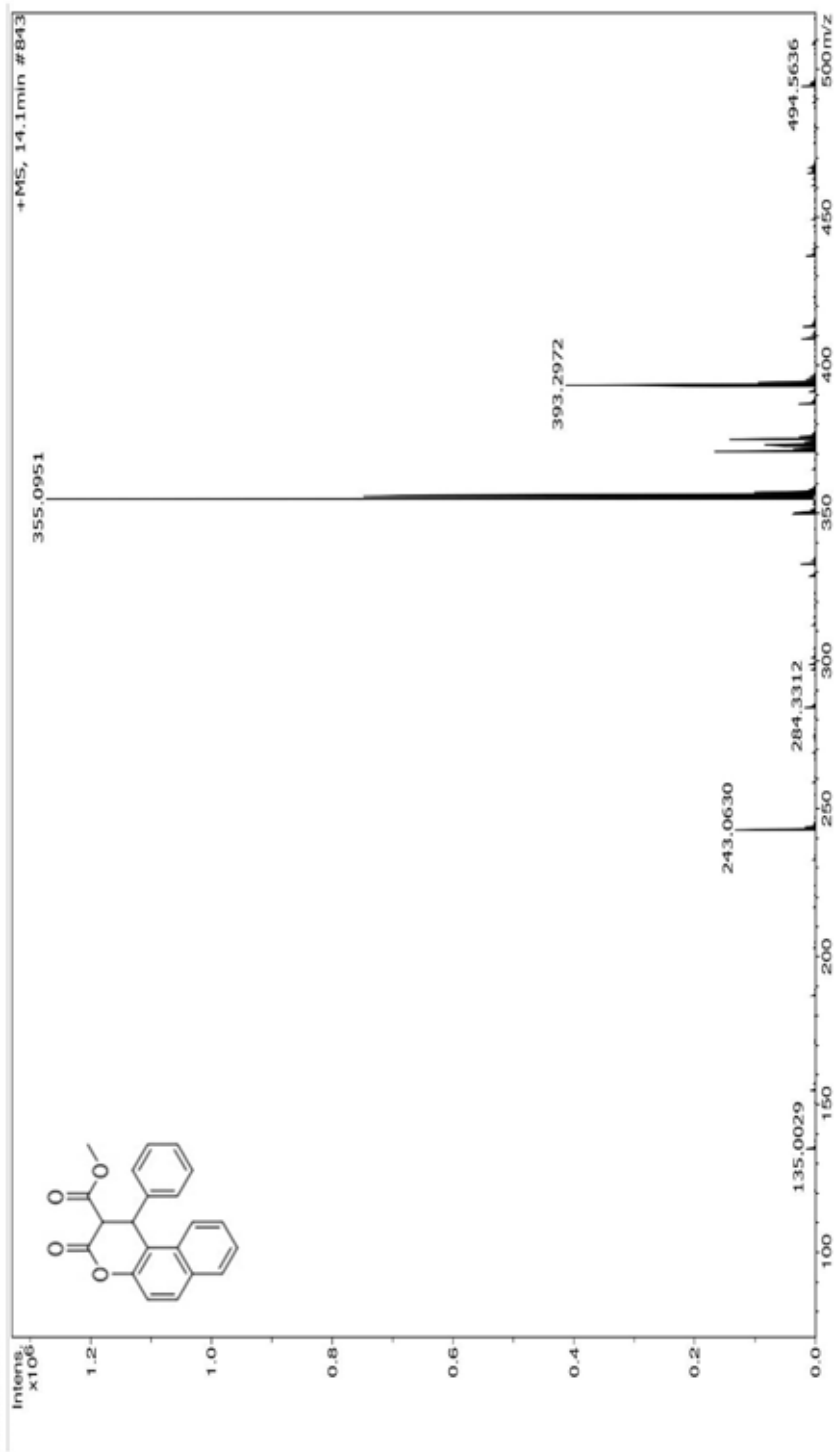
Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD CDC\3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 42	Date	11 Mar 2014 10:41:20
Date Stamp	11 Mar 2014 10:41:20	File Name	C:\USERS\VALO\SI\DESKTOP\RMN\AAB_01A\15\PPDATA\111R	Origin	spect
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zpgq30
Original Points Count	32768	Owner	nmsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	1290.20	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Sweep Width (Hz)	23980.08
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	23.000



Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 120a

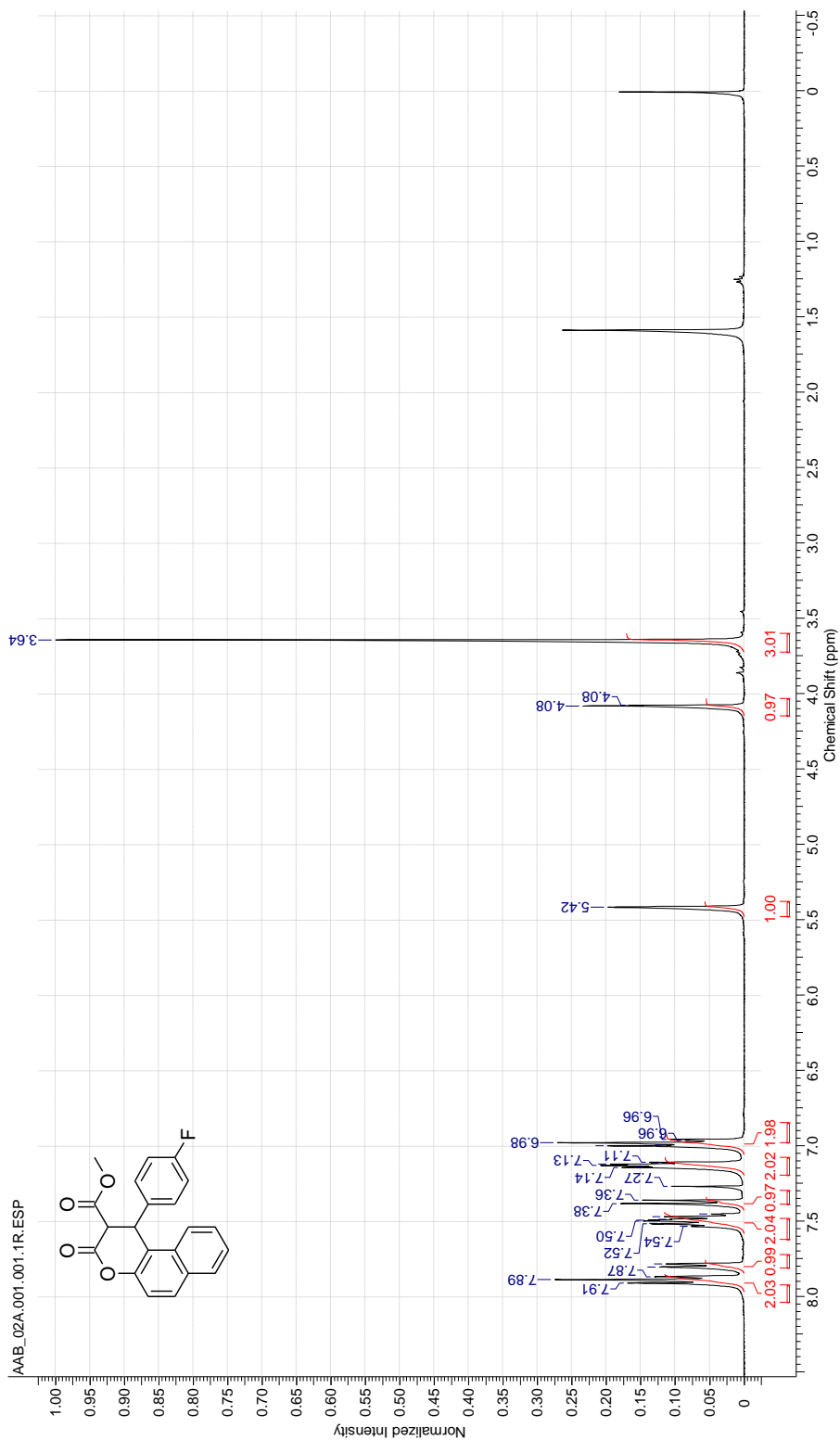
Generic Display Report

Analysis Info Faculdade de Ciencias Farmaceuticas de Ribeirao Preto- USP
Analysis Name D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_01_A_POS.d Acquisition Date 5/9/2014 3:17:34 PM
Method Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m Operator BDAL@DE
Sample Name AAB_01 A_POS Instrument microTOF-Q II
Comment



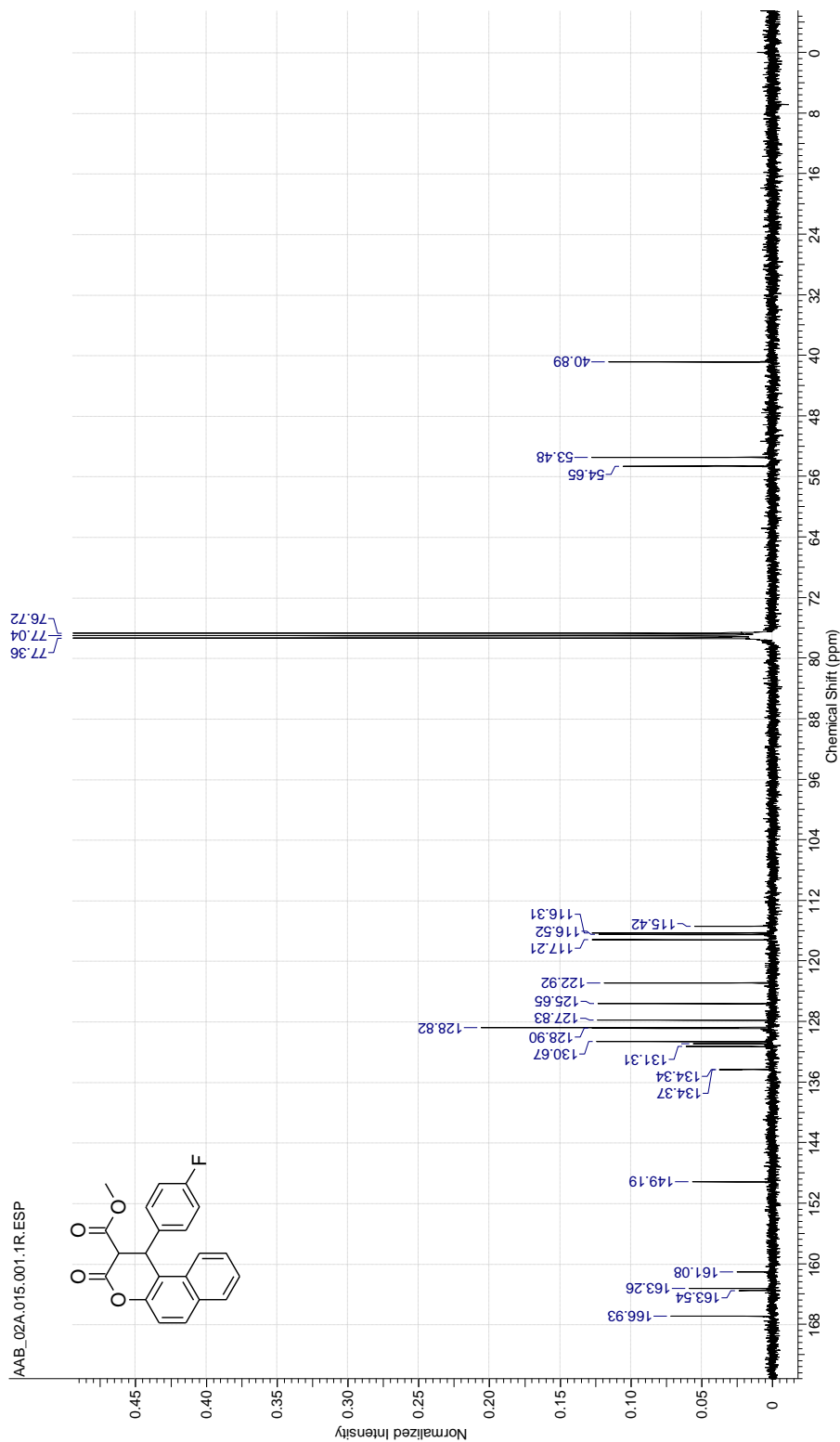
Espectro de RMN-¹H do composto 120b

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDCl3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\cstf51	Date	07 Feb 2014 11:54:08
Date Stamp	07 Feb 2014 11:54:08		File Name	C:\USERS\VALOIS\OJDES\KTOP\RMN\AAB_02A1\1\DATA\111R	
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	Owner	nmrsu	Points Count	32768
Receiver Gain	256.00	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Pulse Sequence	zg30
Spectrum Offset (Hz)	2461.7842	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
				Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	22.500



Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 120b

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD CDC\3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 51	Date	07 Feb 2014 14:23:28
Date Stamp	07 Feb 2014 14:23:28	File Name	C:\USERS\ALOS\DESKTOP\RMN\AAB_02A\15\PPDATA\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zpgg30
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	1625.50	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Sweep Width (Hz)	23980.08
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	23.100

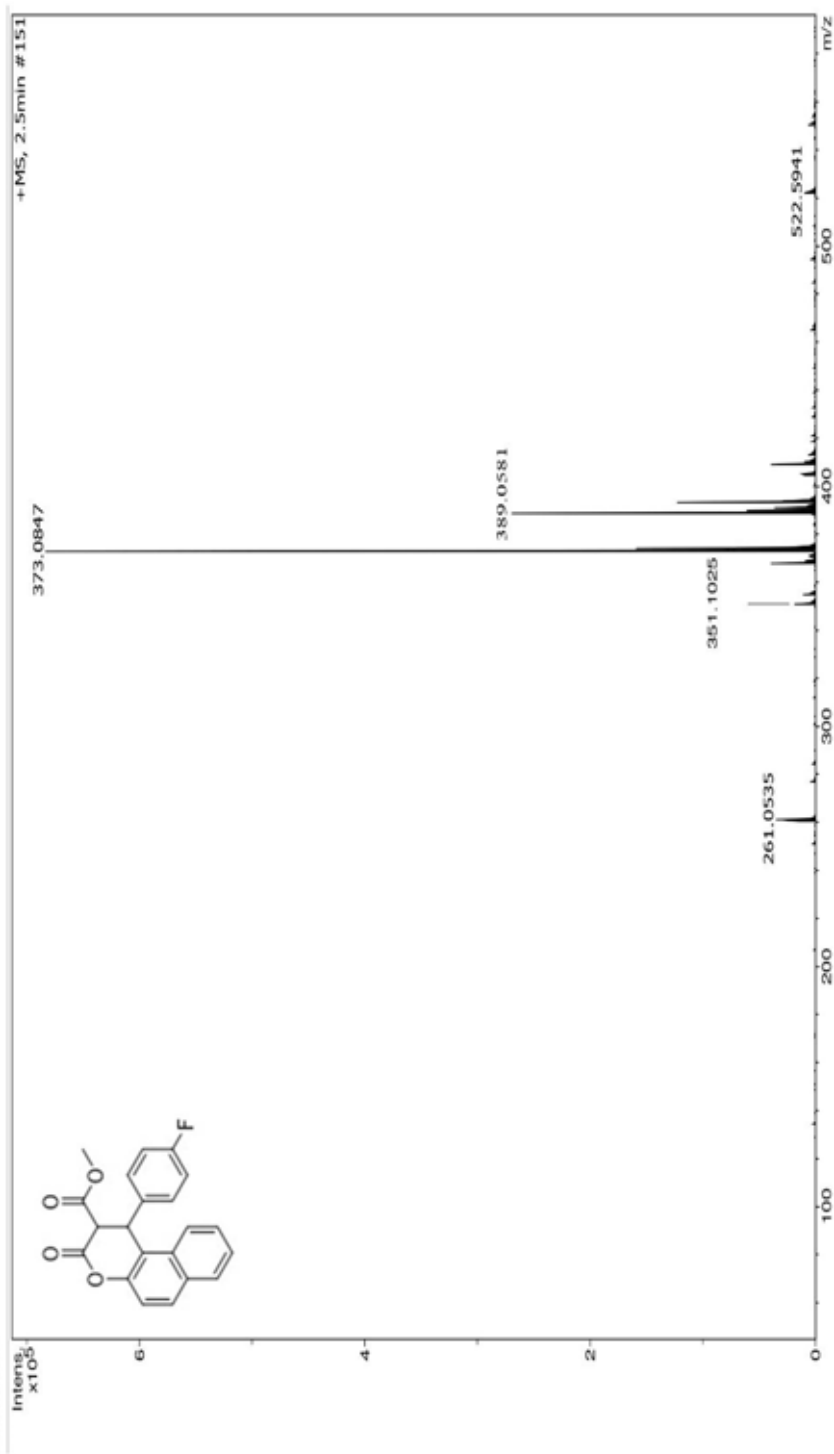


Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 120b

Generic Display Report

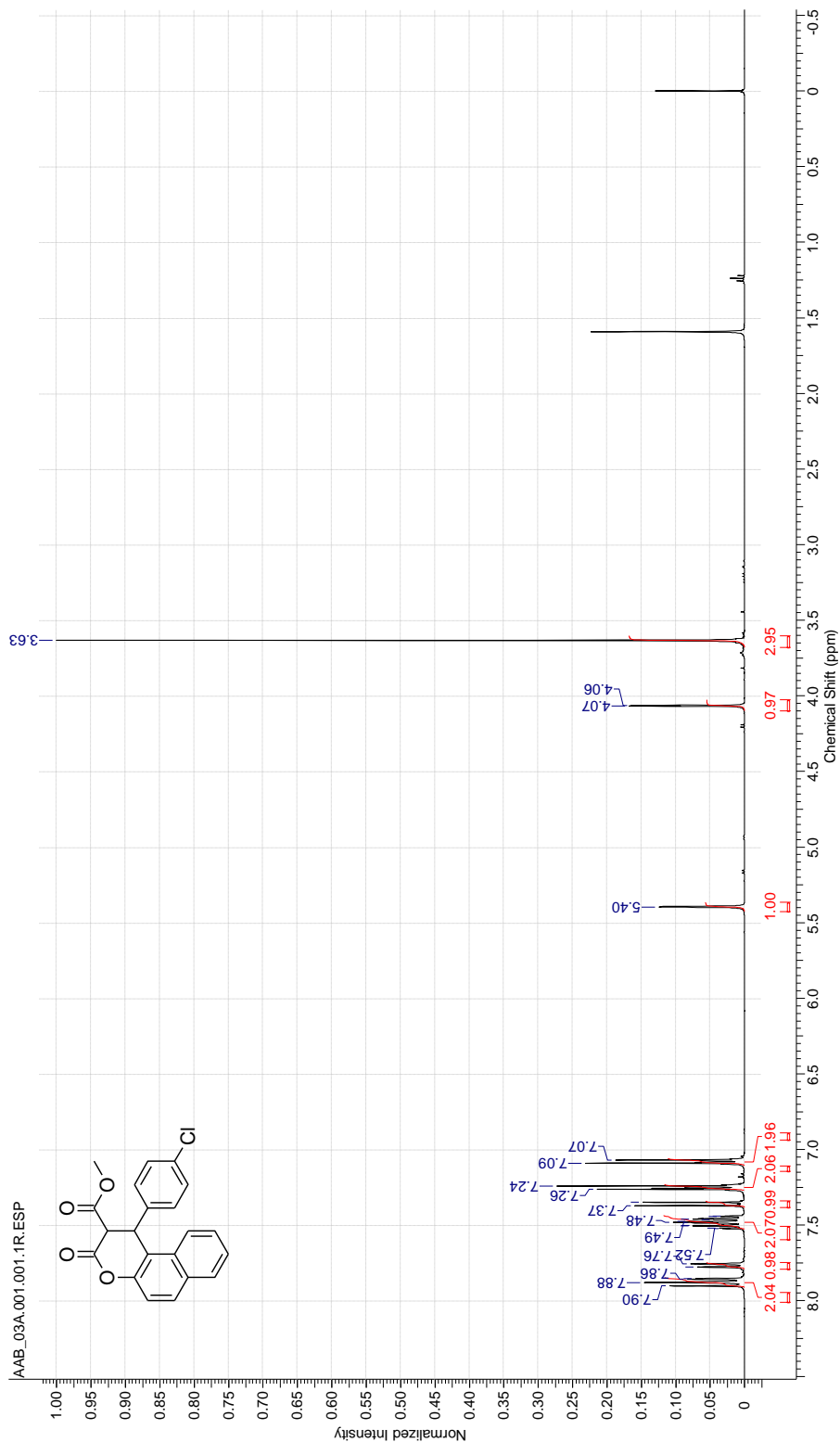
Analysis Info
Analysis Name D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_02 A_POS.d
Method Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m
Sample Name AAB_02 A_POS
Comment

Faculdade de Ciencias Farmaceuticas de Ribeirao Preto- USP
Acquisition Date 5/9/2014 3:42:06 PM
Operator BDAL@DE
Instrument microTOF-Q II



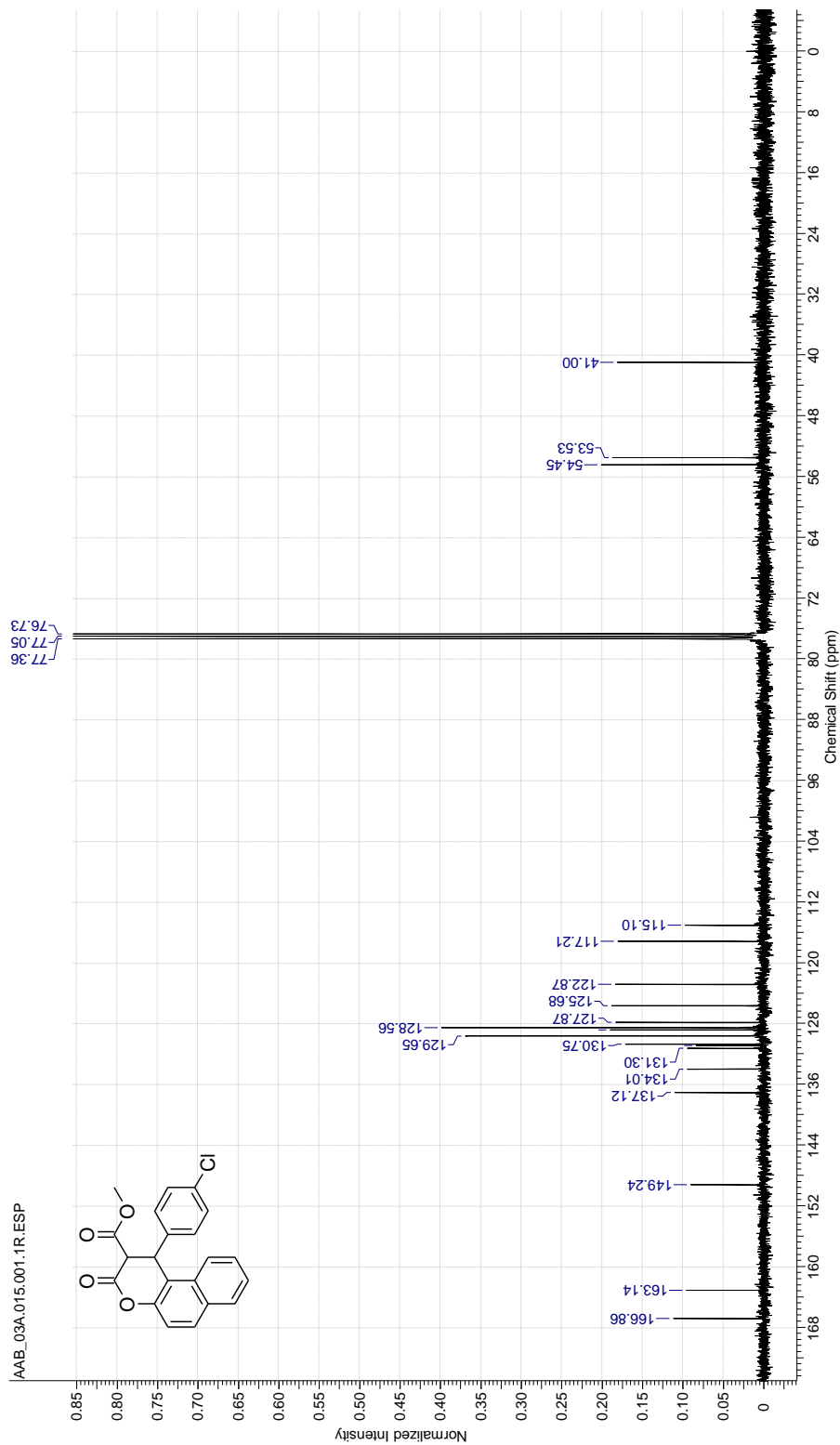
Espectro de RMN-¹H do composto 120c

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDCl3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 38	Date	13 Sep 2013 15:10:08
Date Stamp	13 Sep 2013 15:10:08		File Name	C:\USERS\ALOS\O\DESKTOP\RMN\AAB_03A\1\PPDATA\111R	
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	Owner	nmrsu	Points Count	32768
Receiver Gain	228.10	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2460.4072	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	21.900



Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 120c

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD CDC\3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 38	Date	13 Sep 2013 15:27:12
Date Stamp	13 Sep 2013 15:27:12	File Name	C:\USERS\ALOS\DESKTOP\RMN\AAB_03A\15\PDATA\111R		
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Origin	spect
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Pulse Sequence	zpgg30
Receiver Gain	1149.40	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	22.500

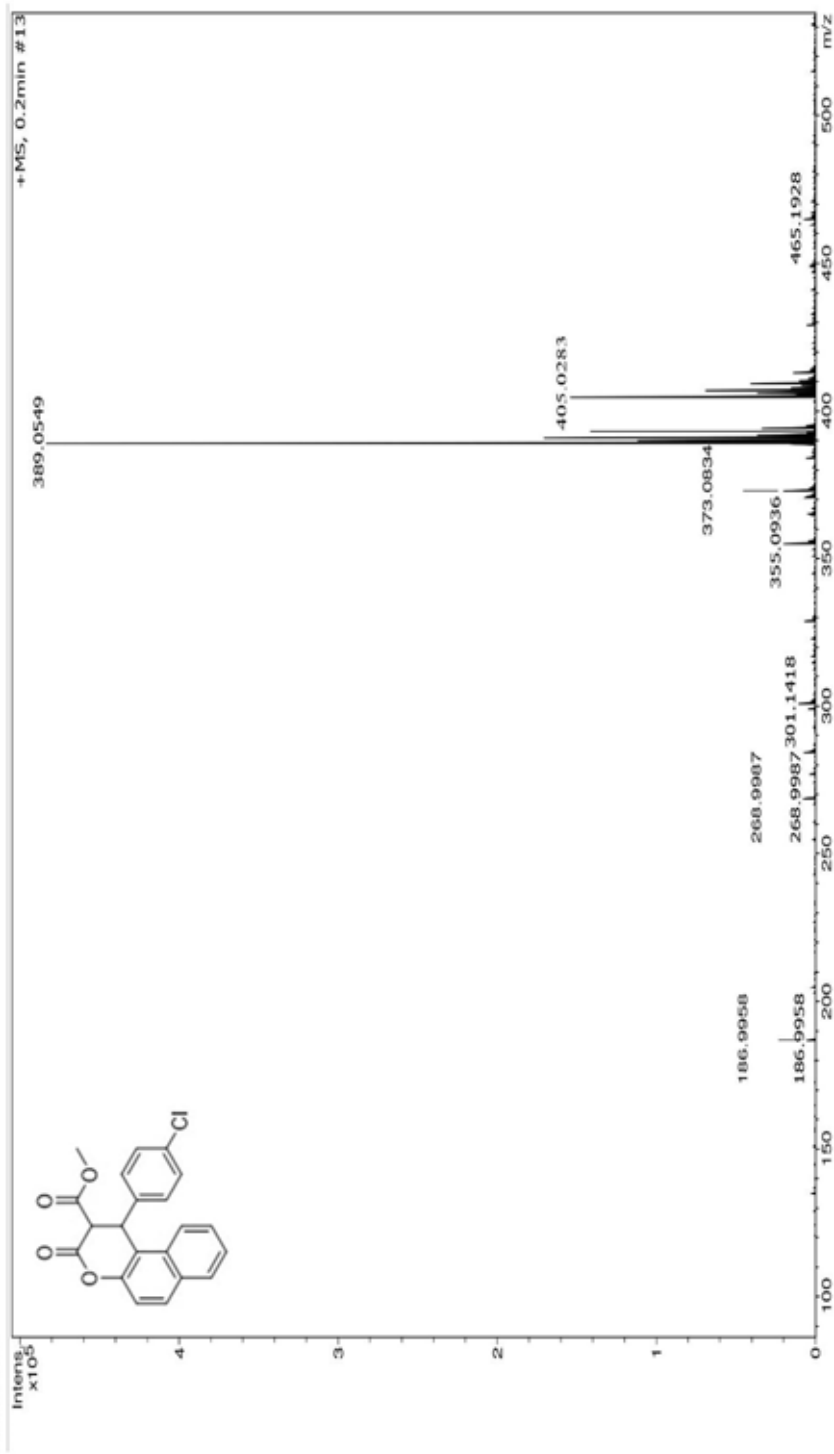


Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 120c

Generic Display Report

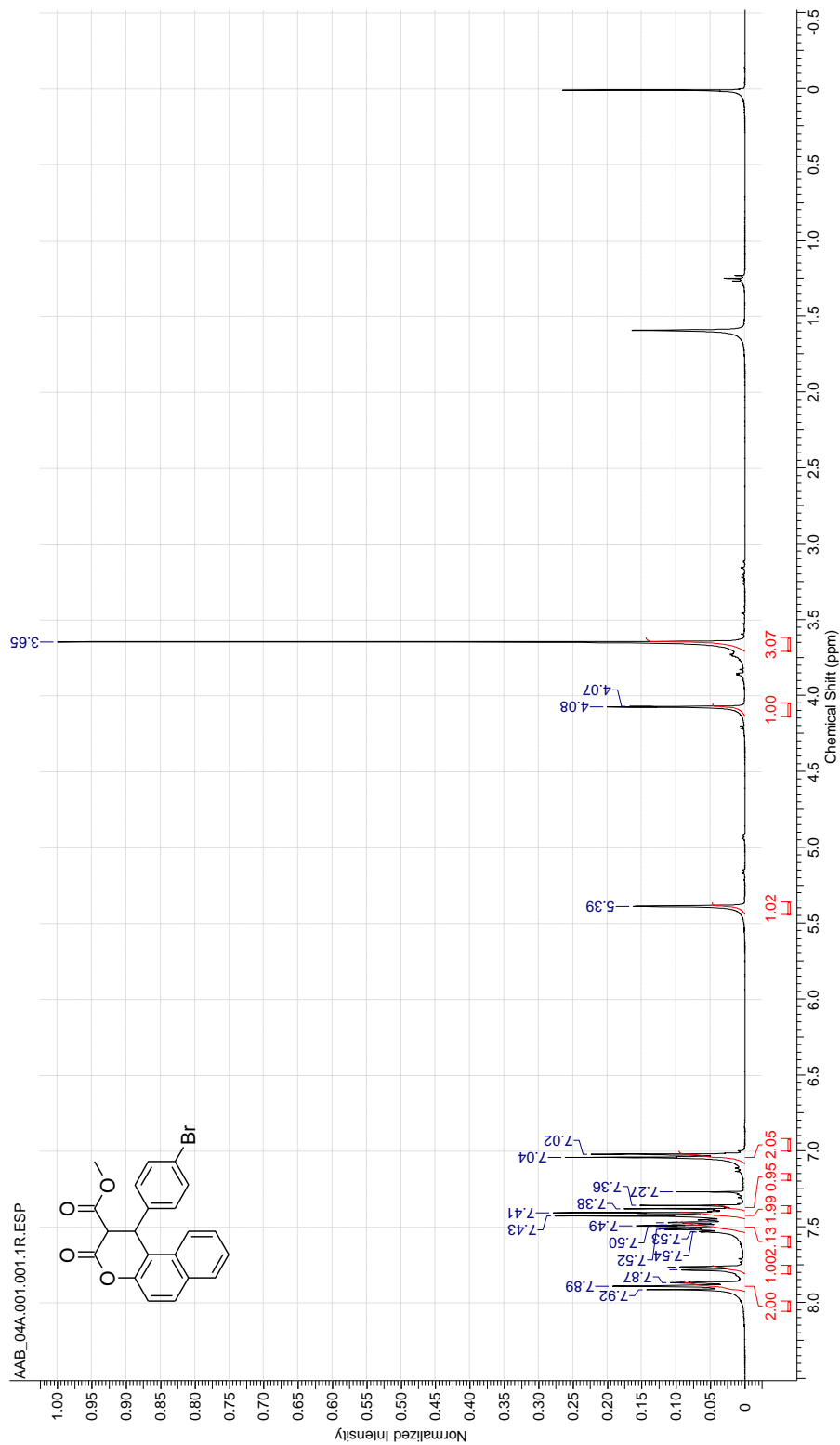
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto-USP

Analysis Info	
Analysis Name	D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_03_A_POS.d
Method	Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m
Sample Name	AAB_03_A_POS
Comment	
Acquisition Date	5/9/2014 3:51:38 PM
Operator	BDAL@DE
Instrument	microTOF-Q II



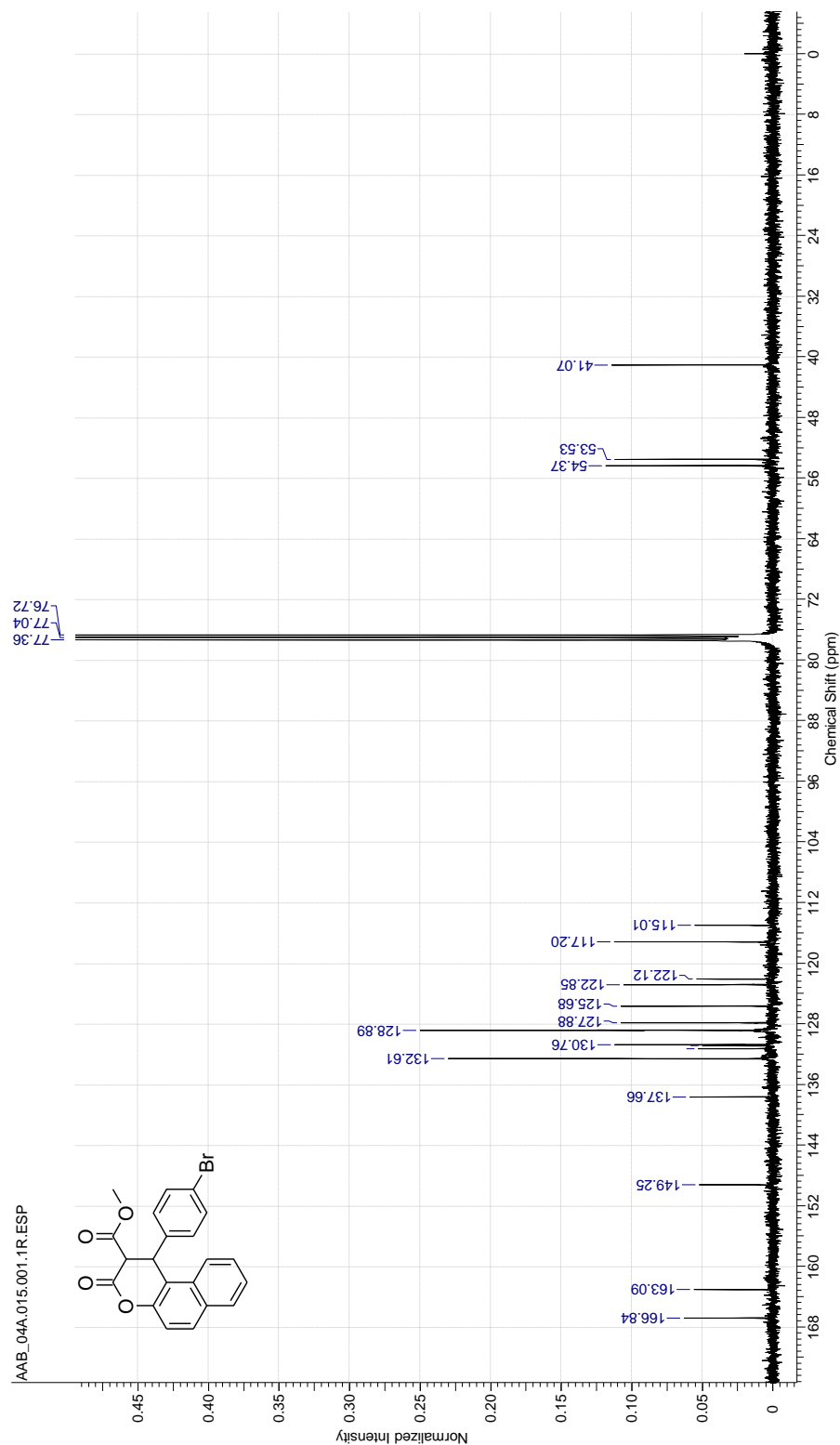
Espectro de RMN-¹H do composto 120d

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 49	Date	20 Dec 2013 17:39:44
Date Stamp	20 Dec 2013 17:39:44	File Name	C:\USERS\ALOIS\DESKTOP\RMN\AAB_04A\1\PDATA\1\1R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Pulse Sequence	zg30
Original Points Count	32768	Owner	nmrsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	256.00	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Sweep Width (Hz)	8277.89
Spectrum Offset (Hz)	2461.1118	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	22.800



Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 120d

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD_CDCI3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 49	Date	20 Dec 2013 19:37:04
Date Stamp	20 Dec 2013 19:37:04				
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	File Name	C:\USERS\ALOS\DESKTOP\RMN\AAB_04A\15\PDATA\111R
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Number of Transients	2048
Receiver Gain	2580.30	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Points Count	32768
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
				Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	23.500

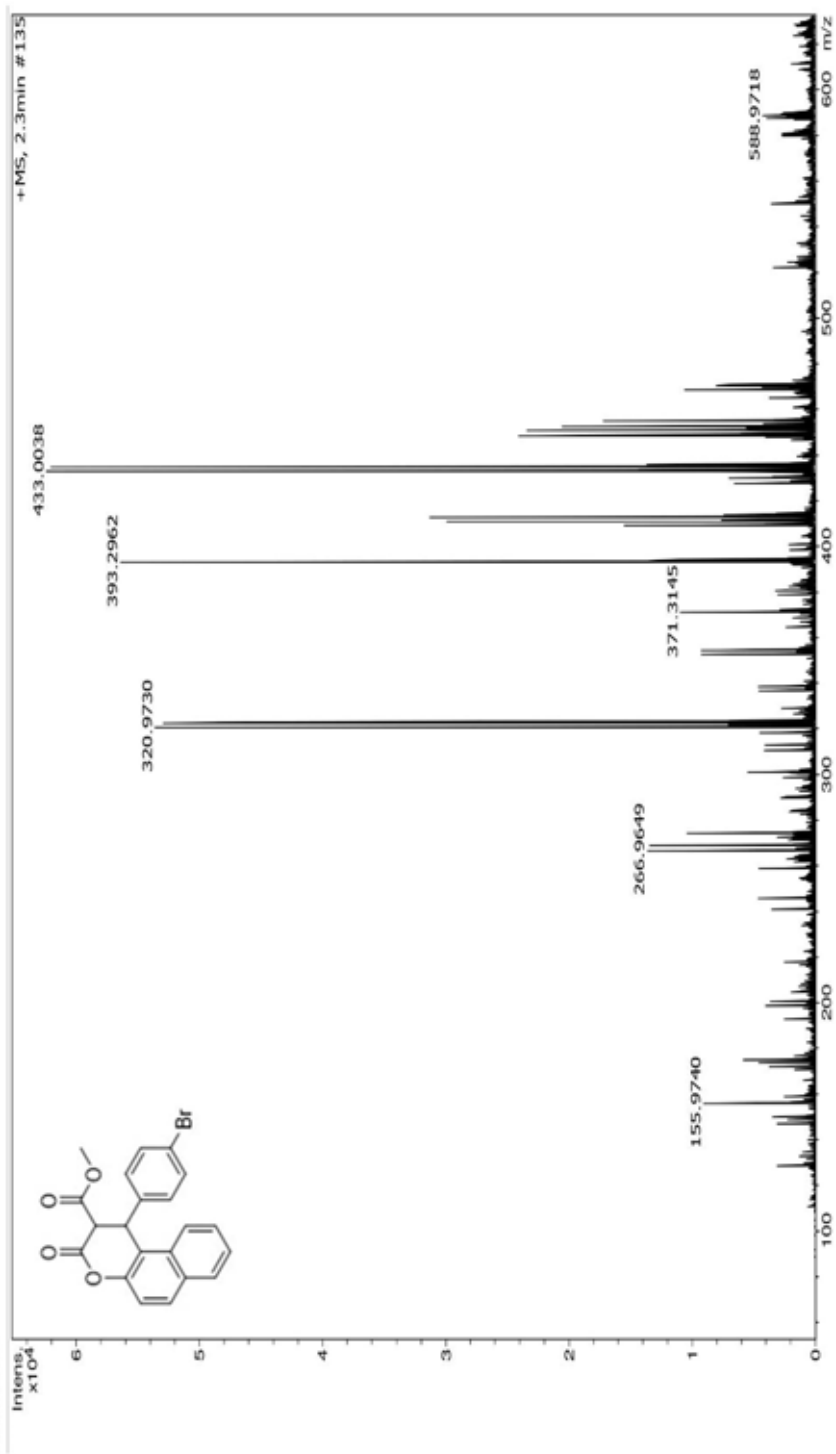


Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 120d

Generic Display Report

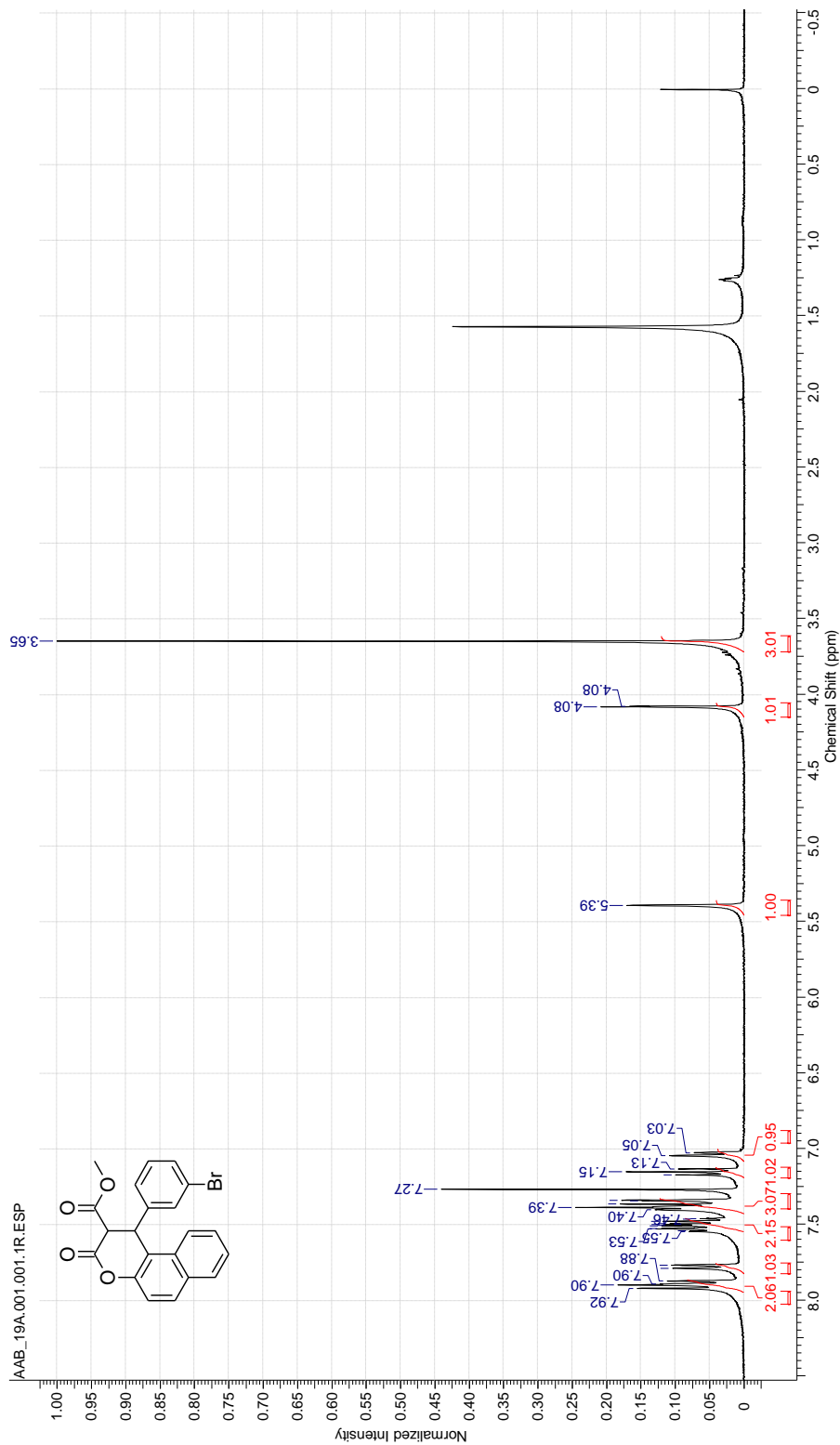
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto- USP

Analysis Info			
Analysis Name	D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_04_A_POS.d	Acquisition Date	5/9/2014 4:03:27 PM
Method	Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m	Operator	BDAL@DE
Sample Name	AAB_04_A_POS	Instrument	microTOF-Q II
Comment			



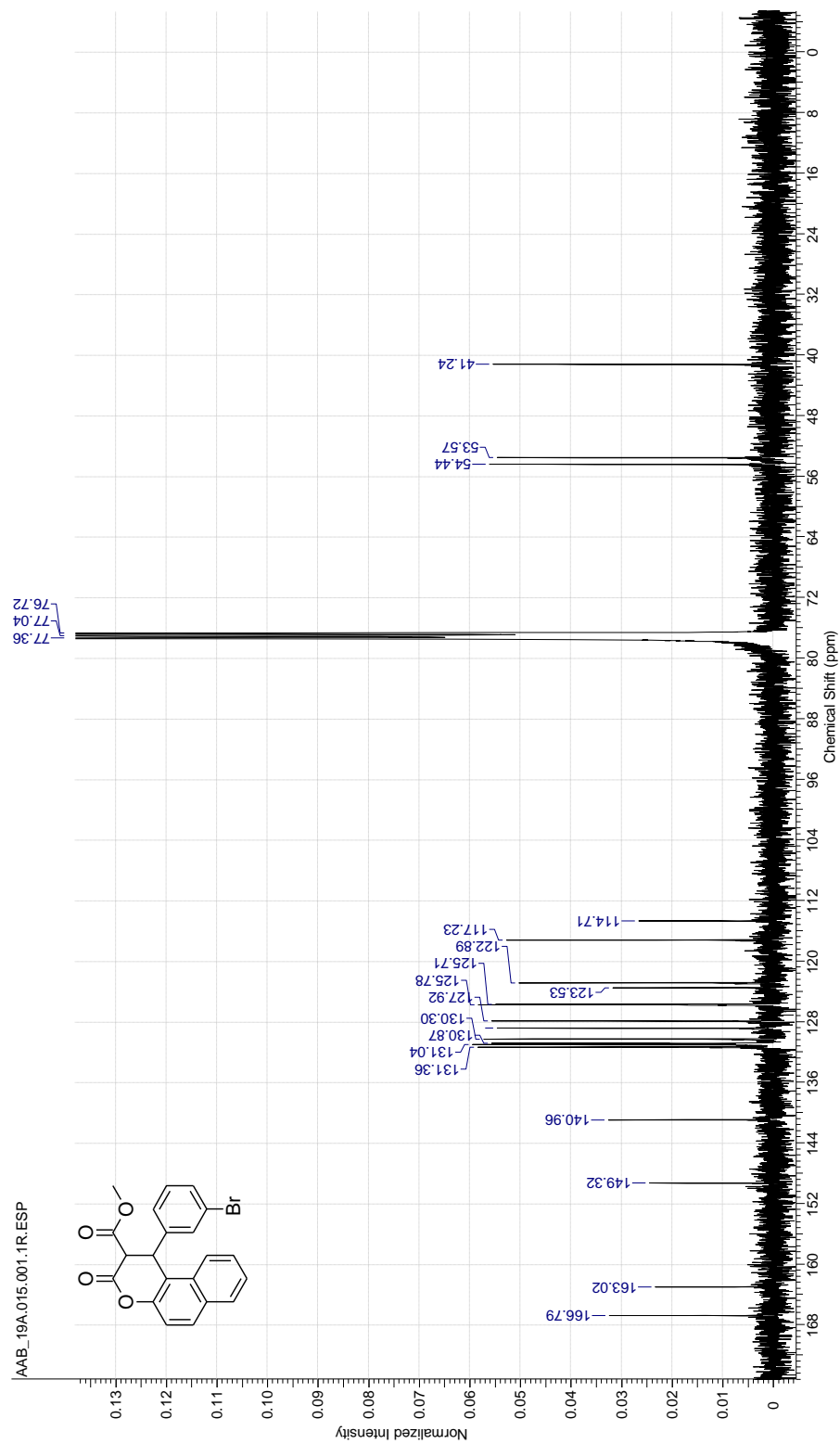
Espectro de RMN-¹H do composto 120e

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDCB (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 33	Date	27 Feb 2014 14:23:12
Date Stamp	27 Feb 2014 14:23:12	File Name	C:\USERS\VALOIS\DESKTOP\RMN\AAB_19A\1\DATA\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Pulse Sequence	zg30
Original Points Count	32768	Owner	nmisu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	362.00	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Sweep Width (Hz)	8277.89
Spectrum Offset (Hz)	2461.1240	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	22.500



Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 120e

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C13CPD CDCI3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 33	Date	07 Mar 2014 10:22:08
Date Stamp	07 Mar 2014 10:22:08				
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Origin	spec
Original Points Count	32768	Owner	nmsu	Pulse Sequence	zpgpg30
Receiver Gain	2580.30	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	22.700

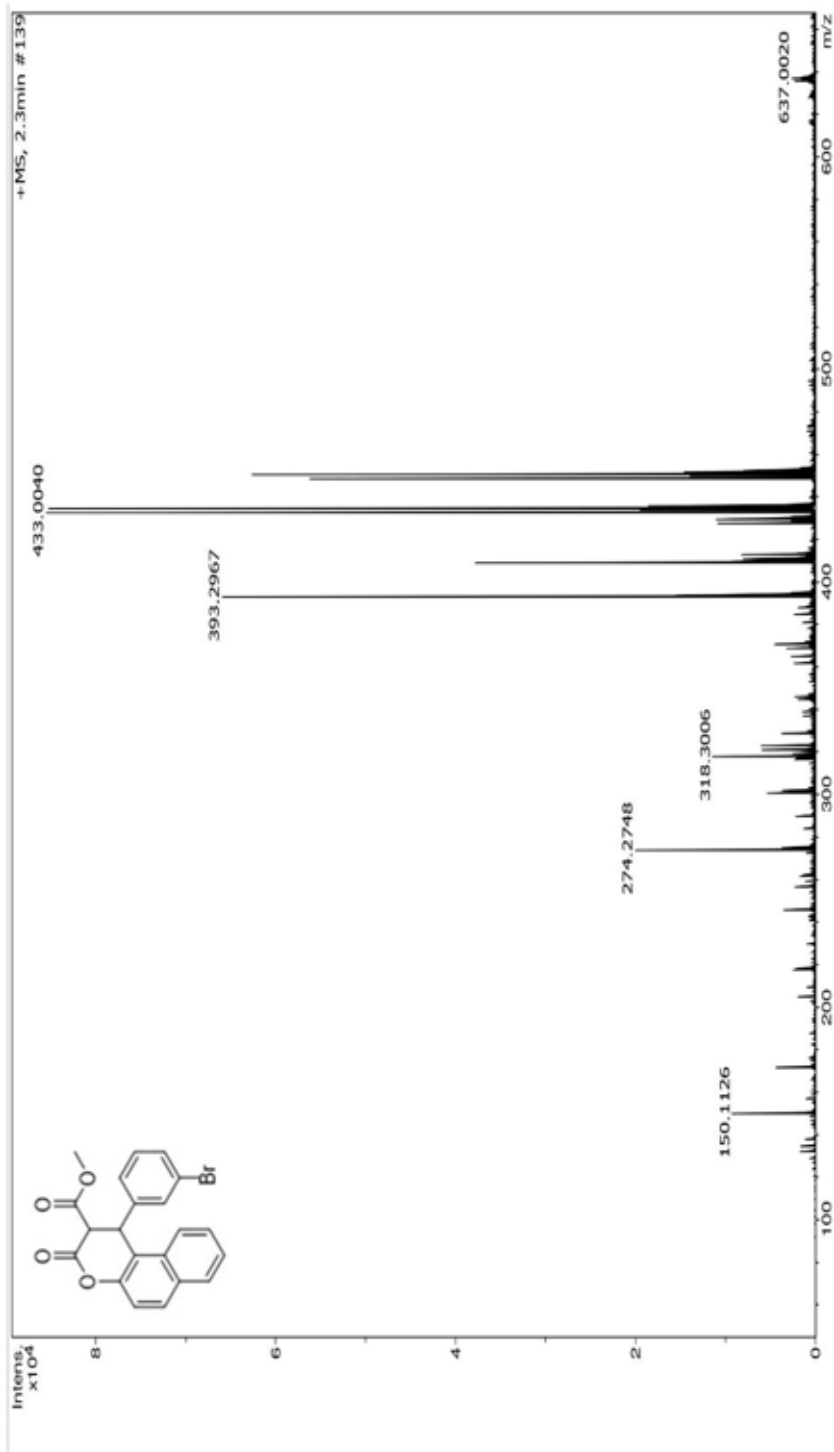


Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 120e

Generic Display Report

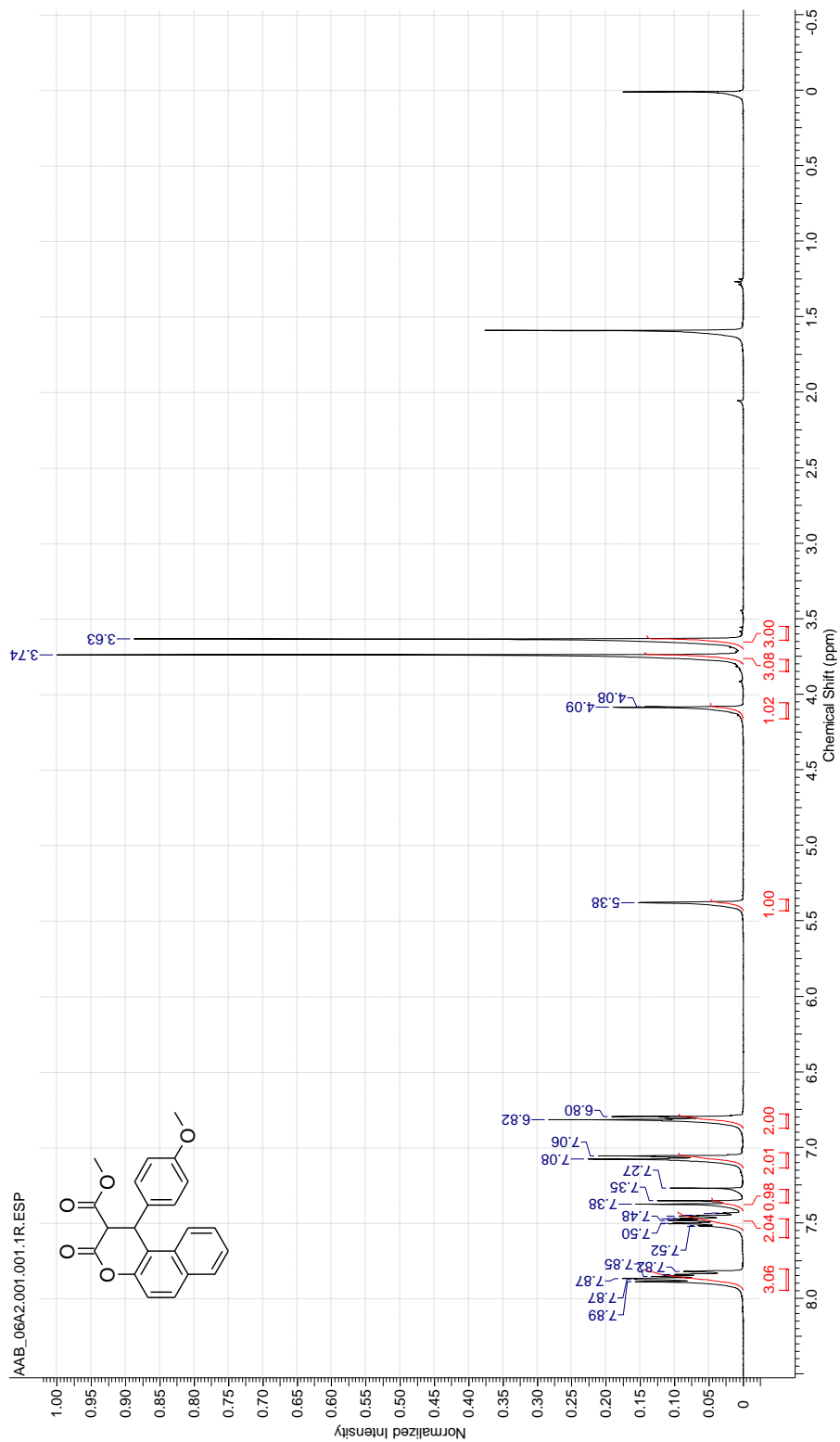
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto-USP

Analysis Info			
Analysis Name	D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_19_A_POS.d	Acquisition Date	5/9/2014 5:12:50 PM
Method	Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m	Operator	BDAL@DE
Sample Name	AAB_19_A_POS	Instrument	microTOF-Q II
Comment			



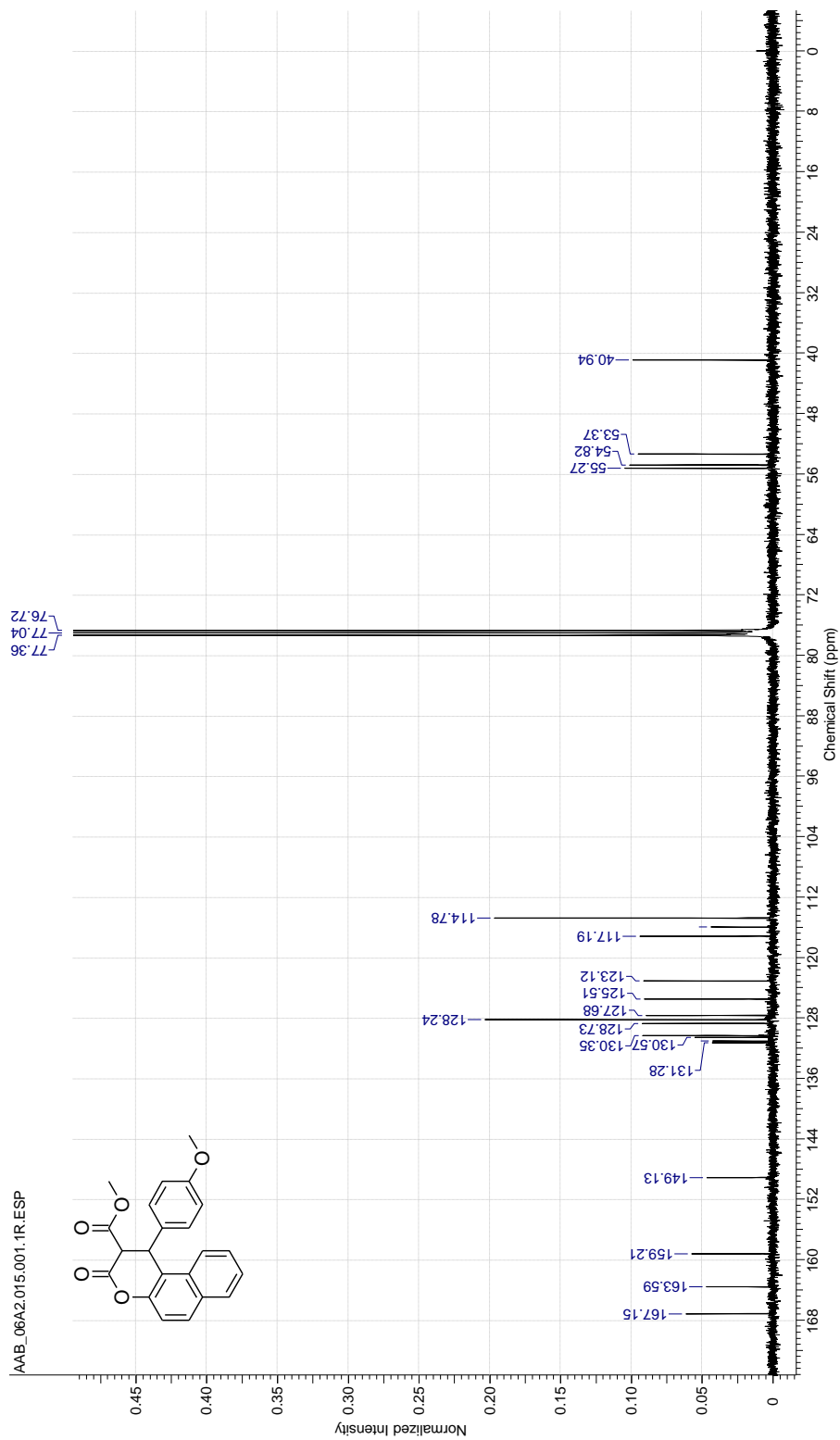
Espectro de RMN-¹H do composto 120f

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf53	Date	07 Feb 2014 19:28:32
Date Stamp	07 Feb 2014 19:28:32		File Name	C:\USERS\ALOIS\OJDES\KTOP\RMN\AAB_06A2\1\PDATA\11R	
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Origin	spect
Original Points Count	32768	Owner	nmitsu	Pulse Sequence	zg30
Receiver Gain	256.00	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2461.3040	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	23.200



Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 120f

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD_CDCI3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 53	Date	07 Feb 2014 22:25:36
Date Stamp	07 Feb 2014 22:25:36	File Name	C:\USERS\ALJOIS\DESKTOP\RMN\AAB_06A2\15\DATA\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zgpg30
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	1625.50	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Spectrum Type	STANDARD
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Width (Hz)	23980.08	Temperature (degree C)	23.600

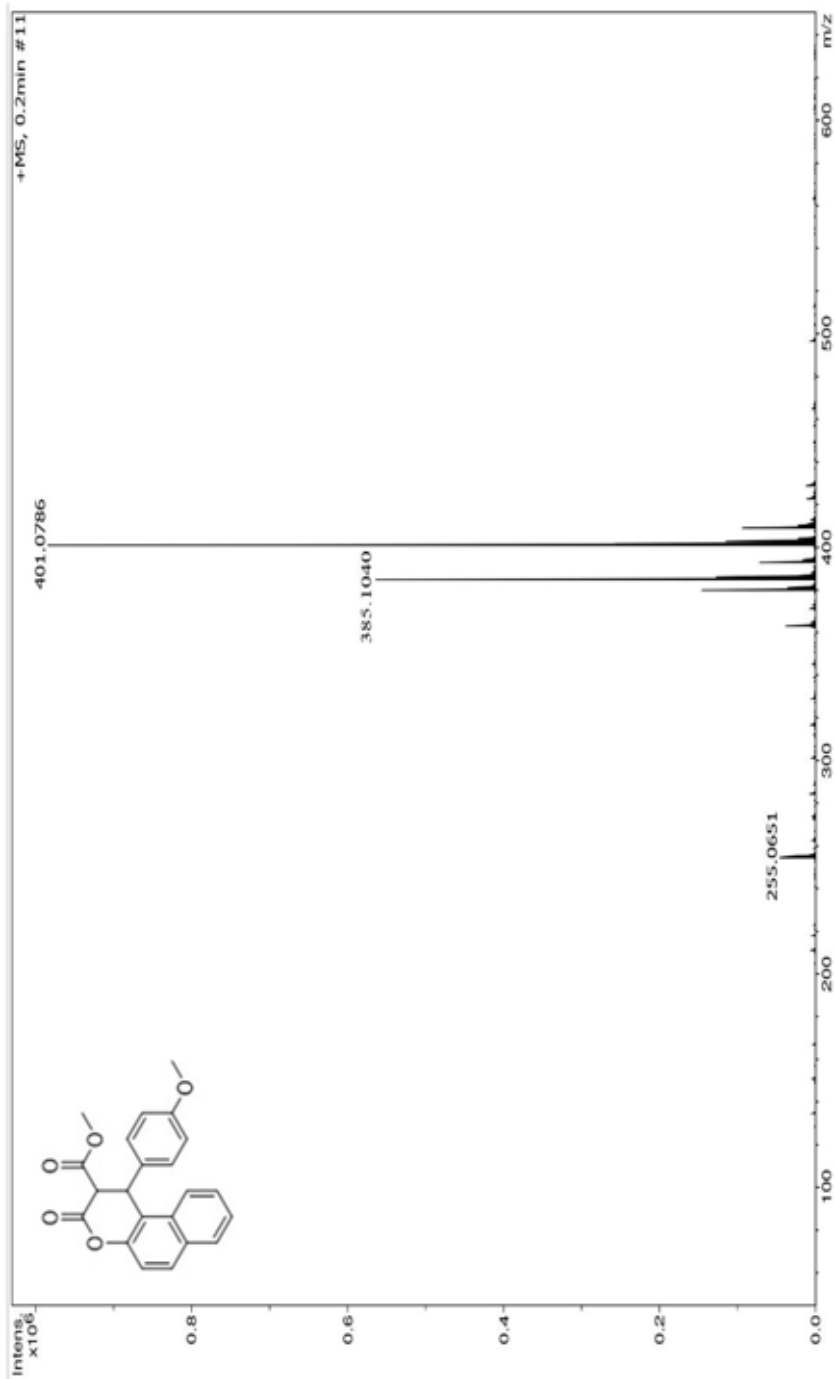


Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 120f

Generic Display Report

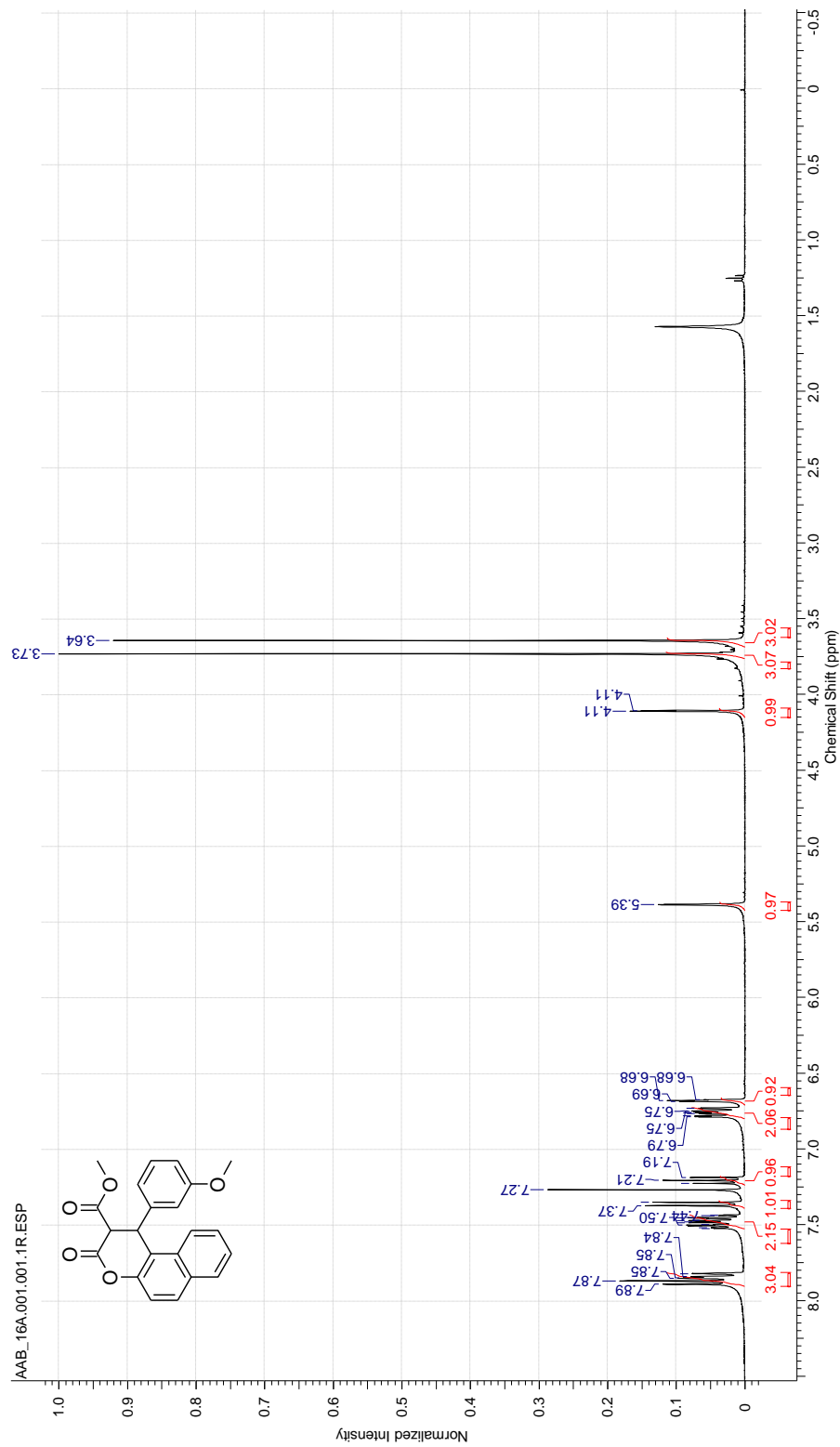
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto-USP

Analysis Info			
Analysis Name	D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_06 A_POS.d	Acquisition Date	5/9/2014 4:15:44 PM
Method	Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m	Operator	BDAL@DE
Sample Name	AAB_06 A_POS	Instrument	microTOF-Q II
Comment			



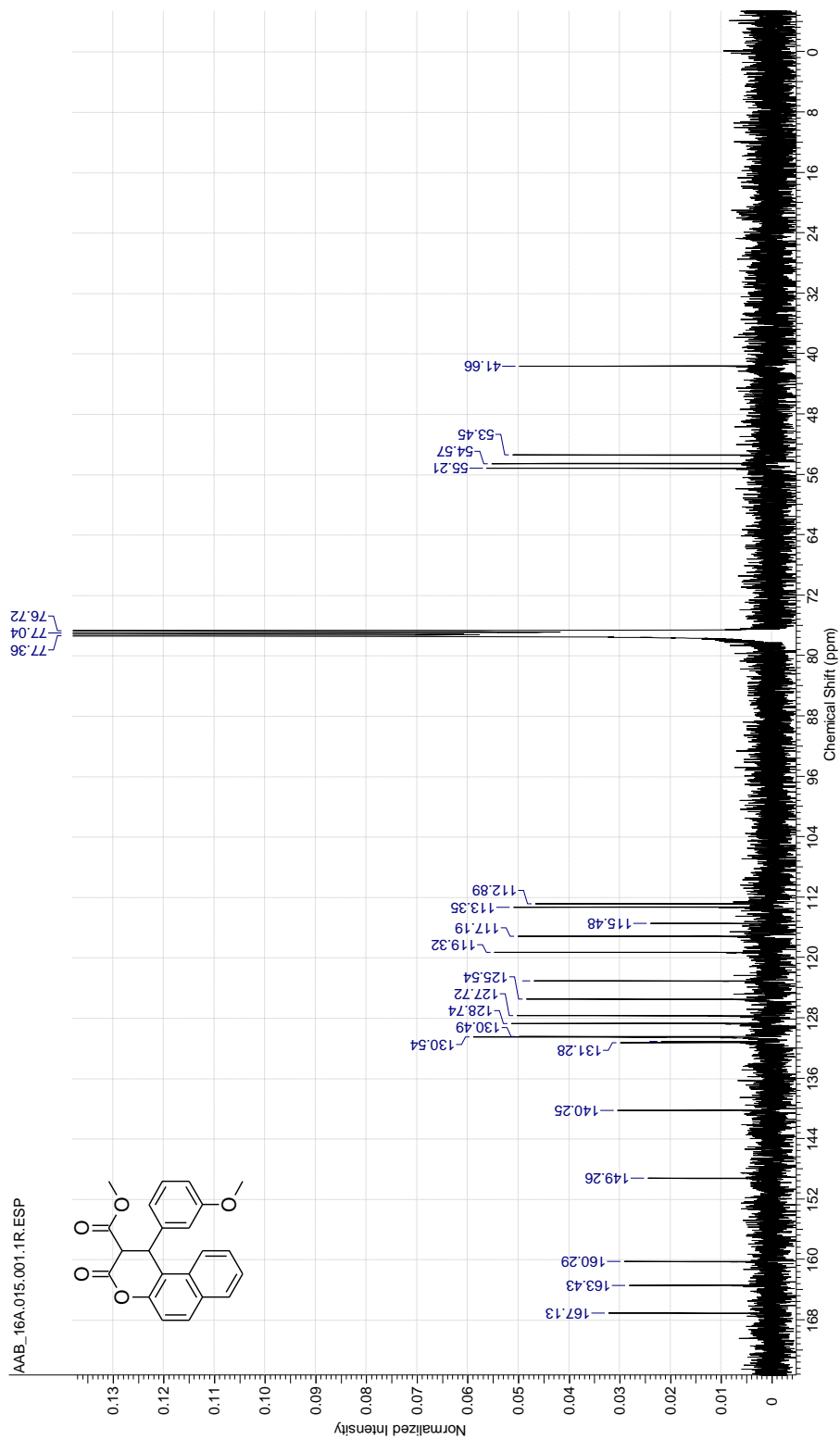
Espectro de RMN-¹H do composto 120g

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON.CDCB (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 32	Date	27 Feb 2014 08:33:20
Date Stamp	27 Feb 2014 08:33:20		File Name	C:\USERS\VALOIS\DESKTOP\RMN\AAB_16A1\PDATA\11R	
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	Owner	nmisu	Points Count	32768
Receiver Gain	362.00	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Pulse Sequence	zg30
Spectrum Offset (Hz)	2460.3799	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
				Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	22.500



Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 120g

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD CDC\3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 32	Date	27 Feb 2014 08:35:28
Date Stamp	27 Feb 2014 08:35:28	File Name	C:\USERS\ALOS\DESKTOP\RMN\AAB_16A15\PPDATA\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zpgg30
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	2048.00	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Sweep Width (Hz)	23980.08
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	22.900

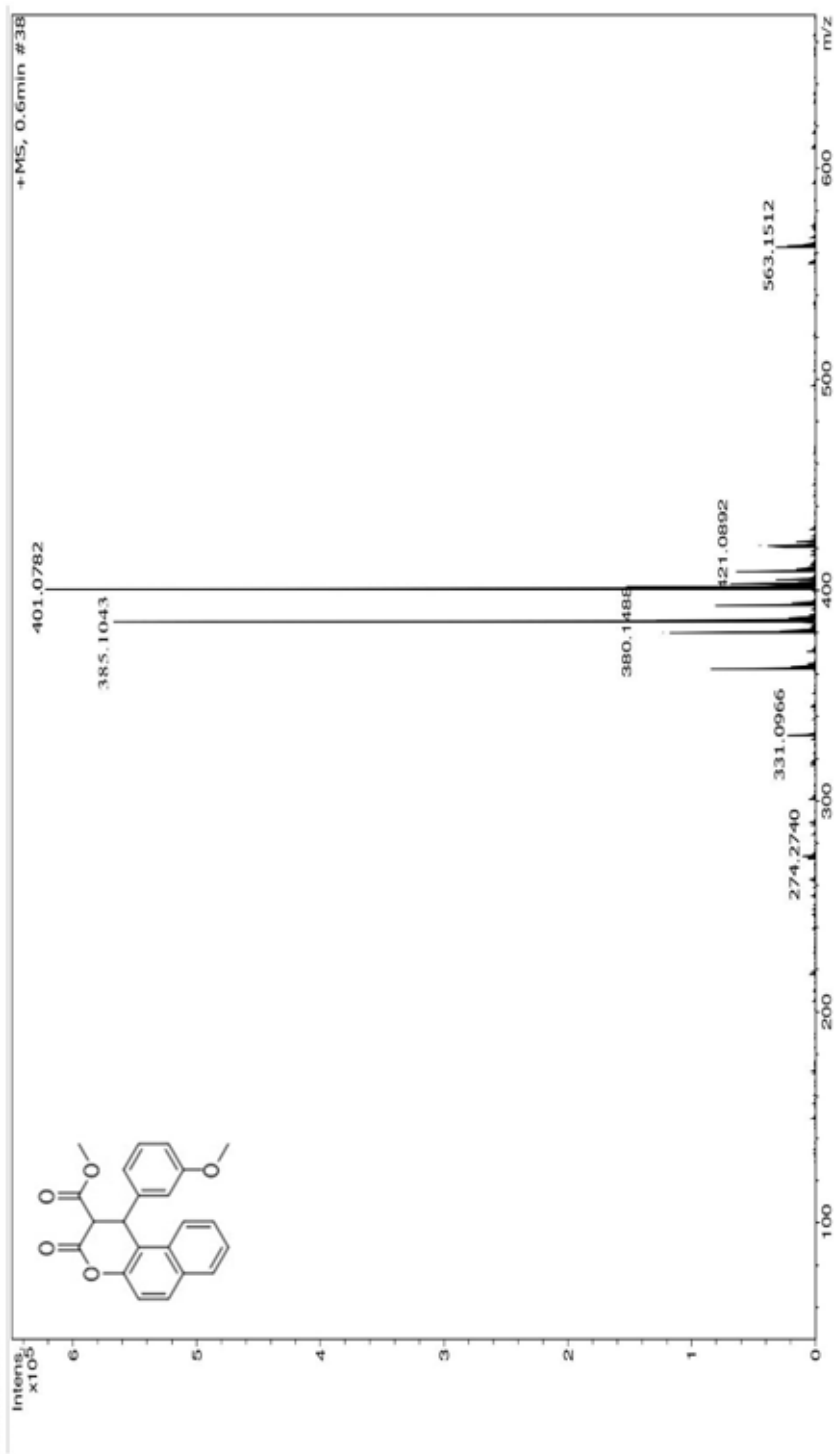


Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 120g

Generic Display Report

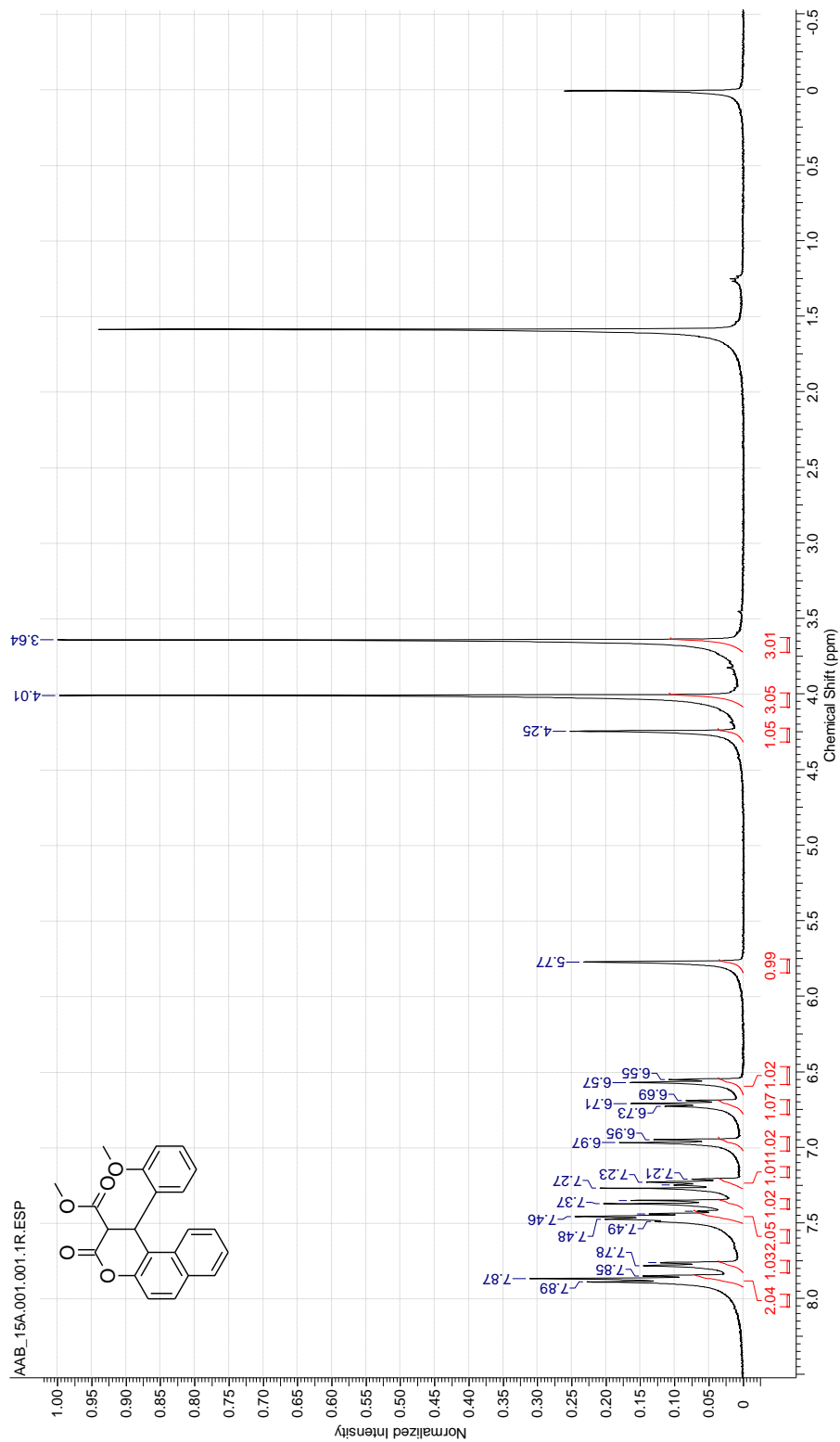
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto- USP

Analysis Info			
Analysis Name	D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_16 A_POS.d	Acquisition Date	5/9/2014 5:02:18 PM
Method	Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m	Operator	BDAL@DE
Sample Name	AAB_16 A_POS	Instrument	microTOF-Q II
Comment			



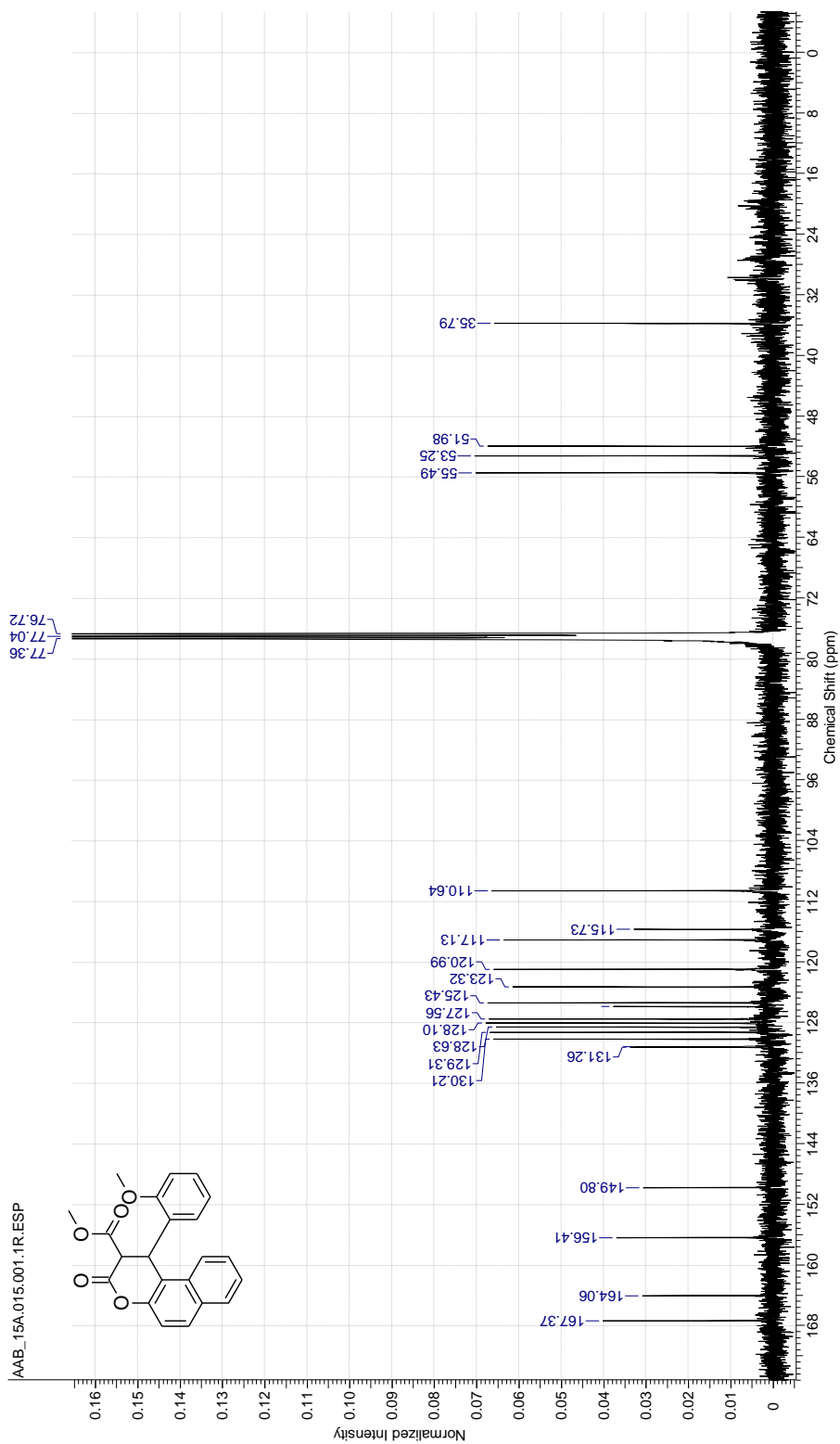
Espectro de RMN-¹H do composto 120h

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDCl3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 23	Date	25 Feb 2014 16:14:08
Date Stamp	25 Feb 2014 16:14:08	File Name	C:\USERS\ALOIS\DESKTOP\RMN\AAB_15A1\PDATA\111R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Points Count	32768
Original Points Count	32768	Owner	nmrsu	Pulse Sequence	zg30
Receiver Gain	362.00	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2460.5913	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	22.300



Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 120h

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD_CDCI3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 49	Date	07 Mar 2014 05:06:24
Date Stamp	07 Mar 2014 05:06:24	File Name	C:\USERS\VALOIS\DESKTOP\RMN\AAB_15A\15\PDAT\A11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zgpg30
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	2048.00	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Sweep Width (Hz)	23980.08
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	23.100



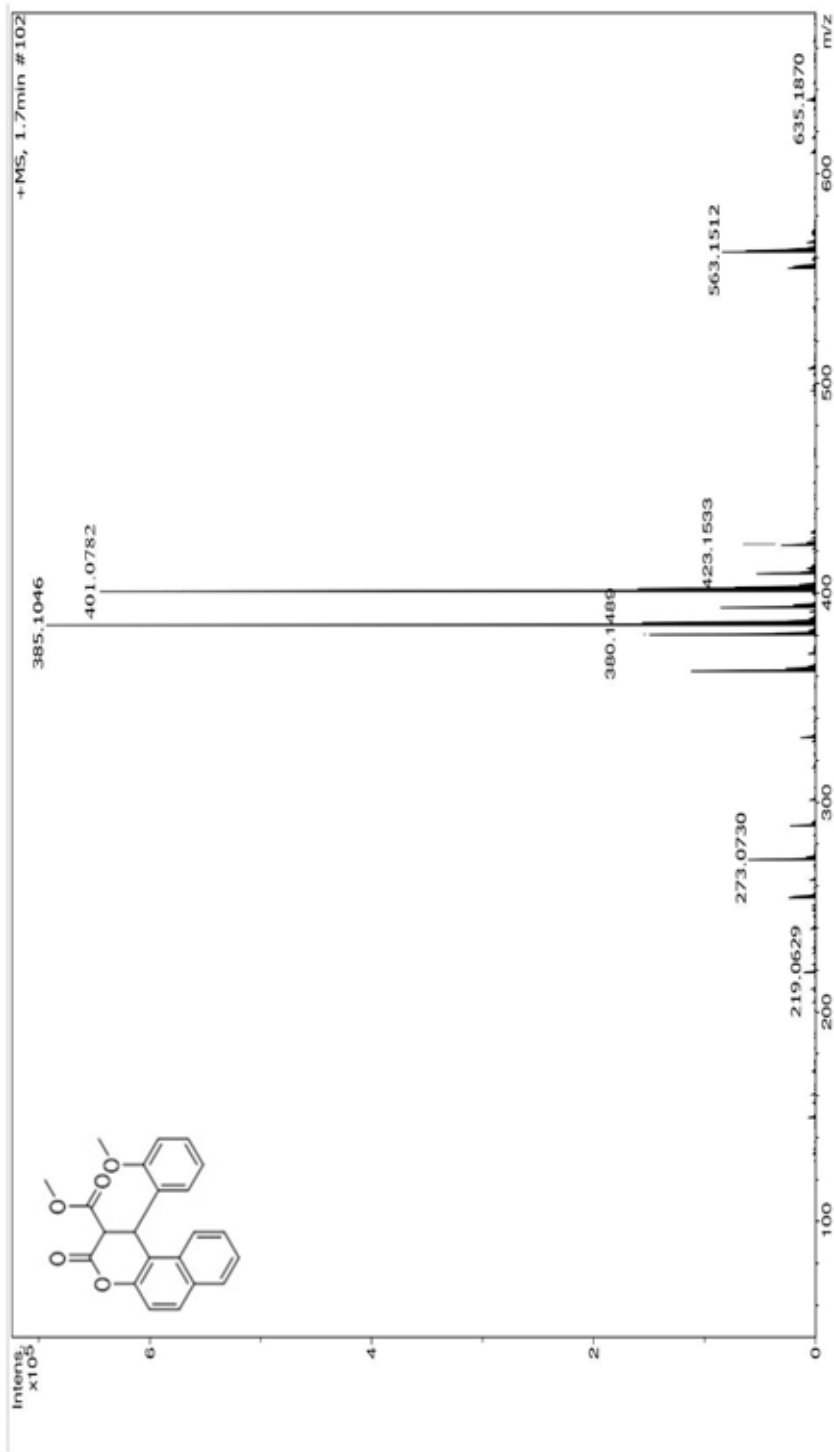
Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 120h

Generic Display Report

Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto-USP

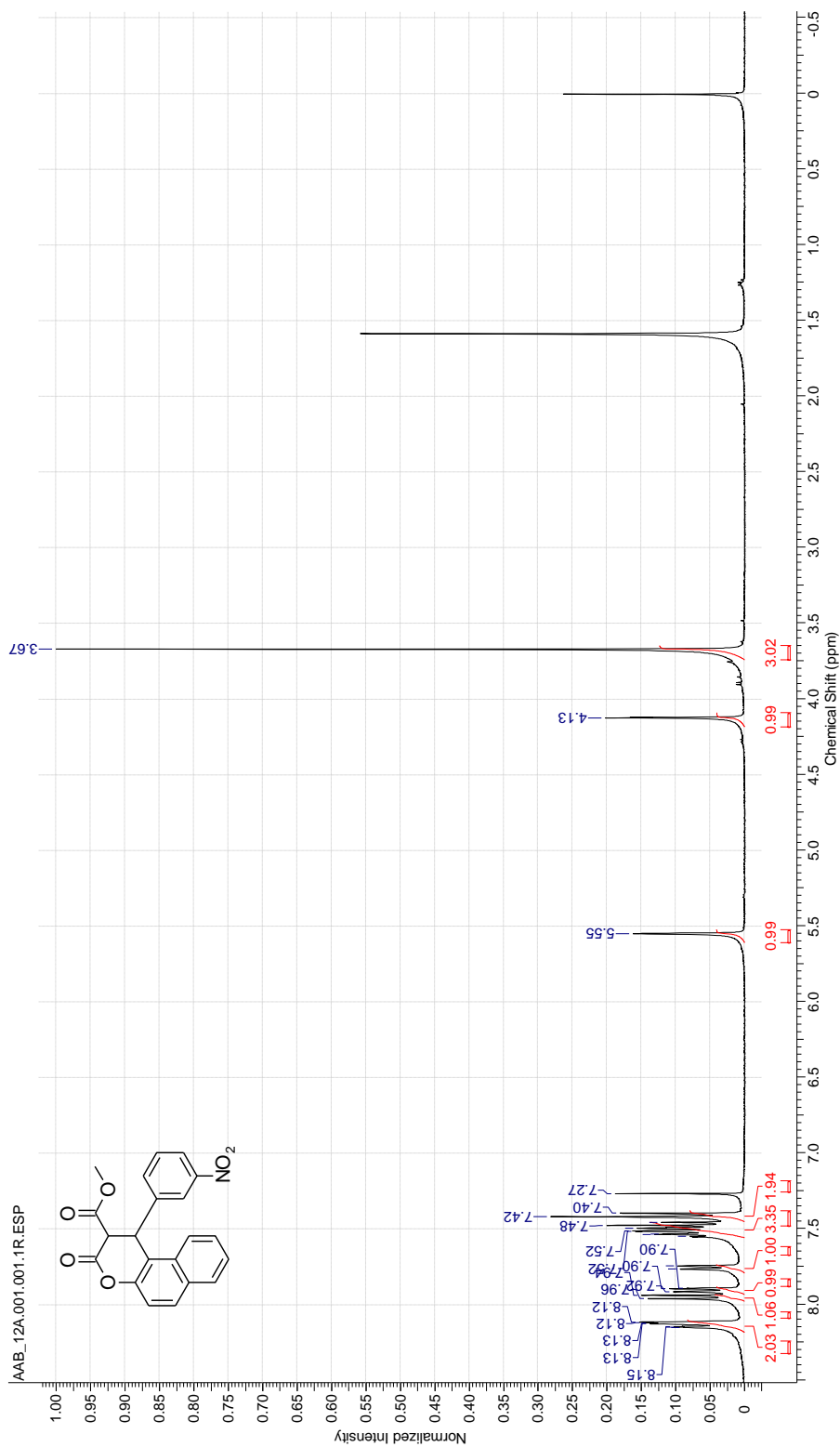
Analysis Info	
Analysis Name	D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_15_A_POS.d
Method	Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m
Sample Name	AAB_15 A_POS
Comment	

Acquisition Date 5/9/2014 4:57:12 PM
Operator BDAL@DE
Instrument microTOF-Q II



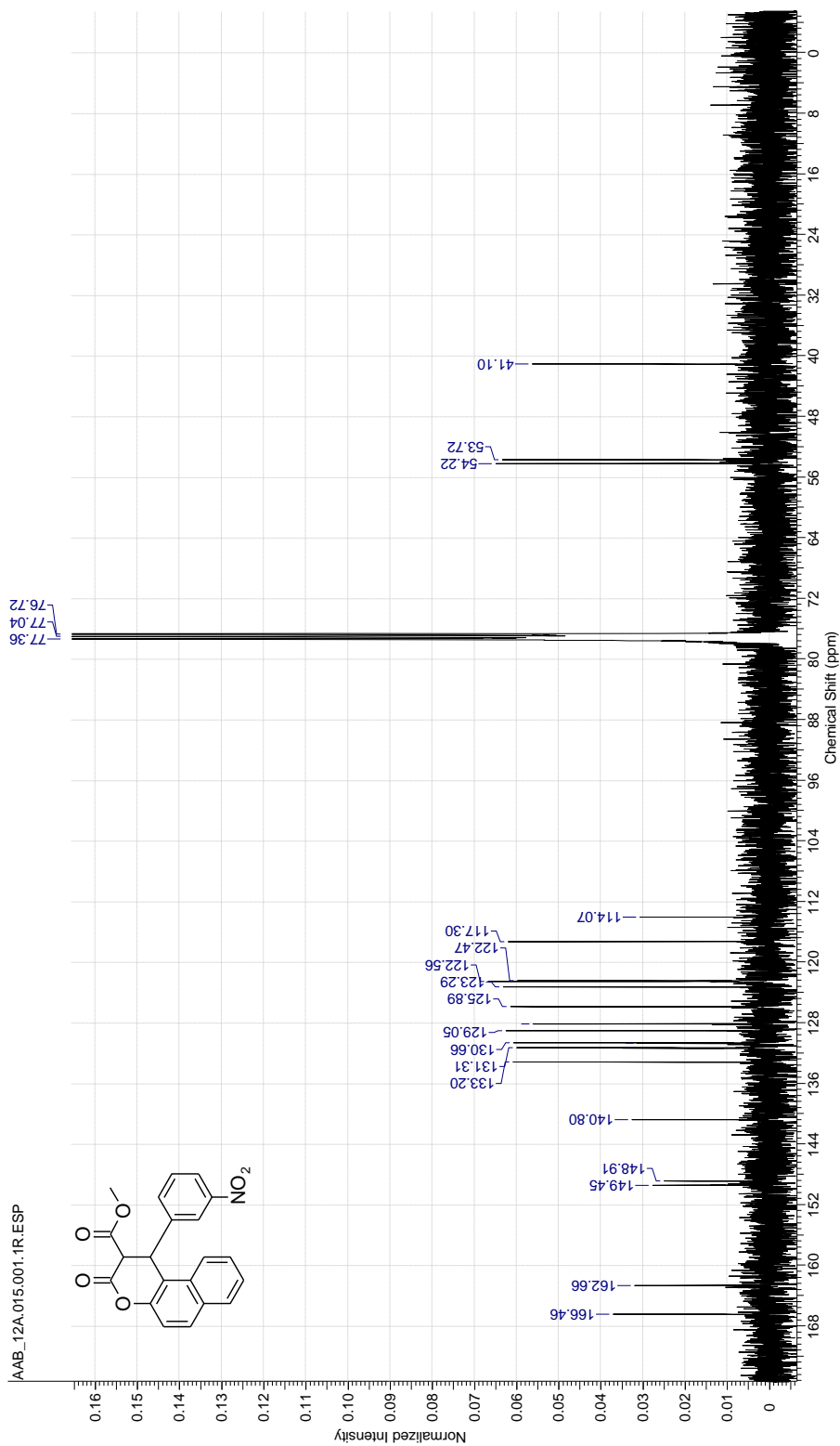
Espectro de RMN-¹H do composto 120i

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON.CDCB (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf.22	Date	25 Feb 2014 13:29:52
Date Stamp	25 Feb 2014 13:29:52		File Name	C:\USERS\VALOIS\DESKTOP\RMN\AAB_12A\1\PDATA\11R	
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	Owner	nmisu	Points Count	32768
Receiver Gain	362.00	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Pulse Sequence	zg30
Spectrum Offset (Hz)	2461.4795	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
				Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	22.500



Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 120i

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD CDCI3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 22	Date	25 Feb 2014 15:27:12
Date Stamp	25 Feb 2014 15:27:12	Nucleus	^{13}C	File Name	C:\USERS\ALOS\DESKTOP\RMNVAAB_12A\15\PDATA\111R
Frequency (MHz)	100.61	Owner	nmsu	Number of Transients	2048
Original Points Count	32768	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Points Count	32768
Receiver Gain	1625.50	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027			Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	22.800

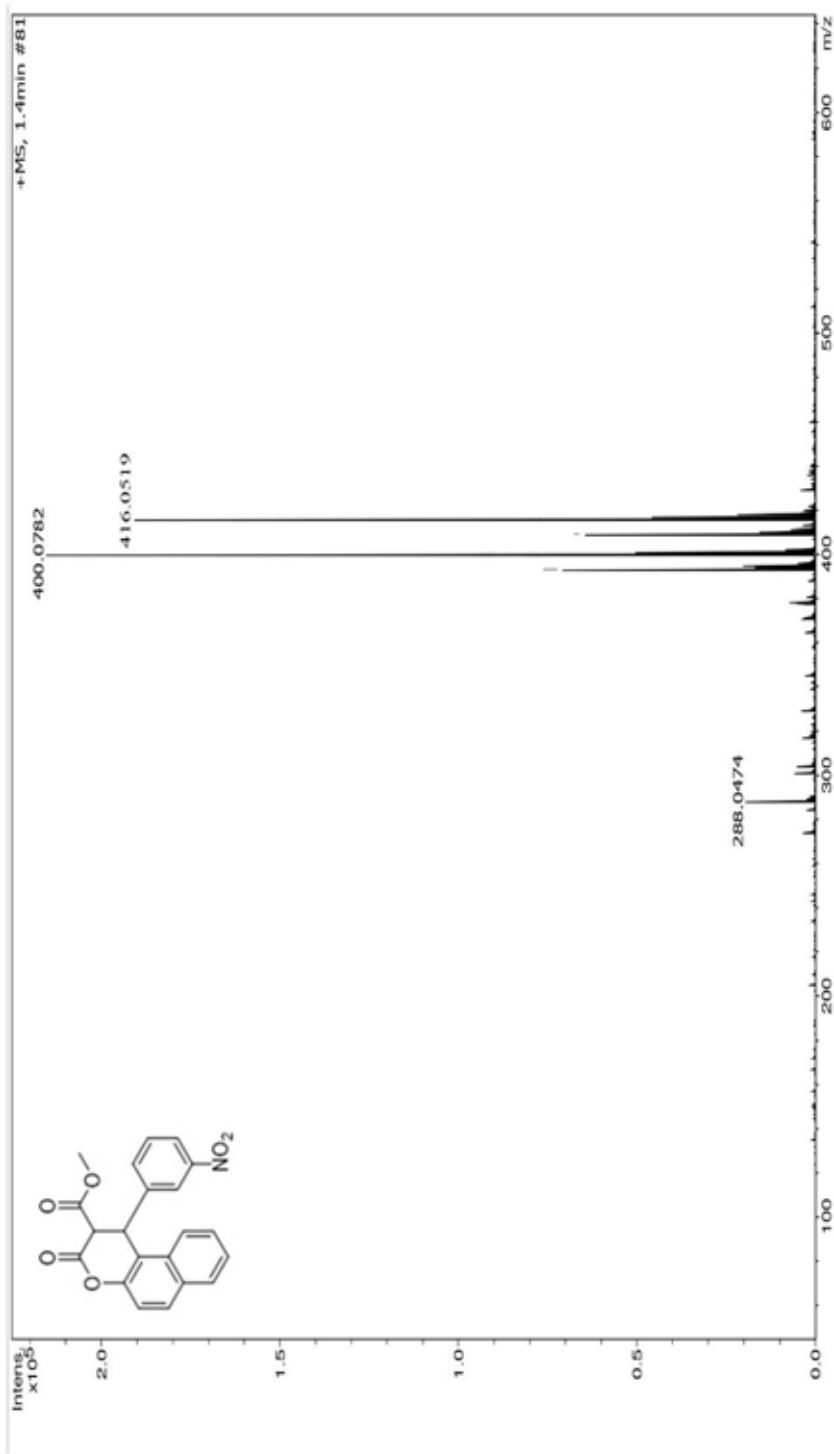


Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 120i

Generic Display Report

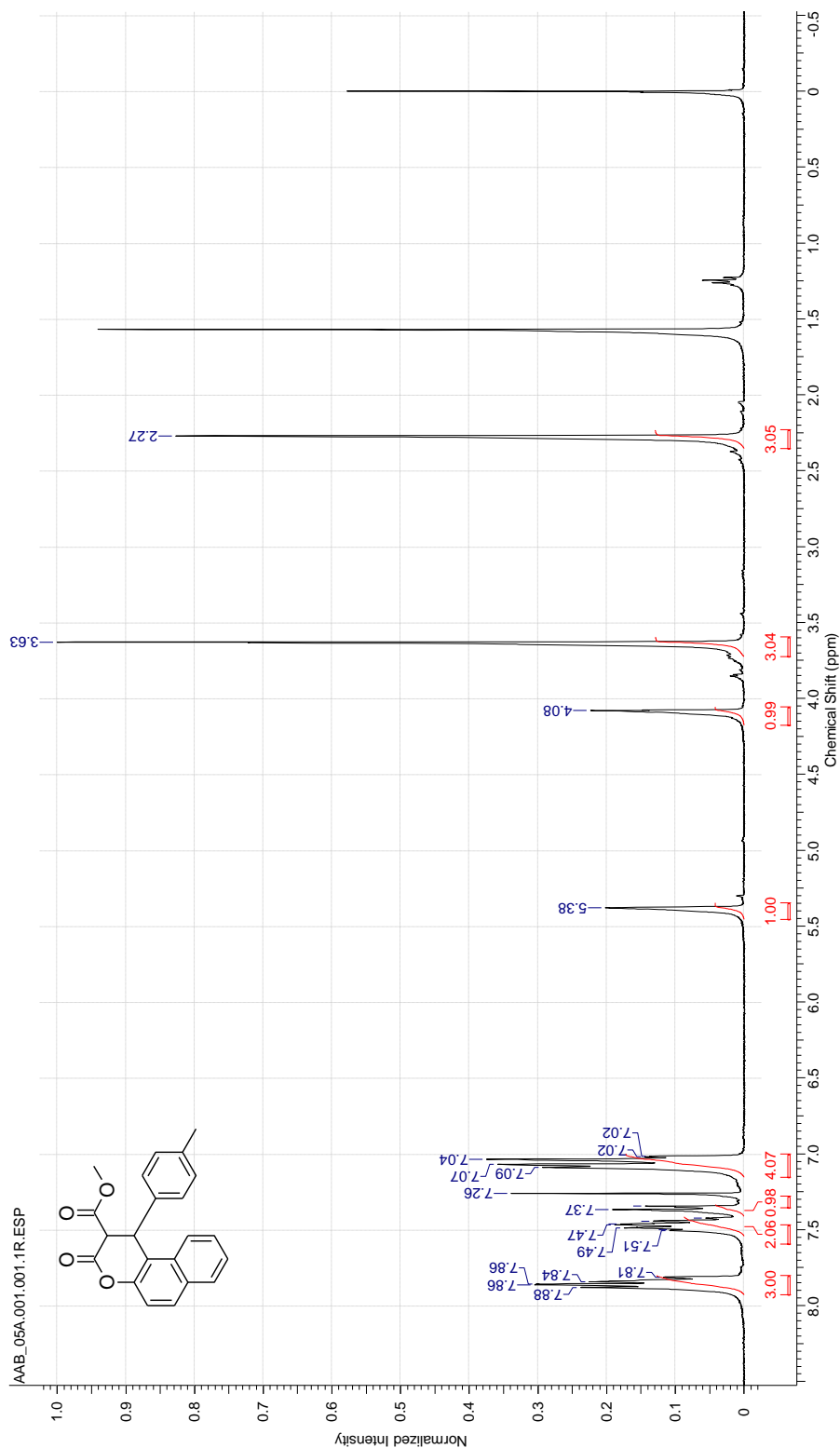
Faculdade de Ciencias Farmaceuticas de Ribeirao Preto- USP

Analysis Info			
Analysis Name	D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_12_A_POS.d	Acquisition Date	5/9/2014 4:45:05 PM
Method	Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m	Operator	BDAL@DE
Sample Name	AAB_12_A_POS	Instrument	microTOF-Q II
Comment			



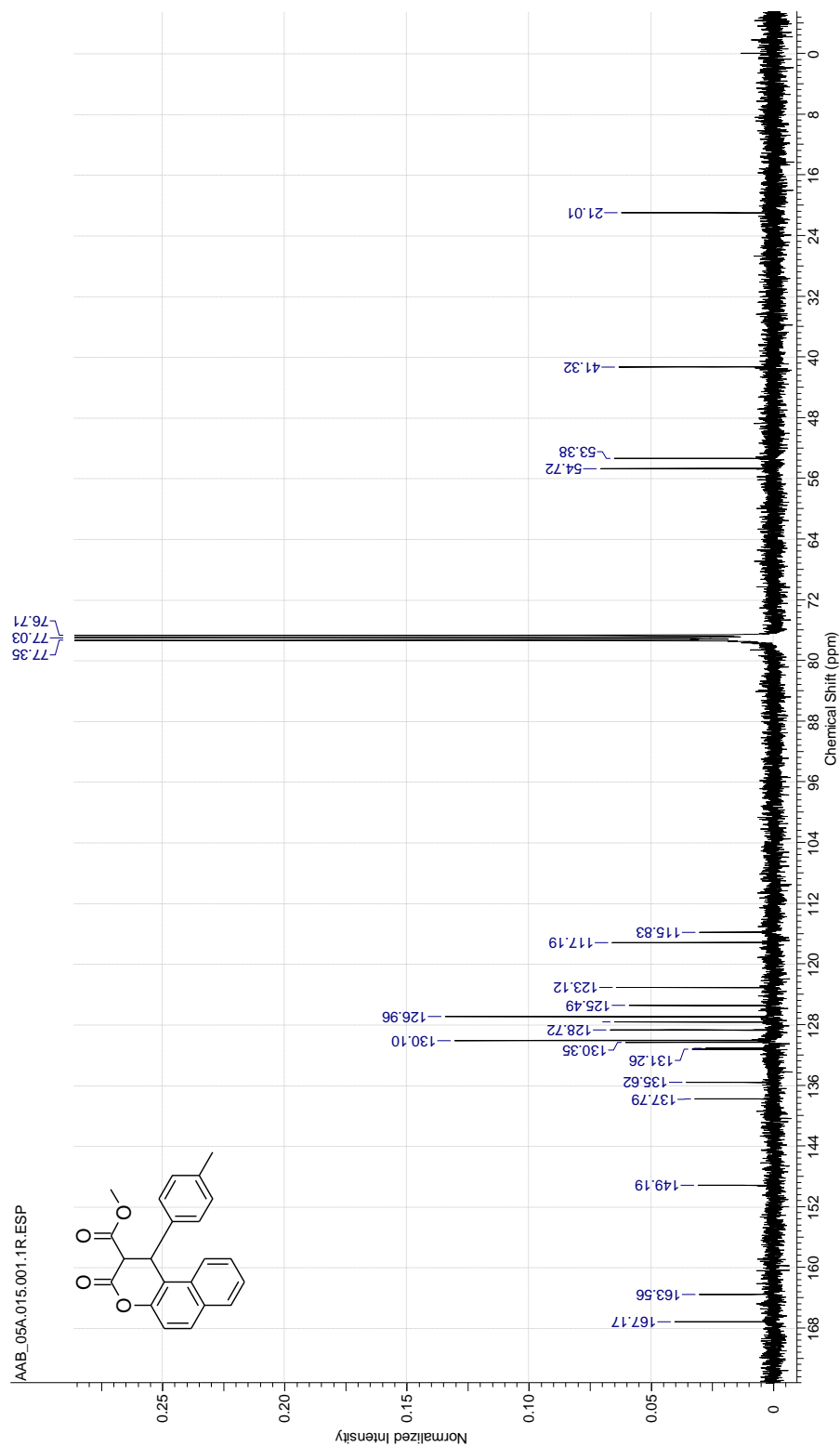
Espectro de RMN-¹H do composto 120j

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDCB (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 52	Date	07 Feb 2014 15:42:24
Date Stamp	07 Feb 2014 15:42:24			File Name	C:\USERS\VALOIS\0\DESKTOP\RMN\AAB_05A\1\PDATA\11R
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	Owner	nmisu	Points Count	32768
Receiver Gain	362.00	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Pulse Sequence	zg30
Spectrum Offset (Hz)	2462.2878	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
				Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	22.700



Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 120j

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD CDC\3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 52	Date	07 Feb 2014 18:39:28
Date Stamp	07 Feb 2014 18:39:28	File Name	C:\USERS\VALO\JO\DESKTOP\RMN\AAB_05A\15\PPDATA\111R	Origin	spect
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zpgq30
Original Points Count	32768	Owner	nmsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	1625.50	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Sweep Width (Hz)	23980.08
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	23.700

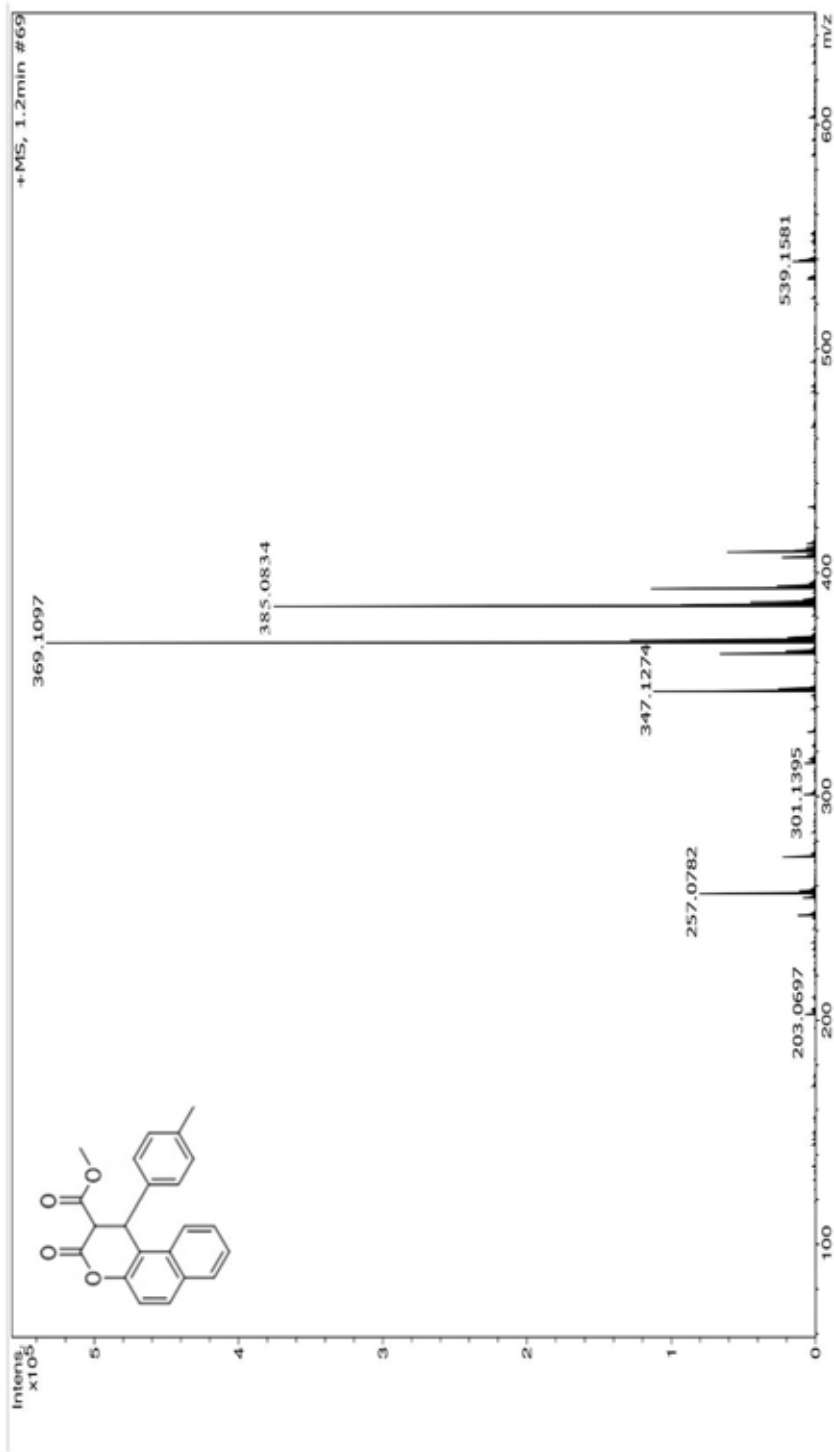


Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 120j

Generic Display Report

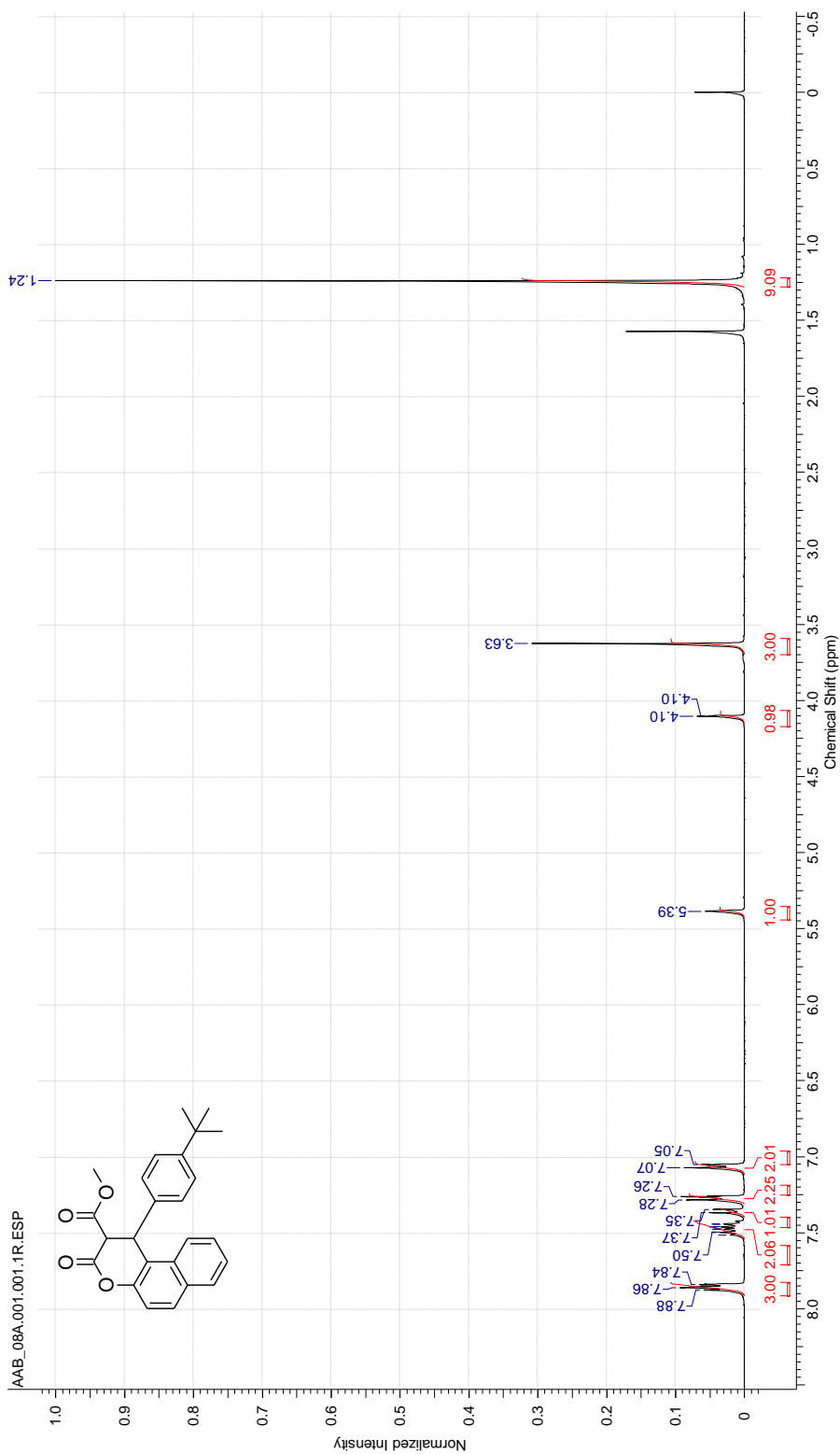
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto- USP

Analysis Info			
Analysis Name	D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_05_A_POS.d	Acquisition Date	5/9/2014 4:09:19 PM
Method	Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m	Operator	BDAL@DE
Sample Name	AAB_05_A_POS	Instrument	microTOF-Q II
Comment			



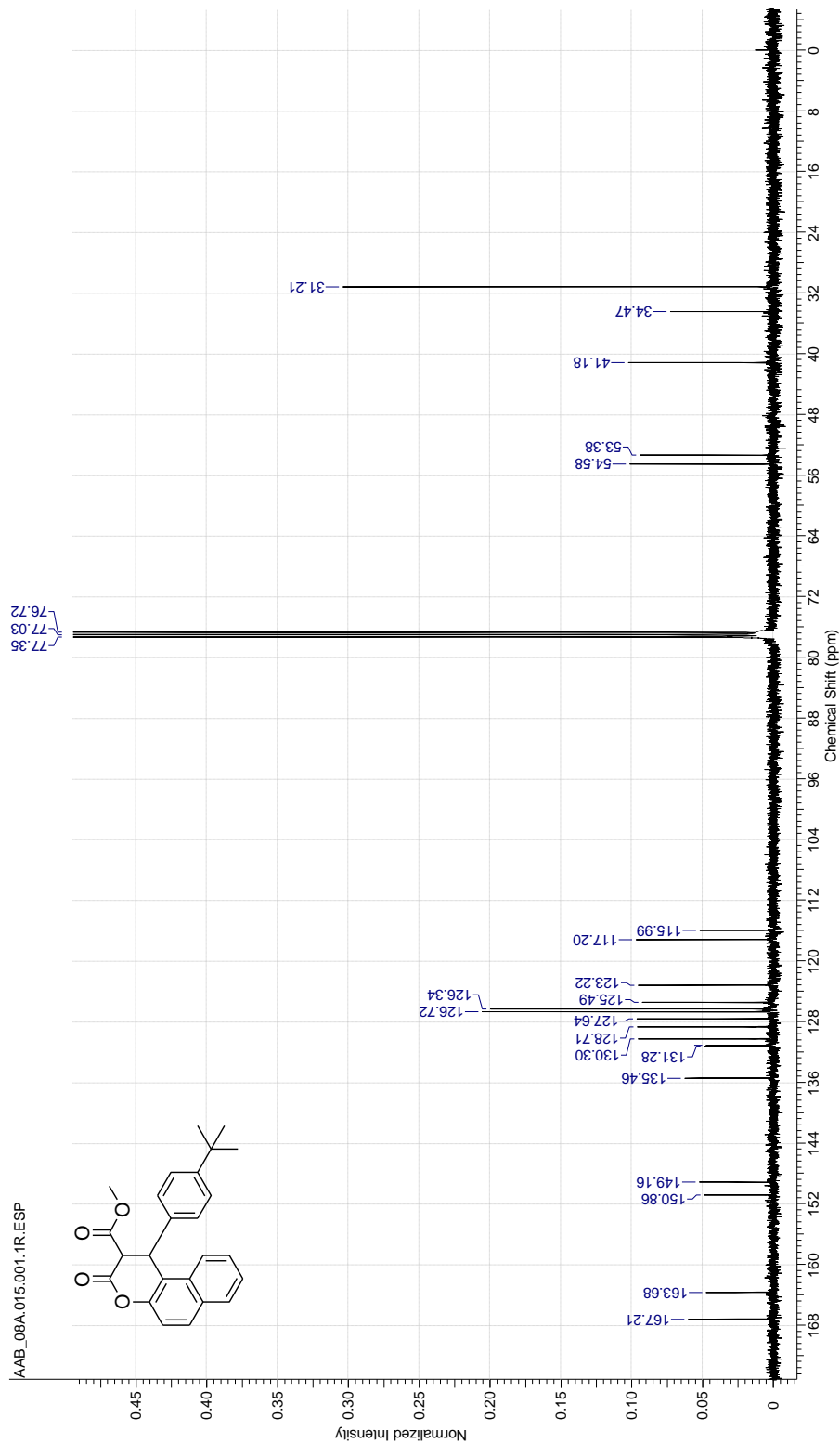
Espectro de RMN-¹H do composto 120k

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDCl3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 55	Date	08 Feb 2014 03:02:56
Date Stamp	08 Feb 2014 03:02:56	File Name	C:\USERS\ALOIS\DESKTOP\RMN\AAB_08A1\PDATA\111R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Points Count	32768
Original Points Count	32768	Owner	nmtsu	Pulse Sequence	zg30
Receiver Gain	228.10	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2461.1040	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	23.000



Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 120k

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD CDCI3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 55	Date	08 Feb 2014 06:00:00
Date Stamp	08 Feb 2014 06:00:00	File Name	C:\USERS\ALOSI\DESKTOP\RMN\AAB_08A15\PDATA\111R	Origin	spect
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zpgg30
Original Points Count	32768	Owner	nmsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	1625.50	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Spectrum Type	STANDARD
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Sweep Width (Hz)	23980.08	Temperature (degree C)	23.400



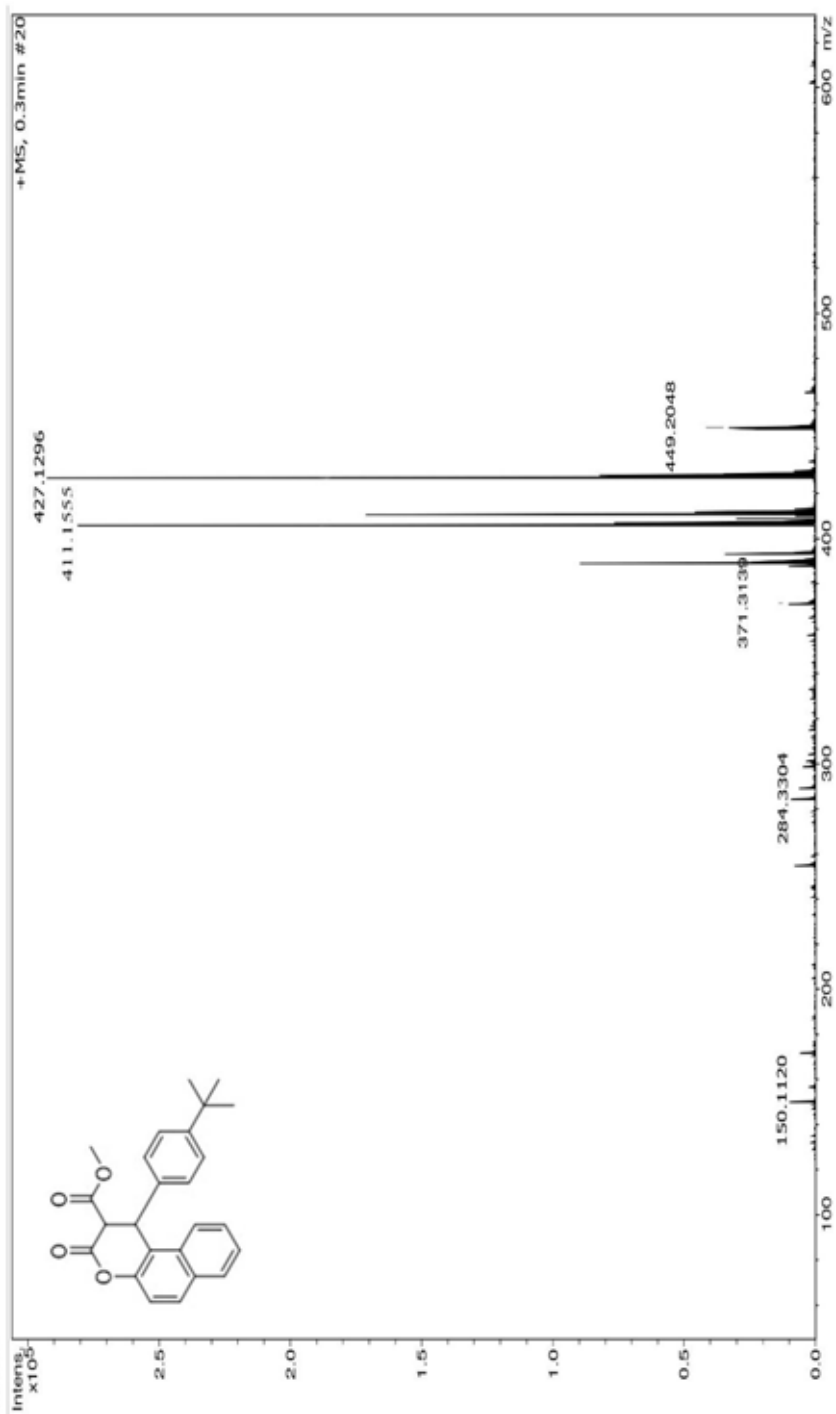
Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 120k

Generic Display Report

Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto- USP

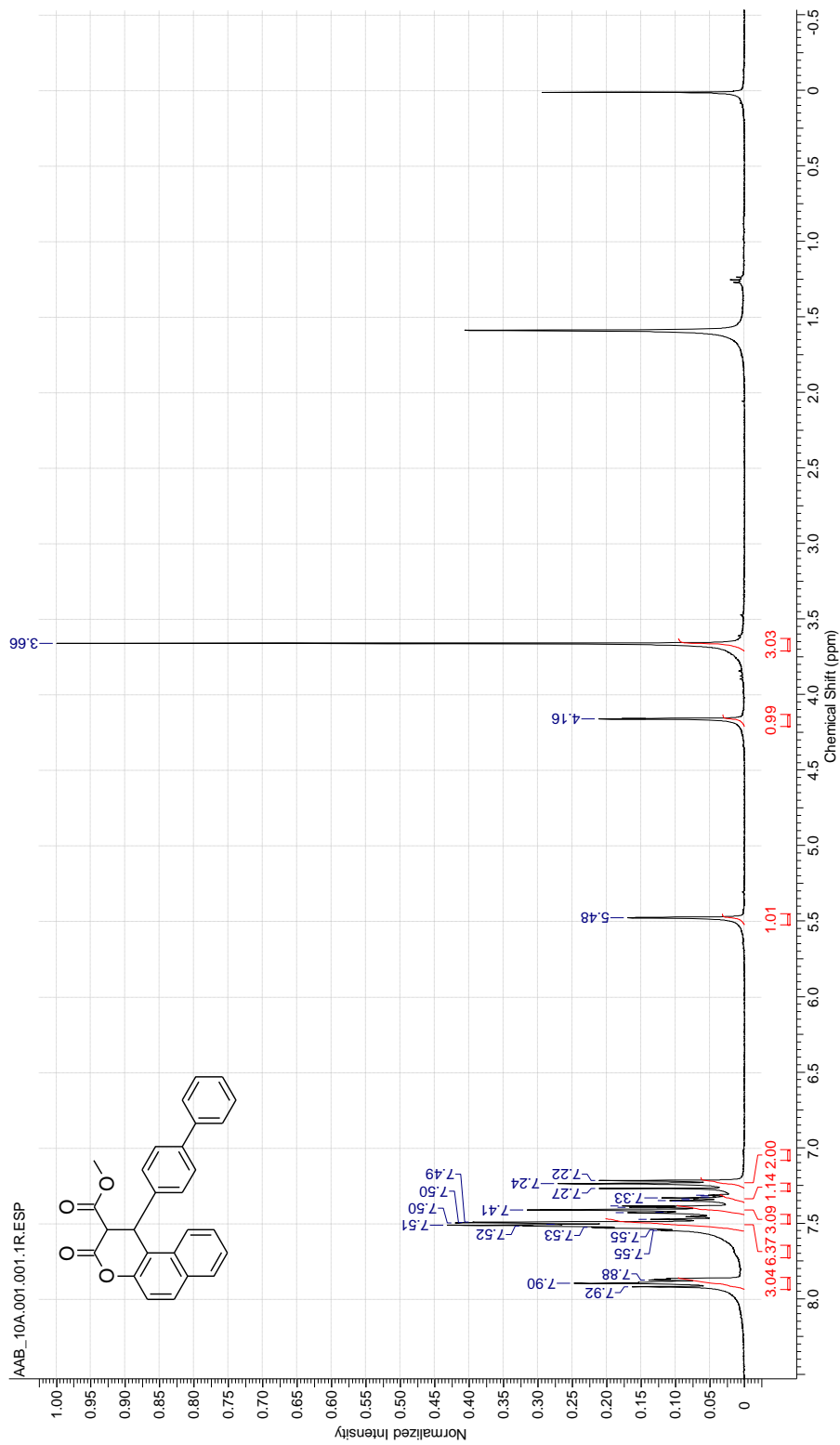
Analysis Info	Acquisition Date
Analysis Name	5/9/2014 4:20:50 PM
Method	BDAL@DE
Sample Name	microTOF-Q II
Comment	

D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_08 A_POS.d
Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m
AAB_08 A_POS



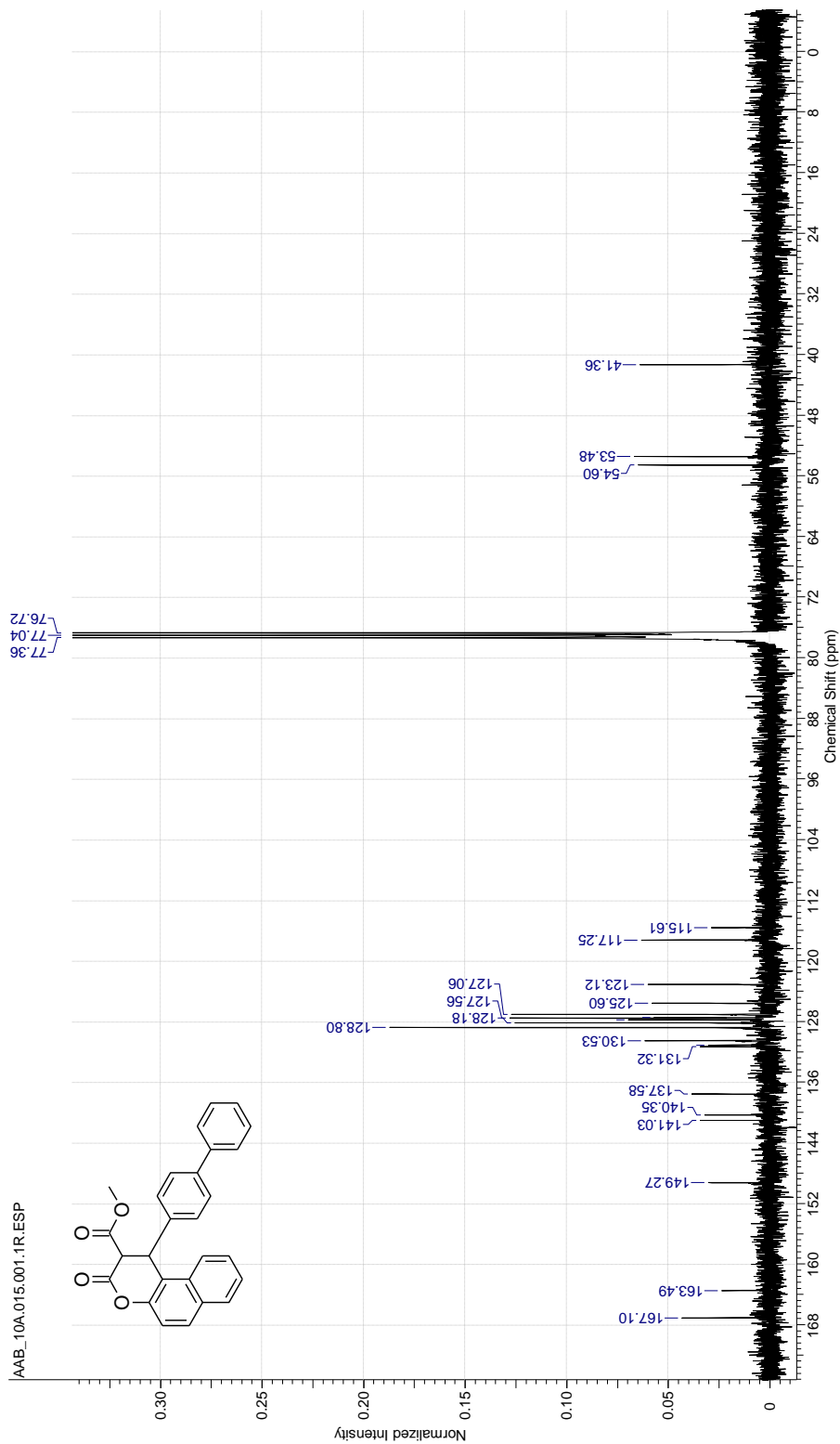
Espectro de RMN-¹H do composto 120I

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\cst121	Date	25 Feb 2014 10:47:44
Date Stamp	25 Feb 2014 10:47:44	Nucleus	¹ H	File Name	C:\USERS\ALDIS\DESKTOP\RMN\AAB_10A1\1\DATA\11R
Frequency (MHz)	400.13	Owner	nmrsu	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Points Count	32768
Receiver Gain	322.50	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2459.5791			Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	22.300



Espectro de RMN-¹³C {¹H} do composto 1201

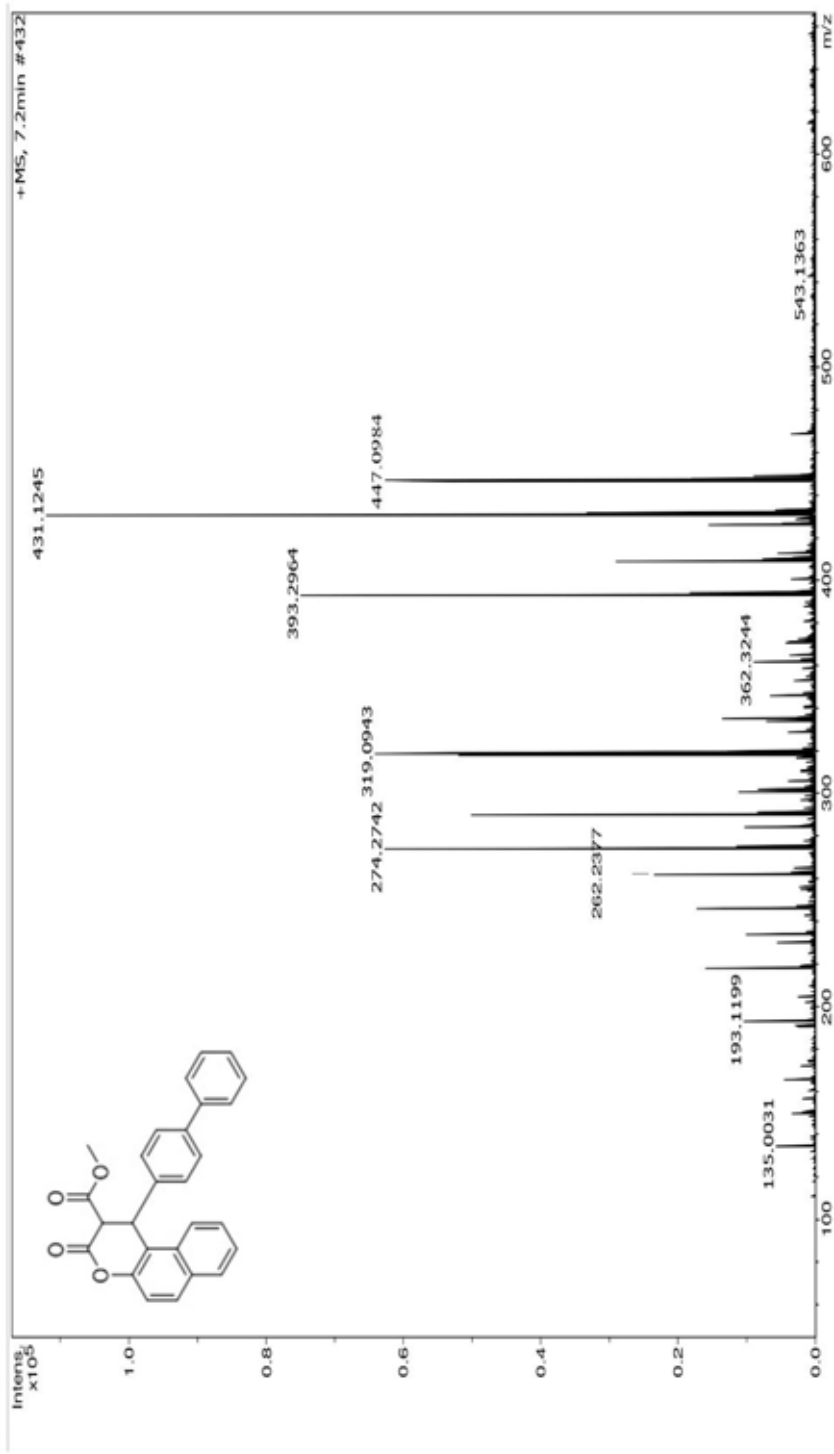
Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD.CDC\3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\lcsf 21	Date	25 Feb 2014 12:45:04
Date Stamp	25 Feb 2014 12:45:04			File Name	C:\USERS\VALO\DESKTOP\RMN\AAB_10A15\PPDATA\11R
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	2048
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Points Count	32768
Receiver Gain	2048.00	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	23.100



Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 1201

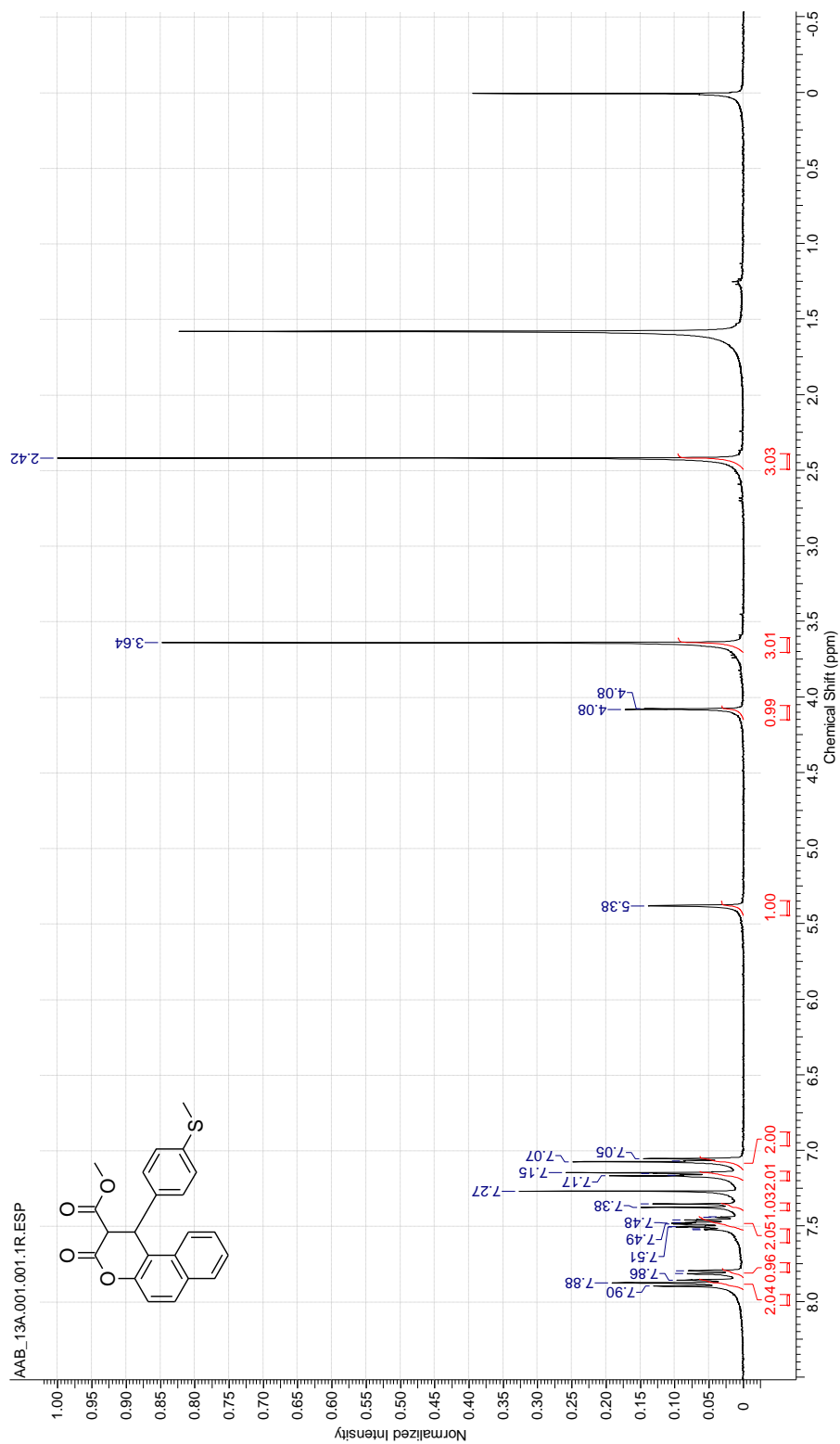
Generic Display Report

Analysis Info
Analysis Name D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_10 A_POS.d
Method Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m
Sample Name AAB_10 A_POS
Comment
Faculdade de Ciencias Farmaceuticas de Ribeirao Preto- USP
Acquisition Date 5/9/2014 4:32:18 PM
Operator BDAL@DE
Instrument microTOF-Q II



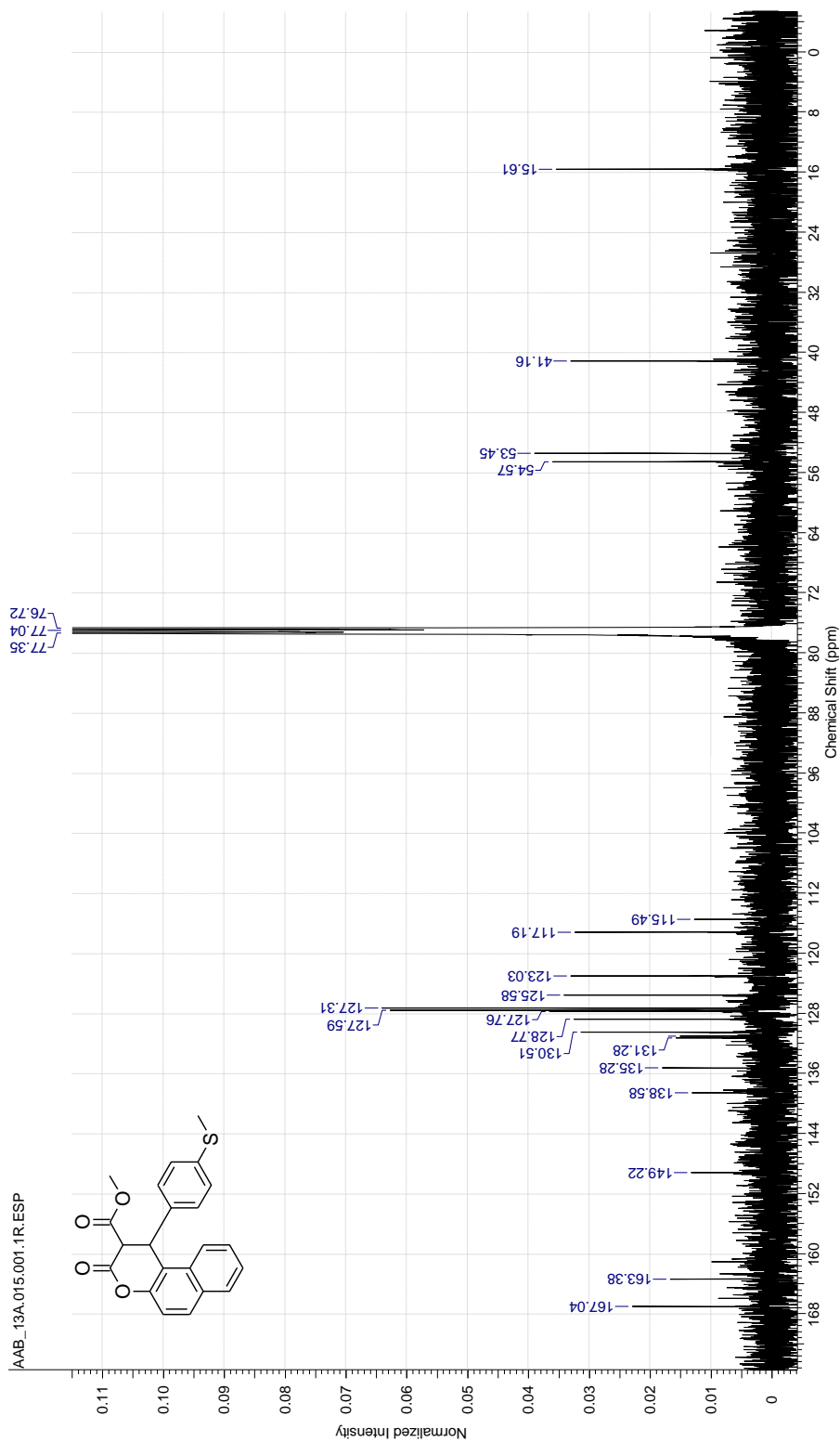
Espectro de RMN-¹H do composto 120m

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDCl3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 31	Date	26 Feb 2014 15:16:32
Date Stamp	26 Feb 2014 15:16:32	File Name	C:\USERS\ALOIS\DESKTOP\RMN\AAB_13A1\DATA\111R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Pulse Sequence	zg30
Original Points Count	32768	Owner	nmrsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	362.00	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Sweep Width (Hz)	8277.89
Spectrum Offset (Hz)	2461.3154	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	22.400



Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 120m

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C:\3CPD CDC\3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 31	Date	26 Feb 2014 15:50:40
Date Stamp	26 Feb 2014 15:50:40	File Name	C:\USERS\ALOISIO\DESKTOP\RMN\AAB_13A\15\PDATA\111R	Origin	spect
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Pulse Sequence	zgpg30
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	2048.00	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Sweep Width (Hz)	23980.08
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	23.000

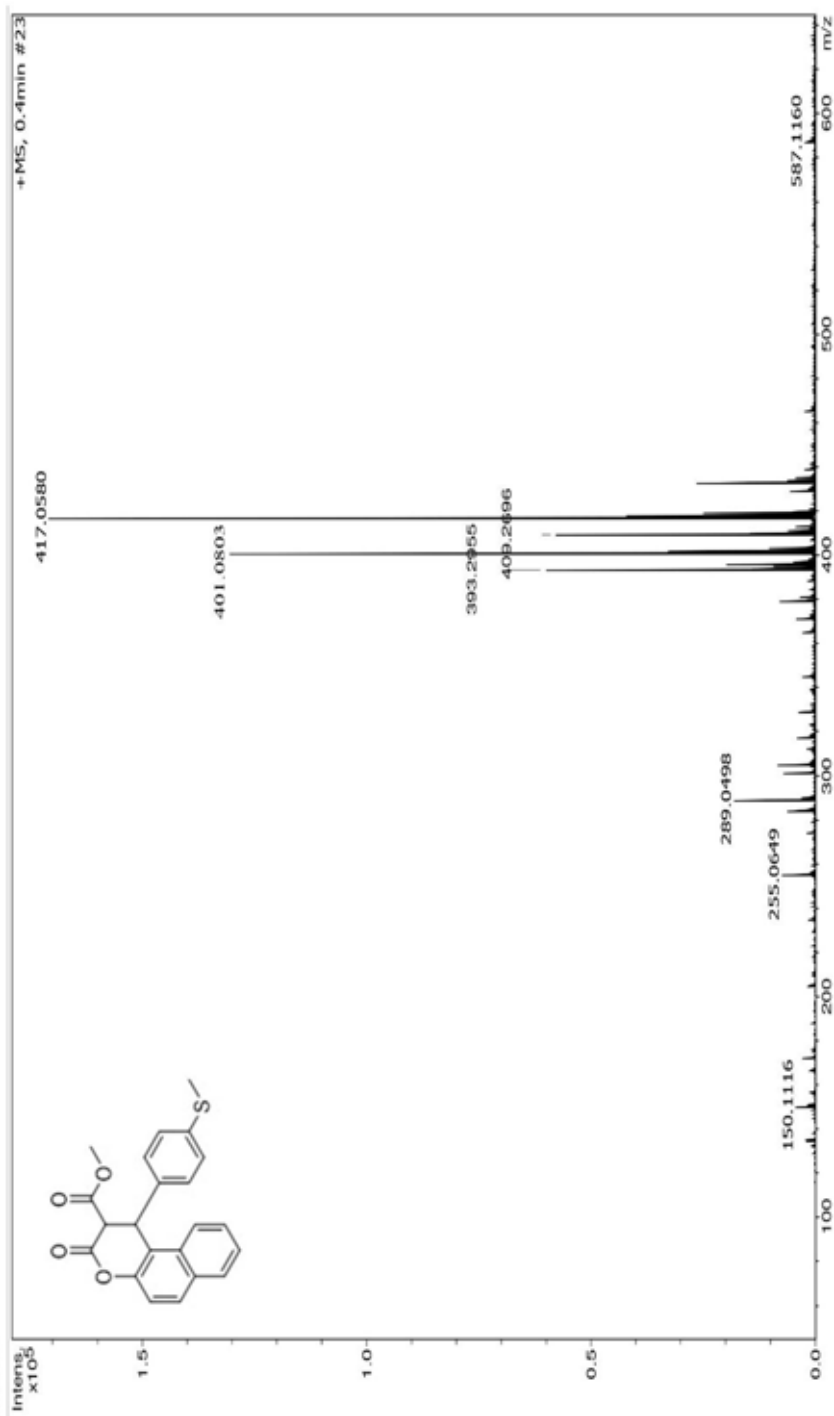


Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 120m

Generic Display Report

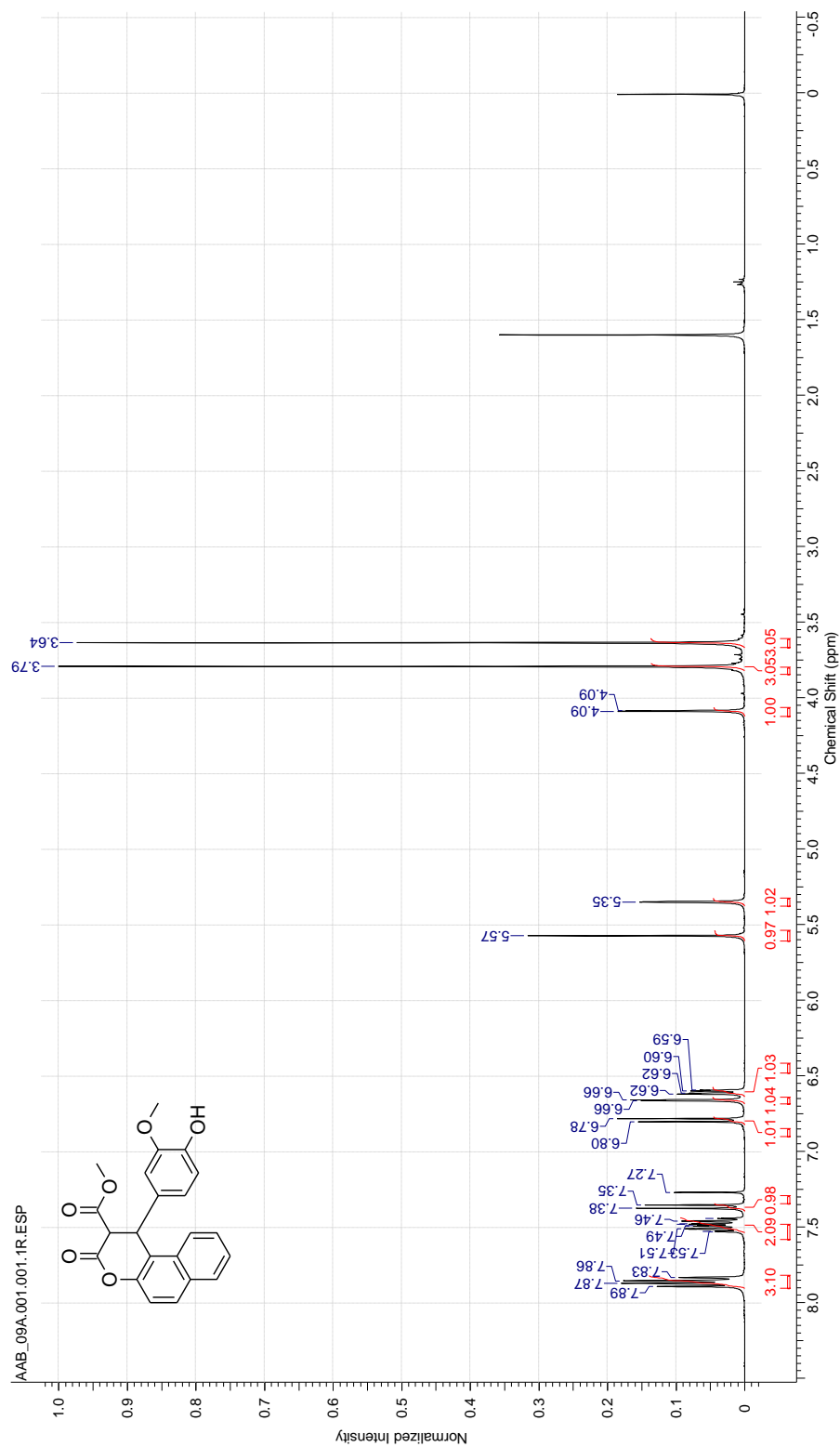
Analysis Info
Analysis Name D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_13_A_POS.d
Method Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m
Sample Name AAB_13_A_POS
Comment

Faculdade de Ciencias Farmaceuticas de Ribeirao Preto-USP
Acquisition Date 5/9/2014 4:50:05 PM
Operator BDAL@DE
Instrument microTOF-Q II



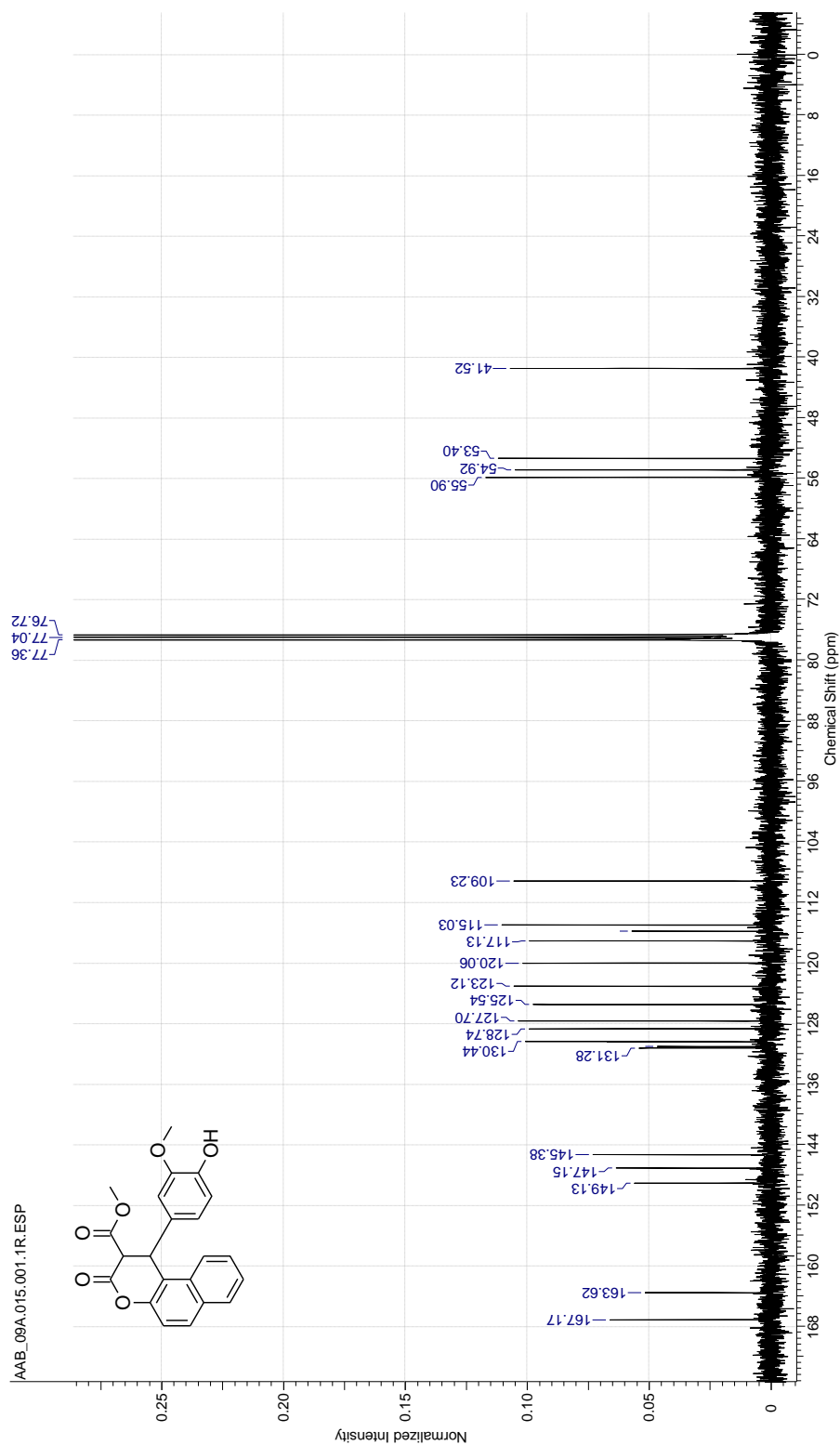
Espectro de RMN-¹H do composto 120n

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDCI3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\csf 19	Date	20 Dec 2013 08:08:00
Date Stamp	20 Dec 2013 08:08:00	File Name	C:\USERS\ALOI(S)\DESKTOP\RMN\AAB_09A1\PDATA1\11R	Origin	spect
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Pulse Sequence	zg30
Original Points Count	32768	Owner	nmitsu	Solvent	CHLOROFORM-d
Receiver Gain	256.00	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Sweep Width (Hz)	8277.89
Spectrum Offset (Hz)	2461.0437	Spectrum Type	STANDARD	Temperature (degree C)	22.500



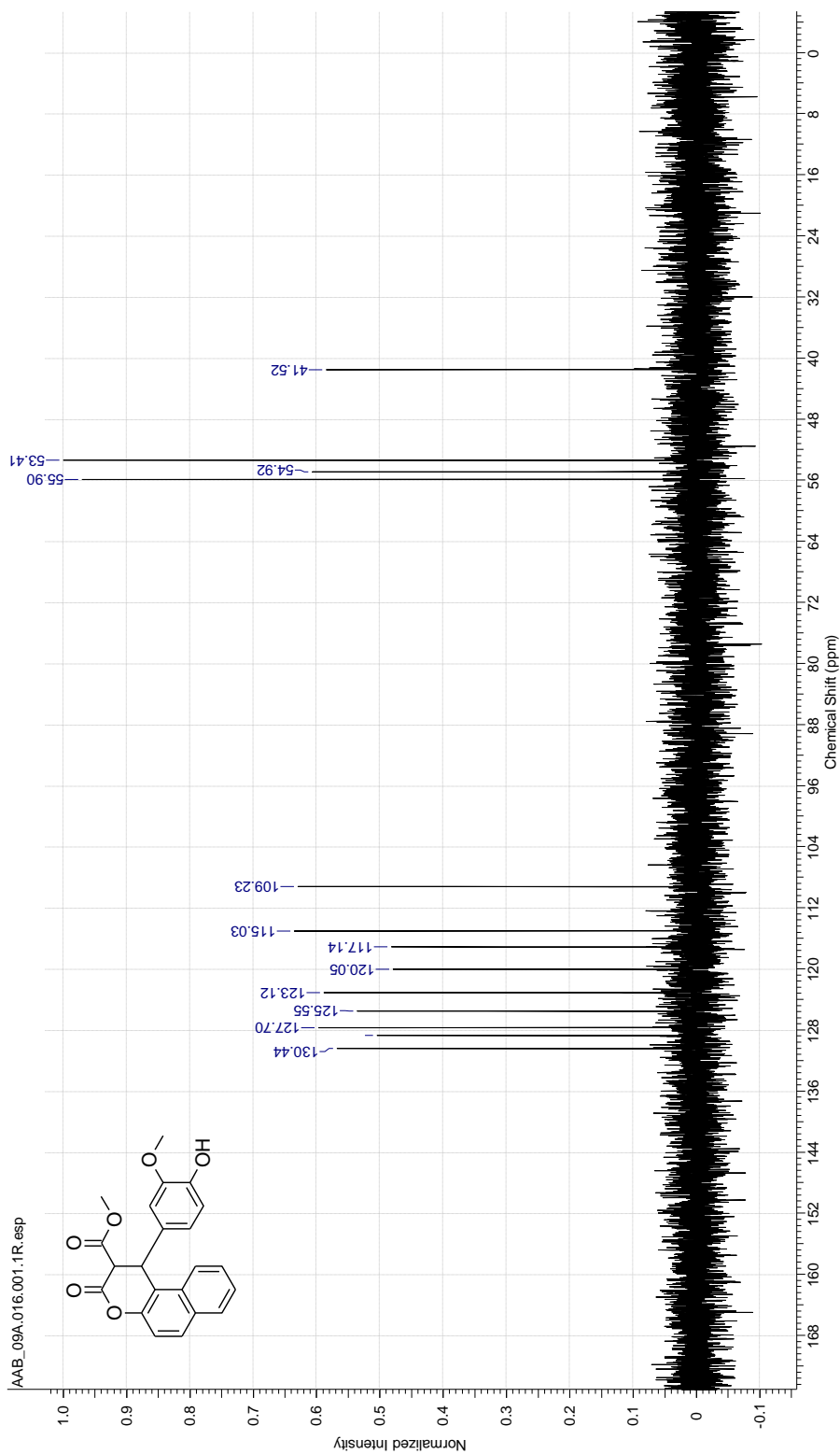
Espectro de RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 120n

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C13CPD CDCI3 (C:\Bruker\TOPSPIN)\lcsf 19	Date	20 Dec 2013 09:07:44
Date Stamp	20 Dec 2013 09:07:44				
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Origin	spec
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Pulse Sequence	zpgg30
Receiver Gain	2298.80	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	23.000



Espectro de RMN-¹³C (DEPT-135) do composto 120n

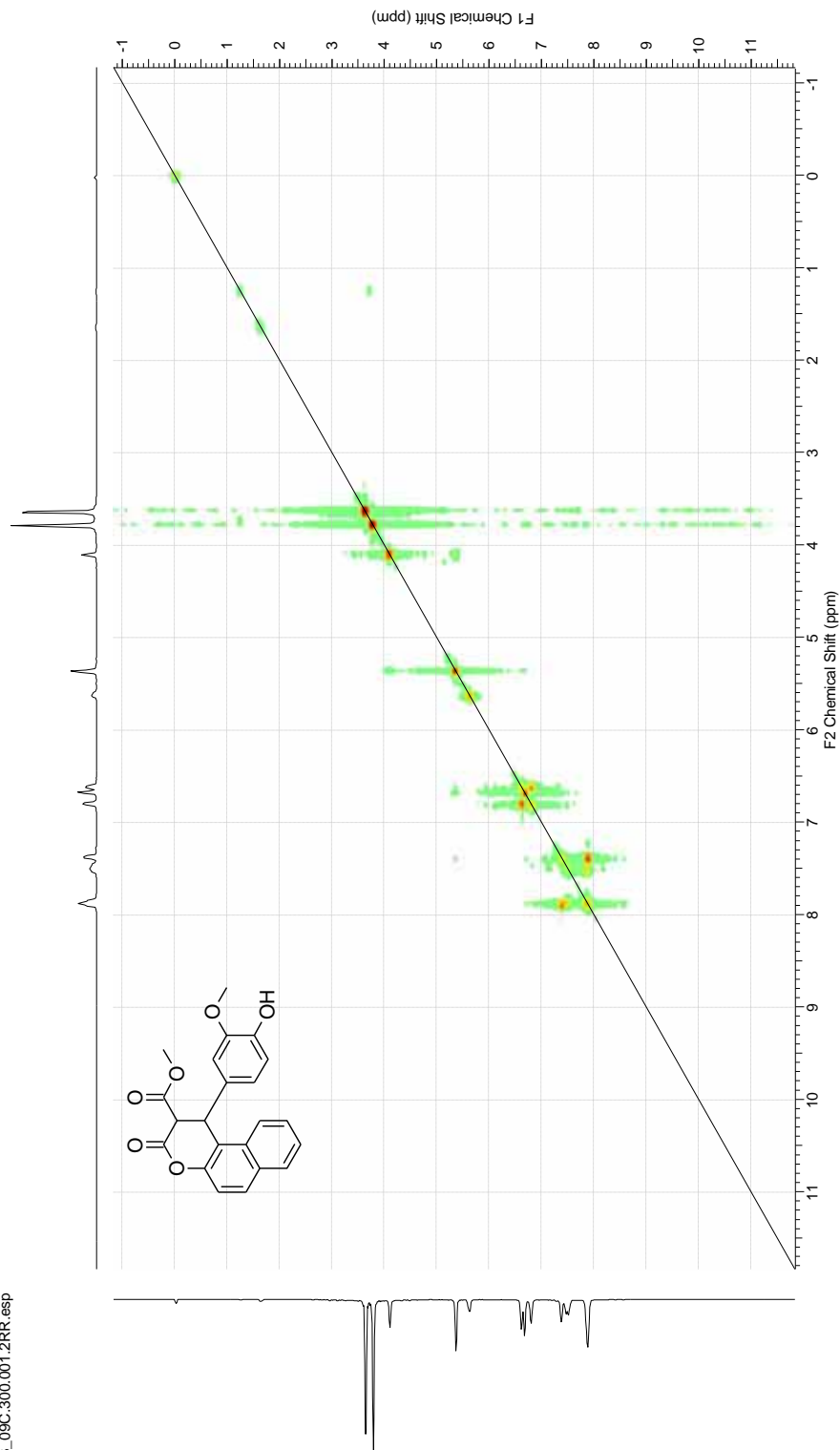
Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C13DEPT135 CDCl3 (C:\Bruker\TOPSPIN) kcsf 19	Date	20 Dec 2013 09:22:40
Date Stamp	20 Dec 2013 09:22:40				
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	¹³ C	File Name	C:\USERS\ALOS\DESKTOP\RMN\AAB_09A\16\PDATA\11R
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Number of Transients	256
Receiver Gain	2298.80	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Points Count	32768
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	DEPT135	Solvent	CHLOROFORM-d
				Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	22.800
				Pulse Sequence	dept135
				Origin	spect



Espectro de RMN ^1H , ^1H -COSY do composto 120n

Acquisition Time (sec)	(0.1573, 0.0492)	Comment	5 mm QNP 1H/15N/1H Z-GRD Z5526/0002	Date	28 Mar 2014 14:06:28
File Name	C:\USERS\ALOSI\DESKTOP\RMN\AAB_09C\300\PDAT\12RR	Origin	spec	Nucleus	(1H, 1H)
Number of Transients	6	Pulse Sequence	cosyqpdf	Owner	root
Points Count	(1024, 1024)	Temperature (degree C)	22.800	Spectrum Type	COSY
Sweep Width (Hz)	(6504.06, 6504.06)	Title			

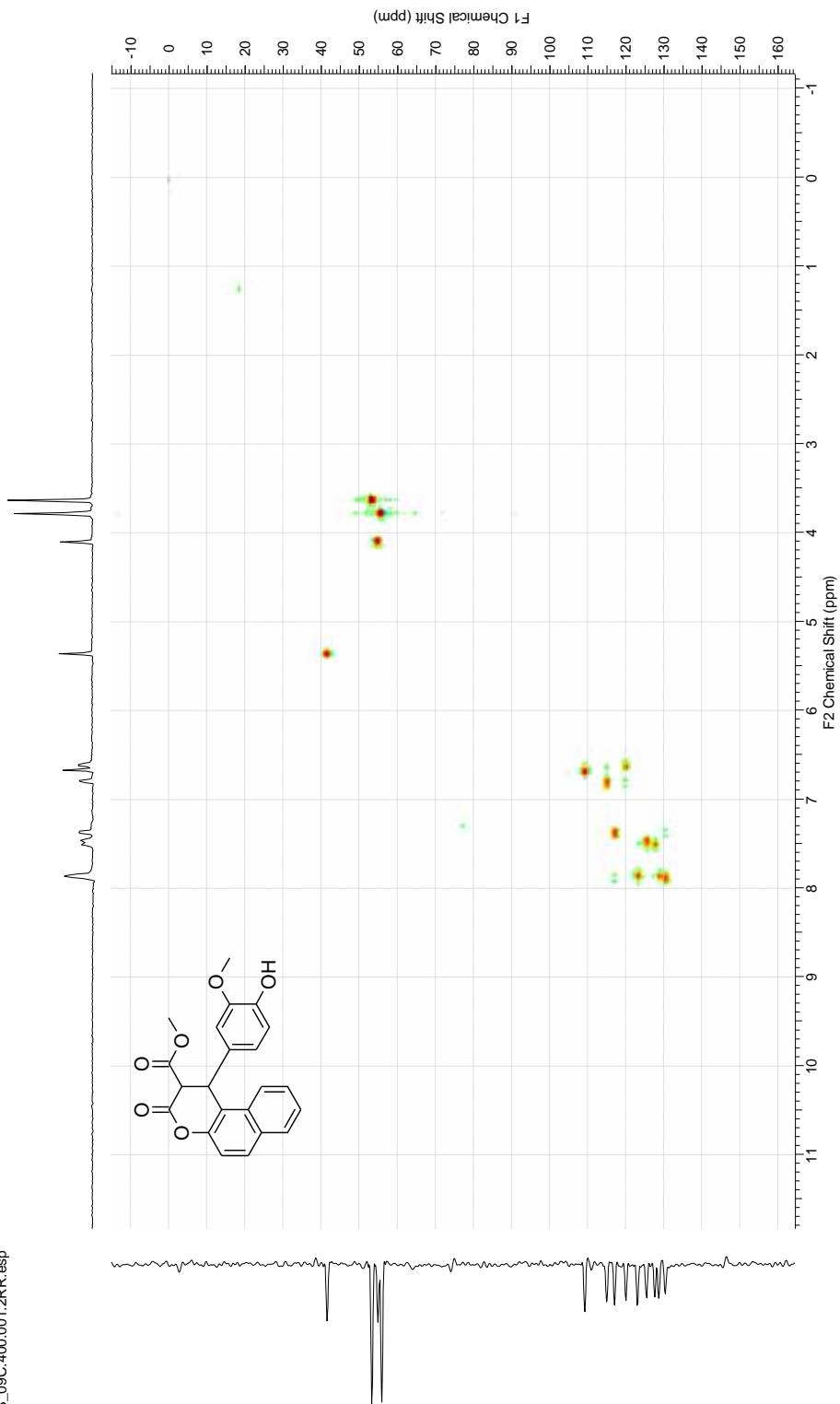
AAB_09C.300.001.2RR.esp



Espectro de RMN ^1H , ^{13}C -HSQC do composto 120n

Acquisition Time (sec)	(0.3146, 0.0141)	Comment	5 mm QNP 1H/13C ZGRD Z5526/0002	Date	28 Mar 2014 15:03:48
File Name	C:\USERS\ALOSI\DESKTOP\RMN\AAB_09C\400\PDAT\1\2RR			Frequency (MHz)	(600.13, 125.77)
Nucleus	(1H, 13C)	Number of Transients	8	Original Points Count	(2048, 320)
Owner	root	Points Count	(1024, 1024)	Solvent	CDCl3
Spectrum Type	HSQC	Sweep Width (Hz)	(6504.06, 22602.34)	Temperature (degree C)	23.000
			Origin		
			Pulse Sequence		
			hsqcetgp		

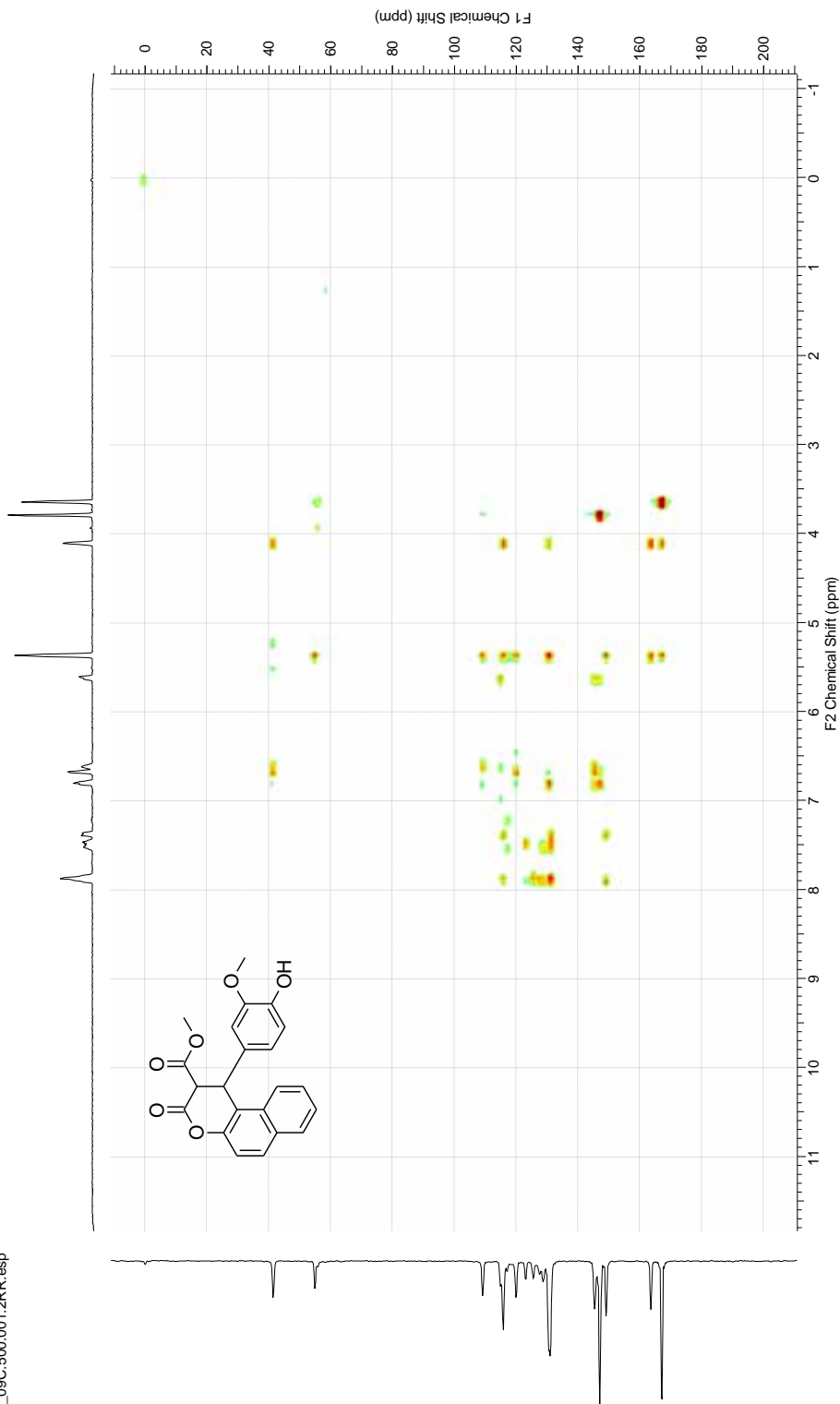
AAB_09C.400.001.2RR.esp



Espectro de RMN ^1H , ^{13}C -HMBC do composto 120n

Acquisition Time (sec)	(0.3146, 0.0115)	Comment	5 mm QNP 1H/15N/1H Z-GRD Z5526/0002	Date	28 Mar 2014 16:33:30
File Name	C:\USERS\ALOSI\DESKTOP\RMN\AAB_09C\500\PDAT\12RR			Frequency (MHz)	(500.13, 125.77)
Nucleus	(1H, 13C)	Number of Transients	12	Original Points Count	(2048, 320)
Owner	root	Points Count	(2048, 1024)	Solvent	CDCl3
Spectrum Type	HMBC	Sweep Width (Hz)	(6507.24, 27905.68)	Temperature (degree C)	25.600

AAB_09C.500.001.2RR.esp



Espectro de EMAR (ESI-TOF) do composto 120n

Generic Display Report

Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto-USP

Analysis Info			
Analysis Name	D:\Data\JAMANTA_UNESP\AAB_09_A_POS.d	Acquisition Date	5/9/2014 4:27:16 PM
Method	Tune_Low_Tomaz_Pos_1300u_NOVO.m	Operator	BDAL@DE
Sample Name	AAB_09_A_POS	Instrument	microTOF-Q II
Comment			

