

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
Campus de Bauru

Bruno Henrique Sacoman Torquato da Silva

**“Estudos sobre a utilização do pentacloreto de Nióbio,
como ácido de Lewis, em reações de acilação de Friedel-
Crafts, visando à síntese de compostos com potencial
aplicação como corantes sensibilizadores”**

Bauru

2018

Bruno Henrique Sacoman Torquato da Silva

Estudos sobre a utilização do pentacloreto de Nióbio, como ácido de Lewis, em reações de acilação de Friedel-Crafts, visando à síntese de compostos com potencial aplicação como corantes sensibilizadores

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

Bauru

2018

Silva, Bruno Henrique Sacoman Torquato da.
Estudos sobre a utilização do pentacloreto de Nióbio,
como ácido de Lewis, em reações de acilação de
Friedel-Crafts, visando à síntese de compostos com
potencial aplicação como corantes sensibilizadores /
Bruno Henrique Sacoman Torquato da Silva, 2018
252 f.

Orientador: Prof. Adj. Luiz Carlos da Silva Filho

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

1. Reação de Friedel-Crafts. 2. Pentacloreto de
Nióbio. 3. Corantes Orgânicos. I. Universidade
Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE BRUNO HENRIQUE SACOMAN TORQUATO DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 23 dias do mês de fevereiro do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro do Departamento de Química da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / UNESP / Câmpus de Bauru, Prof. Dr. LUIZ CARLOS DIAS do(a) Departamento de Química Orgânica / Unicamp - Instituto de Química, Prof. Dr. GIULIANO CESAR CLOSOSKI do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP - Ribeirão Preto, Prof. Dr. RODRIGO LUIZ OLIVEIRA RODRIGUES CUNHA do(a) Centro de Ciências Naturais e Humanas / UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru - UNESP, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de BRUNO HENRIQUE SACOMAN TORQUATO DA SILVA, intitulada **“Estudos sobre a utilização do pentacloreto de Níóbio, como ácido de Lewis, em reações de acilação de Friedel-Crafts, visando à síntese de compostos com potencial aplicação como corantes sensibilizadores”**. 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.

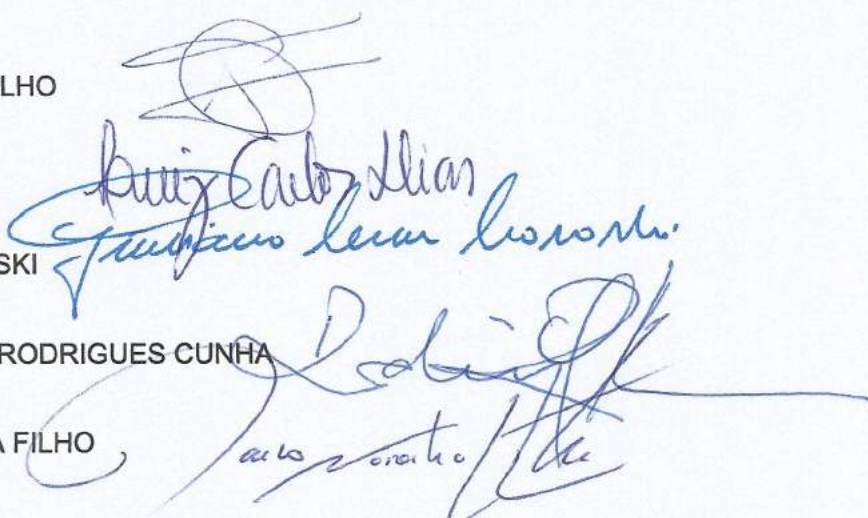
Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO

Prof. Dr. LUIZ CARLOS DIAS

Prof. Dr. GIULIANO CESAR CLOSOSKI

Prof. Dr. RODRIGO LUIZ OLIVEIRA RODRIGUES CUNHA

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO



DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu avô, Avelino, que sempre teve como sonho a existência de um doutor em nossa família. Gostaria que você, querido vô, ainda estivesse aqui para me acompanhar neste momento ímpar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por mais esta conquista.

Agradeço à minha esposa Thalita, por todo o amor, carinho, companheirismo, cumplicidade e por toda a felicidade e paz que trouxe quando entrou na minha vida. Agradeço também ao nosso “filho” Tommy, por todo amor, companhia, calorosas recepções e felicidade que nos proporciona.

Agradeço também aos meus pais Domingos e Luciana e meu irmão Matheus, que com seu amor demonstrado e por estar sempre junto a mim nos momentos de alegria e tristeza me deram suporte para ser a pessoa que sou hoje e serei no futuro.

À minha avó Cidinha, por todo o seu amor, carinho e dedicação, sendo um dos pilares da minha vida.

Ao meu avô Avelino, que mesmo não estando mais entre nós, teve sua incontestável importância nessa conquista e na formação do meu caráter.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho por todos os conselhos, ensinamentos e pela imensa paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a realização desta tese.

Aos meus amigos Lucas, Giovanni e José (vulgo The queen of), pela ajuda, risadas e por todo o agradável convívio que tivemos durante a realização de minha pós-graduação.

Aos demais amigos de laboratório que conviveram comigo durante todo esse tempo: Luíza, Willian (Monstro), Bruna, Paula, Mayara, Gabriel e Vitor.

À CBMM (companhia Brasileira de Mineralogia e Mineração) pelo pentacloreto de nióbio.

À FAPESP pela bolsa concedida que possibilitou a execução desse estudo.

À FAPESP, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos.”

(Isaac Newton)

RESUMO

A reação de acilação de Friedel-Crafts é uma das mais importantes reações de formação de ligações carbono-carbono em compostos aromáticos. As reações de acilação de Friedel-Crafts ocorrem basicamente por meio da reação entre compostos aromáticos com haletos de acila ou anidridos na presença de um ácido de Lewis. Assim, neste trabalho foi estudado o uso do pentacloroeto de nióbio como ácido de Lewis nas reações de acilação de Friedel-Crafts visando à síntese de corantes sensibilizadores.

Os derivados de fluoresceína foram sintetizados a partir de derivados fenólicos e derivados de anidrido, na presença de NbCl_5 e sob aquecimento. Os produtos de interesse foram obtidos com rendimentos de 54 a 90% e em curtos tempos reacionais que variaram de 50 a 200 minutos. As fluoresceínas apresentaram absorção e emissão de luz dentro do comprimento de onda do visível, com alta intensidade e altos valores de rendimento quântico de fluorescência (0,60 a 0,93) quando dissolvidos em soluções alcalinas. Os derivados de fluoresceínas foram aplicados na confecção de células solares de Gratzel apresentando eficiências de conversão que variaram de 0,11 a 0,23%. Também foi estudado a aplicação dos derivados de fluoresceínas como corantes iniciadores em reações de fotopolimerização de resinas de dimetacrilato. Estas resinas tem sido largamente utilizadas na odontologia, devido as suas propriedades como baixa toxicidade, baixa solubilidade em água e alta resistência mecânica. As fluoresceínas promoveram a fotopolimerização das resinas dimetacrilato com conversões que variaram de 1,21 a 78,7%, dependendo do derivado de fluoresceína utilizado como corante iniciador.

O NbCl_5 também foi utilizado na reação de acilação de Friedel-Crafts dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs). Os melhores resultados foram obtidos na acilação do derivado alquilado do truxeno, com altos rendimentos (63 a 95%) e em curtos tempos reacionais (30 a 100 min). Já as reações de acilação do decaciclono e do grafite, requerem estudos adicionais para encontrar as melhores condições sintéticas, uma vez que os produtos foram obtidos com baixos rendimentos e longos tempos reacionais.

Palavras-chave: Reação de acilação de Friedel-Crafts; pentacloroeto de nióbio; derivados de fluoresceína; hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

ABSTRACT

The Friedel-Crafts acylation reaction is one of the most important reactions for the formation of carbon-carbon bonds. The Friedel-Crafts acylation reaction occurs basically by a reaction between aromatic compounds with acyl halides or anhydrides in the presence of a Lewis acid. Thus, in this work it was studied the use of niobium pentachloride as Lewis acid in Friedel-Crafts acylation reaction, aiming the synthesis of sensitizing dyes. The fluorescein derivatives were synthesized from phenolic derivatives and anhydride derivatives, in the presence of NbCl_5 and under heating. The products of interest were obtained in yields of 54 to 90% and in short reaction times ranging from 50 to 200 minutes.

The fluorescein derivatives presented absorption and emission within the range of visible and with high intensity and high fluorescence quantum yield (0,60 to 0,93) when dissolved in alkaline pH. Due to these good results obtained in the photophysical study, the fluorescein derivatives were applied in Gratzel solar cells, presenting conversion efficiencies that ranging from 0.11 to 0.23%.

It has also been studied the application of fluorescein derivatives as initiator dyes in photopolymerization reactions of dimethacrylated resins. These resins have been widely used in dentistry, due to these properties as, low toxicity, low solubility in water and high mechanical resistance. The fluoresceins promoted the photopolymerization of dimethacrylated resins with conversion values ranging from 1.21 to 78.7%, depending on the fluorescein derivative used as initiator dye.

The NbCl_5 also promoted the Friedel-Crafts acylation reaction of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs). The best results were obtained for the acylation of truxene, with high yields (63 to 95%) and in short reaction times (30 to 100 min). The acylation reaction of decacyclene was obtained with 36% of yield and in 20 hours of reaction. However, the acylation reactions of the decacyclene and the graphite require additional studies to find the best synthetic conditions, since the products were obtained in low yields and long reaction times.

Keywords: Friedel-Crafts acylation reaction; niobium pentachloride; fluorescein derivatives; polycyclic aromatic hydrocarbons.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção mundial de Nióbio em 2014 (DNPM, 2015)	3
Figura 2: Estrutura dimérica do pentacloro de Nióbio.....	7
Figura 3: Complexação dos cátions metálicos com os reagentes.	12
Figura 4: Complexação das espécies neutras agindo como ácido Lewis	13
Figura 5: Atuação dos ácidos de Lewis na reação de Diels-Alder (CAREY, 2007)...	13
Figura 6: Transições eletrônicas comuns em compostos orgânicos.....	21
Figura 7: Diagrama de Jablonski.....	24
Figura 8: Estados eletrônicos singlete e triplete	25
Figura 9: Fontes energéticas em 2014 (IAE, 2016)	28
Figura 10: Princípio de funcionamento de uma célula sensibilizada a corante (NEZEERUDDIN, 1993; O'REAGAN, 1991; GRATZEL, 2003; NOGUEIRA, 2004)..	32
Figura 11: Estruturas da Violantrona e da Fluoresceína.....	33
Figura 12: Esquema da estrutura dos corantes orgânicos	34
Figura 13: Estrutura dos derivados de antraquinonas e da quinona.....	38
Figura 14: Derivados de antraquinonas naturais	39
Figura 15: Numeração do composto 4a para fins de atribuição.....	48
Figura 16: Espectro de RMN de ^1H para o composto 4a . (DMSO- d_6 , 400 MHz).....	49
Figura 17: Espectro de RMN de ^{13}C e DEPT 135 para o composto 4a (DMSO- d_6 , 100 MHz)	51
Figura 18: Numeração para os derivados fenólicos	53

Figura 19: Derivados de fluoresceínas sintetizados e utilizados na caracterização fotofísica	59
Figura 20: Espectros de absorção UV-Vis para os derivados de fluoresceína, em solução com concentração de 1.10^{-5} mol/L.	62
Figura 21: Espectros de absorção UV-Vis para os derivados de fluoresceína, em solução de MeCN com concentração 1.10^{-5} mol/L	64
Figura 22: Espectros de emissão de fluorescência para os derivados de fluoresceína, em solução de NaOH com concentração 1.10^{-5} mol/L	66
Figura 23: Foto dos derivados 4(a-i) quando: A – irradiados por luz branca; B – irradiados por radiação ultravioleta com $\lambda=365\text{nm}$	68
Figura 24: Espectros de absorção e emissão dos derivados de fluoresceína 4a,4b e 4c, em solução de NaOH com concentração 1.10^{-5} mol/L.....	70
Figura 25: Teste de adsorção do composto 4a no TiO_2	71
Figura 26: Gráfico dos Resultados obtidos para as células dos compostos 4a , 4b e 4c em etanol.	73
Figura 27: Gráfico dos Resultados obtidos para as células dos compostos 4a , 4b e 4c em MeCN.....	74
Figura 28: Comparação dos resultados obtidos	75
Figura 29: Espectro de FTIR do composto 4c e 4c + TiO_2	76
Figura 30: Adsorção do corante no filme de TiO_2	76
Figura 31: Espectros de Reflectância do corante em: a) Etanol e b) Acetonitrila (MeCN).	77
Figura 32: IPCE das células solares usando: a) O corante 1a em etanol e em acetonitrila; b) O corante 1b em etanol e em acetonitrila.	78
Figura 33: Estrutura do monômero: A – acrílica; B – metacrílica; C – metacrilamida e D – uretano dimetacrilato..	81

Figura 34: Mecanismo para formação de radical com corantes fotossintetizados. ...	82
Figura 35: Grau de conversão de monômeros para polímeros com os diferentes sistemas iniciadores.....	84
Figura 36: TG-DTA e DTG do polímero com o sistema 4a	86
Figura 37: TG-DTA e DTG do polímero com o sistema 4b	86
Figura 38: TG-DTA e DTG do polímero com o sistema 4c	87
Figura 39: TG-DTA e DTG do polímero com o sistema 4d	87
Figura 40: TG-DTA e DTG do polímero com o sistema 4e	88
Figura 41: TG-DTA e DTG do polímero com o sistema 4f	88
Figura 42: Imagens de MEV com ampliação 300X dos polímeros com diferentes sistemas iniciadores: 4a (a), 4b (b), 4c (c), 4d (d), 4e (e), 4f (f)..	91
Figura 43: Estruturas do truxeno e decaciclono.	92
Figura 44: Estruturas dos precursores dos HAPs.....	93
Figura 45: Numeração do composto 12a para fins de atribuição de sinais.....	100
Figura 46: Espectro de RMN de ^1H do composto 12a ..	101
Figura 47: Espectro de RMN de ^{13}C e DEPT do composto 12a	103
Figura 48: Espectro de RMN de ^1H do composto 12d	106
Figura 49: Espectro de IV dos compostos 9b , 9c , 9d e 9e	107
Figura 50: DRX do anMnO_2	109
Figura 51: Imagens de MEV do anMnO_2	109
Figura 52: Espectro de RMN de ^1H do decaciclono.....	112
Figura 53: Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do produto obtido a partir da reação de acilação do decaciclono..	113

Figura 54: Espectro de RMN de ^1H em $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ do produto obtido a partir da reação de acilação do decaciclono utilizando AlCl_3	115
Figura 55: Espectros de infravermelho dos compostos 6 e 14 , aonde é possível observar o aparecimento de um sinal referente a ligação $\text{C}=\text{O}$	116
Figura 56: DRX do produto obtido por meio da reação de acilação de Friedel-Crafts do grafite.....	120
Figura 57: FTIR do produto obtido por meio da reação de acilação de Friedel-Crafts do grafite.....	120

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Síntese de carbonatos cíclicos descrita por Monassier	8
Esquema 2: Síntese de derivados de lapachona catalisador por NbCl ₅	9
Esquema 3: Síntese de derivados de cromeno[4,3-b]cromene catalisador por NbCl ₅ (SANTOS, 2017).....	9
Esquema 4: Síntese de derivados pirrolo[3,2-b]pirroles de catalisador por NbCl ₅ (MARTINS, 2017).....	10
Esquema 5: Bromação em alcenos, em exemplo de reações ácido-base de Lewis..	11
Esquema 6: Mecanismo genérico da reação de acilação de Friedel-Crafts.	16
Esquema 7: Atuação dos grupos ativantes orto-para dirigentes	18
Esquema 8: Atuação dos grupos desativantes meta dirigentes	18
Esquema 9: Primeiro teste reacional para a síntese dos derivados de antraquinonas.....	39
Esquema 10: Segundo teste reacional, utilizando refluxo	40
Esquema 11: Reações realizadas por Madje et. al (MADJE, 2010).....	40
Esquema 12: Síntese de derivados de antraquinonas utilizando MeSO ₃ H como solvente	42
Esquema 13: Estruturas dos derivados de fluoresceína.....	42
Esquema 14: Síntese dos derivados de fluoresceína.....	43
Esquema 15: Síntese dos primeiros derivados de fluoresceína ...	44
Esquema 16: Síntese dos derivados de fluoresceína.....	45

Esquema 17: Proposta de mecanismo para a síntese dos derivados de fluoresceína	47
Esquema 18: Tentativa de síntese de derivados de fluoresceína utilizando outros derivados fenólicos	53
Esquema 19: Tentativa de síntese utilizando anidrido naftálico.	54
Esquema 20: Tentativa de síntese de derivados de fluoresceína utilizando derivados de dianidrido.	55
Esquema 21: Tentativa de síntese dos derivados de Rodamina B.....	56
Esquema 22: Síntese de derivados de rodamina B descrita por Beija et al.	56
Esquema 23: Síntese de derivados de rodamina B utilizando Nb ₂ O ₅	57
Esquema 24: Formas da fluoresceína dependendo do pH.....	61
Esquema 25: Provável estrutura dos derivados metoxilados de fluoresceínas.....	64
Esquema 26: Produção de novos radicais (a) e etapas de propagação e terminação nos monômeros dimetacrilatos (b).....	83
Esquema 27: Síntese da 1-indanona	94
Esquema 28: Mecanismo proposto para a síntese da 1-indanona.....	95
Esquema 29: Síntese do truxeno... ..	95
Esquema 30: Mecanismo de síntese do truxeno (AMICK, 2007).....	96
Esquema 31: Primeiro teste reacional para acilação do truxeno.....	97
Esquema 32: Segundo teste reacional para acilação do truxeno.....	97
Esquema 33: Teste reacional utilizando CH ₂ Cl ₂ como solvente	98
Esquema 34: Tentativa de acilação utilizando refluxo de solvente.....	98
Esquema 35: Síntese realizada por Liu e Telfer (LIU, 2015).....	99

Esquema 36: Alquilação do truxeno.....	99
Esquema 37: Reação de acilação de Friedel-Crafts do Truxeno.....	100
Esquema 38: Acilação de Friedel-Crafts do 5,5',10,10',15,15'-hexametiltruxeno...	105
Esquema 39: Síntese da 1-acenaftenona	110
Esquema 40: Síntese do decaciclono... ..	110
Esquema 41: Acilação de Friedel-Crafts do decaciclono.....	111
Esquema 42: Teste reacional utilizando $AlCl_3$	114
Esquema 43: Obtenção do grafeno funcionalizado descrito por Chen e colaboradores (CHEN, 2013).....	118
Esquema 44: Primeiro teste para a reação de acilação do grafite.....	119
Esquema 45: Otimização da acilação do grafite.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reservas de Nióbio em 2014 (DNPM, 2015).....	2
Tabela 2: Propriedades físico e químicas dos elementos do grupo 5.....	4
Tabela 3: Alguns ácidos e bases duros e moles.	15
Tabela 4: Principais grupos e suas respectivas reatividades e orientações (CONSTANTINO, 2004).....	19
Tabela 5: Transições eletrônicas em compostos orgânicos dependendo da estrutura	22
Tabela 6: Coeficientes de absorvidade molar de alguns corantes derivados de fluoresceína	23
Tabela 7: Resultados obtidos na tentativa de síntese dos derivados de antraquinonas	41
Tabela 8: Otimização da síntese	44
Tabela 9: Resultados obtidos na síntese dos derivados de fluoresceína	46
Tabela 10: Dados espectroscópicos de RMN de ^1H para o composto 4a	50
Tabela 11: Dados espectroscópicos de RMN de ^{13}H para o composto 4a	52
Tabela 12: Resultados obtidos na síntese de derivados de rodamina B utilizando Nb_2O_5	58
Tabela 13: Resultados obtidos nos espectros de absorção UV-Vis para os derivados de fluoresceína, em solução com concentração de 1.10^{-5} mol/L.	63
Tabela 14: Resultados obtidos nos espectros de absorção UV-Vis para os derivados de fluoresceína, em solução de MeCN com concentração 1.10^{-5} mol/L	65

Tabela 15: Resultados obtidos nos espectros de emissão de fluorescência para os derivados de fluoresceína, em solução de NaOH com concentração 1.10^{-5} mol/L. ...	66
Tabela 16: Resultados obtidos na caracterização fotofísica dos derivados de fluoresceína	69
Tabela 17: Resultados obtidos para as células dos compostos 4a , 4b e 4c em etanol	73
Tabela 18: Resultados obtidos para as células dos compostos 4a , 4b e 4c em MeCN	74
Tabela 19: Grau de conversão dos monômeros para polímeros com diferentes sistemas iniciadores.....	84
Tabela 20: Temperatura dos eventos térmicos (θ °C) e perdas de massa observadas em cada etapa da curva TG-DTA dos polímeros.	89
Tabela 21: Dados espectroscópicos de RMN de ^1H para o composto 12a	102
Tabela 22: Dados espectroscópicos de RMN de ^{13}C para o composto 12a	104
Tabela 23: Resultados obtidos para as reações de acilação de Friedel-Crafts.	105
Tabela 24: Dados espectroscópicos de RMN de ^1H do decaciclono	112
Tabela 25: Condições reacionais utilizados na otimização da acilação do grafite. .	122

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

- ARBL – Aço de alta resistência e baixa liga
- DEPT – Do inglês: *Distortionless enhancement by polarization transfer*
- DCE – Dicloroetano
- DCM - Diclorometano
- DMF – Dimetilformamida
- DMPA – 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona
- DMSO – Dimetilsulfóxido
- DNPM – Departamento nacional de produção mineral
- DSSC – Célula solar sensibilizada por corante (do inglês: *Dye Sensitized Solar Cells*)
- DTA – Análise Térmica Diferencial
- EMAR – Espectrometria de Massa de Alta Resolução
- ESI – Do inglês: *Electrospray Ionization*
- EtOH – Etanol
- FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy*
- GC – Cromatografia gasosa (do inglês: *Gas chromatography*)
- HAP – Hidrocarboneto aromático policíclico
- HOMO – Do inglês: *Highest occupied molecular orbital*
- IEA – Do inglês: *International Energy Agency*
- IPCE – Do inglês: *Incident photon-to-current efficiency*
- IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry*)
- LUMO – Do inglês: *Lowest unoccupied molecular orbital*
- MeCN – Acetonitrila
- NMP – N-metil-2-pirrolidona
- o-DCB – *orto*-diclorobenzeno
- PRODEEM – Programa de Desenvolvimento Energético dos Estados e Municípios
- RMN-¹H – Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
- RMN-¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de carbono
- TDTM – Taxa de decomposição térmica máxima
- TG – Termogravimetria

THF – Tetrahidrofurano

TLC – Cromatografia em camada delgada (do inglês: *Thin-layer chromatography*)

UDMA – Uretano dimetacrilato

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1. Sobre o Nióbio	2
1.2. Pentacloroeto de Nióbio	7
1.3. Ácido de Lewis	11
1.4. Reação de acilação de Friedel-Crafts	16
1.5. Absorção de UV-Vis e Fluorescência	20
1.5.1. Absorção de UV-Vis e a Lei de Lambert-Beer	21
1.5.2. Emissão de Fluorescência	24
1.5.3. Deslocamento de Stokes	26
1.5.4. Rendimento quântico de fluorescência	27
1.6. Células solares sensibilizadas por corante	28
1.6.1. Fontes Energéticas	28
1.6.2. Células solares como fontes geradoras de energia	31
2. Objetivos	35
3. Atividades realizadas e discussão dos resultados	37
3.1. Aplicação do Pentacloroeto de Nióbio em reações de acilação de Friedel-Crafts visando à síntese dos derivados de antraquinonas	38
3.2. Aplicação do Pentacloroeto de Nióbio em reações de acilação de Friedel-Crafts visando à síntese dos derivados de fluoresceínas	44
3.3. Caracterização fotofísica dos derivados de fluoresceínas	59
3.4. Aplicação dos derivados de fluoresceína em células solares de Gratzel	71
3.5. Aplicação dos derivados de fluoresceínas como iniciador de reações de polimerização	80
3.6. Síntese e acilação dos HAPs	92
3.6.1. Síntese e acilação do Truxeno	94
3.6.2. Síntese e acilação do Decaciclono	108
3.6.3. Acilação do grafite.	117
4. Parte experimental	123
4.1. Materiais e métodos	124
4.1.1. Reagentes e processos cromatográficos	124

4.1.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	124
4.1.3. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)) e espectrometria de massas de alta resolução (EMAR).....	125
4.1.4. Espectrometria de massas de alta resolução (EMAR)	125
4.1.5. UV-vis.....	125
4.1.6. Fluorescência	125
4.1.7. Termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas (TG-DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	126
4.1.8. Fabricação das células solares sensibilizadas por corante	126
4.2. Procedimento geral para as reações de acilação de Friedel-Crafts para a preparação de derivados de fluoresceínas, utilizando NbCl ₅ como catalisador	128
4.3. Procedimento geral para as reações de acilação de Friedel-Crafts para a preparação de derivados de rodamina B, utilizando Nb ₂ O ₅ como catalisador.....	132
4.4. Procedimento geral para a síntese da 1-indanona a partir do ácido 3-fenil-propanóico.....	134
4.5. Procedimento geral para a síntese do anMnO ₂	135
4.6. Procedimento geral para a síntese da 1-acenaftenona a partir do acenafteno.....	136
4.7. Procedimento geral para as reações de síntese dos HAPs	137
4.8. Procedimento geral para a reação de alquilação truxeno.	139
4.9. Procedimento geral para as reações de acilação de Friedel-Crafts do truxeno hexa-alquilado	140
4.10. Procedimento geral para as reações de acilação de Friedel-Crafts do decaciclono	141
4.11. Procedimento geral para as reações de acilação de Friedel-Crafts do grafite	142
5. Proposta de atividades futuras.....	143
6. Conclusões	145
7. Referências	148
8. Sessão de espectros	163
9. Apêndice	202

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO**1.1. Sobre o Nióbio:**

Segundo o departamento nacional de produção mineral (DNPM), o Brasil é detentor das maiores reservas mundiais de nióbio, com cerca de 98% do metal existente. O Canadá detém a segunda maior reserva de nióbio, seguido pela Austrália, Egito, República Democrática do Congo, Groenlândia, Rússia, Finlândia, Gabão e Tanzânia (DNPM, 2015). Contudo, a quantidade de nióbio que todos esses países possuem é desprezível se comparado à quantidade existente no Canadá e principalmente aqui no Brasil. (Tabela 1)

Tabela 1: Reservas de Nióbio em 2014 (DNPM, 2015).

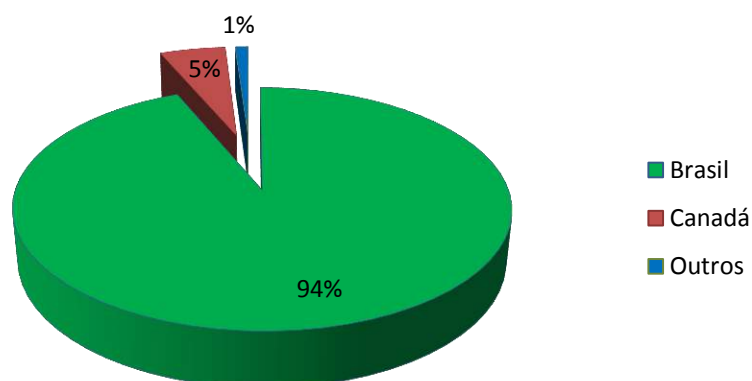
Países	Reservas em 2014 (t)	%
Brasil	10.827.843	98,2
Canadá	200.000	1,8
Outros países	nd	----

As maiores reservas lavráveis no Brasil estão em Minas Gerais (Araxá), Goiás (Catalão), Amazonas (Presidente Figueiredo) e em Rondônia (DNPM, 2015).

Além de possuir as maiores reservas, o Brasil também é o maior produtor do nióbio, com aproximadamente 94% da produção mundial (88.771 toneladas do metal). A produção brasileira de nióbio, além de abastecer o mercado interno, também exporta o metal na forma de ligas, gerando um montante de 1,7 bilhões de dólares em 2014 (DNPM, 2015). A Figura 1 apresenta um gráfico sobre a produção mundial do nióbio.

Figura 1: Produção mundial de Nióbio em 2014 (DNPM, 2015).

Produção mundial de Nióbio em 2014



Analisando a Tabela 1 e a Figura 1, podemos observar a supremacia do Brasil frente aos demais países do mundo quando o assunto é nióbio. Portanto, nada mais lógico que a química do nióbio seja desenvolvida por nós brasileiros.

O nióbio foi descoberto em 1802 pelo químico inglês Charles Hatchett, por meio da análise de algumas amostras de minerais oriundas do continente americano. A origem da amostra que Hatchett analisou é incerta, mas acredita-se que seja da região *Nautneague*, que compreende nos dias de hoje aos estados de Massachusetts e Connecticut nos Estados Unidos (HATCHETT, 1802; GREENWOOD, 2003). Hatchett nomeou o elemento como Columbium e o seu mineral como Columbita, em homenagem a Cristovão Colombo, que descobriu a América cerca de 300 anos antes (HATCHETT, 1802; GREENWOOD, 2003). Em até meados de 1844, acreditava-se que o columbium e o tântalo eram o mesmo elemento, até que Heinrich Rose mostrou a existência desses dois elementos na columbita. A partir deste momento, o columbium, passou a ser chamado como Niobe, em alusão a filha de Tantalus, da mitologia grega. Contudo, somente em 1950 (mais de 100 anos depois) a IUPAC oficializou o nome nióbio (GREENWOOD, 2003).

O nióbio (Nb) é um metal de transição e está situado no grupo 5 da tabela periódica, mesmo grupo do tântalo (Ta) e do vanádio (V), este último com importantes aplicações na química orgânica sintética (HIRAO, 1997). Na Tabela 2 a

Introdução

seguir, são mostradas algumas propriedades físicas e químicas dos elementos presentes neste grupo (LEE, 1999).

Tabela 2: Propriedades físico e químicas dos elementos do grupo 5.

Elemento	Raio covalente (A)	Raio iônico M ⁺³ (A)	Ponto de fusão °C	Ponto de ebulição °C	Densidade (g/cm ³)	Eletronegatividade de Pauling
V	1,22	0,640	1.915	3.350	6,11	1,6
Nb	1,34	0,720	2.468	4.758	8,57	1,6
Ta	1,34	0,720	2.980	5.534	16,65	1,5

O nióbio possui massa atômica relativa de 92,9064u e número atômico de 41. Quando sólido e puro, apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, e coloração metálica. Assim como os elementos de seu grupo, o nióbio também possui estados de oxidação variáveis (-3 a +5), contudo o estado de oxidação +5 é o mais comum. (LACERDA, 2015; ANDRADE, 2004; ANDRADE, 2006).

Além dessas propriedades, o nióbio detém uma considerável afinidade por grupos oxigenados, concedendo a ele um elevado caráter oxofílico. Aliado a isso, o fato de ser um metal de transição e possuir orbitais *d* vazios, fazem o nióbio acomodar vários ligantes, assumindo diferentes números de coordenação (LACERDA, 2012). Devido a estas características, diversos estudos utilizando complexos com nióbio têm sido publicados na literatura, tornando a química organometálica deste elemento bastante vantajosa (LACERDA, 2015; LACERDA, 2012; ANDRADE, 2006; KOBAYASHI, 2005; ANDRADE, 2004).

O nióbio e o tântalo possuem forte afinidade geoquímica, ou seja, são encontrados juntos na natureza na maioria das rochas e minerais. Existem aproximadamente 90 tipos diferentes de espécies minerais com nióbio e tântalo, dentre elas, as mais importantes são: columbita-tantalita (Fe,Mn)(Nb,Ta₂)O₆, com teor máximo de 76% de Nb₂O₅; o pirocloro (Na₃,Ca)₂(Nb,Ti)(O,F)₇, com teor máximo de 71% de Nb₂O₅ e o bariopirocloro (Ba,Sr)₂(Nb,Ti)₂(O,OH)₇, com teor máximo de 67% de Nb₂O₅ (DNPM, 2008). Dentre esses minerais, a columbita-tantalita e o

Introdução

pirocloro são as principais fontes de nióbio existentes no Brasil e no mundo (DNPM, 2008).

O nióbio possui alta resistência à corrosão, alta condutividade elétrica, boa ductilidade e maleabilidade, tornando-o ideal para aplicações siderúrgicas, metalúrgicas e químicas (SCHLEWTIZ, 1996). Devido a estas propriedades, cerca de 85 a 90% da produção mundial de nióbio é empregado na indústria do aço e ligas, utilizando 40 a 70% do metal na suas respectivas composições (ECKERT, 1996).

O aço é uma liga constituída basicamente por ferro e carbono, e é vastamente utilizado em vários setores industriais. O aço ARBL (aço de alta resistência e baixa liga), por exemplo, é utilizado na construção de estruturas de baixo peso e custo. Normalmente, para aumentar a resistência mecânica do aço, basta aumentar a quantidade de carbono presente na liga, contudo algumas propriedades importantes podem ser prejudicadas, como soldabilidade, tenacidade e conformibilidade. Por isso, a indústria siderúrgica vem buscando alternativas para o aço, visando aumentar sua resistência sem perder suas propriedades. O nióbio, aliado a outros metais como o titânio, vem sendo utilizados na fabricação de ligas de alta resistência, tendo aplicabilidade na indústria naval, automobilística, na construção de gasodutos e oleodutos. (DNPM, 2008).

O nióbio também é utilizado na fabricação dos aços inoxidáveis, muito utilizados na fabricação de escapamentos. A presença do nióbio neste aço confere a liga maior desempenho em temperaturas elevadas, levando a uma maior durabilidade do objeto (DNPM, 2008).

Outra aplicação interessante do nióbio é na fabricação das superligas, que são materiais projetados para atuar por longos períodos de tempo sob temperaturas extremas, em atmosferas oxidantes e corrosivas. A INCONEL 718 é um exemplo de uma superliga, onde estão presentes 53% de níquel, 18,6% de cromo, 18,5% de ferro e 5,3% de nióbio. Essa liga é muito utilizada na fabricação de motores a jato, aonde cada peça de motor, pode conter até 300kg de nióbio puro. A liga 718 também é utilizada na indústria nuclear, criogênica e petroquímica (DNPM, 2008).

O nióbio também é um dos metais que mais resistem a processos corrosivos, principalmente quando submetidos a meios ácidos e a metais alcalinos. Por isso, o nióbio também é utilizado na iluminação pública (associado ao Na),

Introdução

supercondutores, na indústria aeroespacial, implantes cirúrgicos, plataformas marinhas, laminas de barbear e etc (DNPM, 2008).

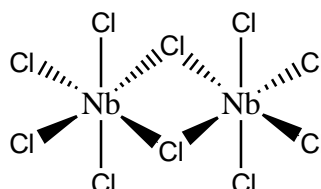
Além das suas vastas aplicações industriais, o nióbio vem atraindo o interesse de diversos grupos de pesquisa, devido aos numerosos usos dos compostos de nióbio principalmente na química sintética orgânica. O nióbio atua como ácido de Lewis promovendo diversas reações que não ocorreriam ou então ocorreriam lentamente sem sua presença (LACERDA, 2017; LACERDA, 2012; ANDRADE, 2006; ANDRADE 2004).

1.2. Pentacloreto de Nióbio:

O pentacloreto de nióbio é um dos principais compostos de nióbio. É um sólido de coloração amarelo limão, altamente reativo, que pode ser facilmente hidrolisado na presença de água, gerando HCl e NbOCl₃ ou Nb₂O₅.nH₂O (LACERDA, 2015; SCHLEWTIZ, 1996). É solúvel em solventes orgânicos, como acetonitrila e diclorometano, característica fundamental que o torna hábil para participar de reações orgânicas anidras (FAIRBROTHER, 1967). O NbCl₅ pode ser facilmente obtido a partir da cloração direta do metal em temperaturas elevadas, 300 a 350 °C (LACERDA, 2015; SCHLEWTIZ, 1996).

Estruturalmente, no estado sólido, o pentacloreto de nióbio aparece na forma de dímeros, aonde o nióbio é circundado por um octaedro distorcido de átomos de cloro (ANDRADE, 2006; ANDRADE, 2004). (Figura 2)

Figura 2: Estrutura dimérica do pentacloreto de Nióbio.



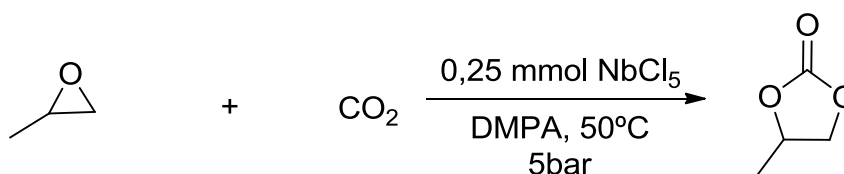
Devido ao seu elevado caráter eletrofílico, o NbCl₅ pode agir como ácido de Lewis em uma grande variedade de reações orgânicas, dentre elas podemos citar: preparação de β-Mercaptanas, síntese de 3,4-di-hidropirimidinonas (reação de Biginelli), síntese de β -cetoésteres, reações do tipo Mannich, condensação de Knoevenagel, acilação de Friedel-Crafts, acetilação de alcoóis e fenóis, reações de Diels-Alder, reações de abertura de epóxidos e reações multicomponentes (LACERDA, 2015; LACERDA, 2012; ANDRADE, 2006; ANDRADE, 2004). Portanto, diversos grupos de pesquisa no mundo vem relatando o uso deste composto como catalisador em reações orgânicas, e conseqüentemente vários artigos descrevendo

Introdução

o seu uso vem sendo publicados nos últimos anos (LACERDA, 2015; LACERDA, 2012; ANDRADE, 2006; ANDRADE, 2004).

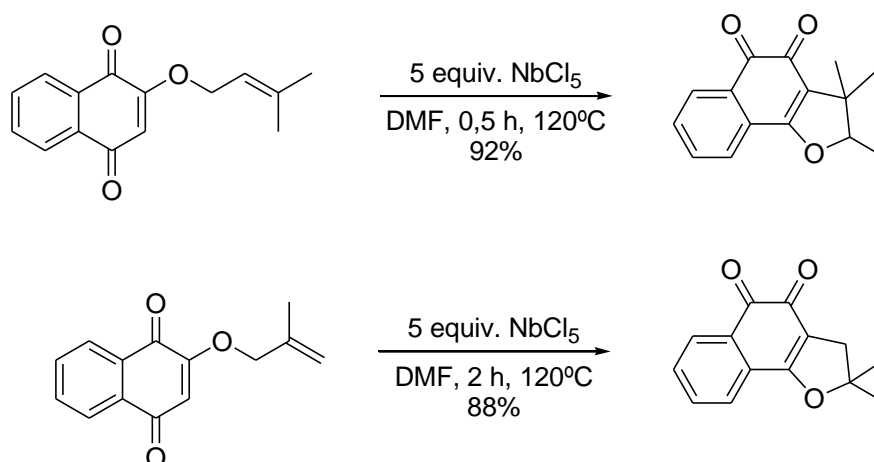
Dentre as recentes aplicações descritas na literatura para o NbCl_5 , Monassier *et al.* (2013) relataram a síntese de carbonatos cíclicos, através da reação entre epóxidos e CO_2 . Esta reação foi testada na presença de diversos ácidos de Lewis, contudo quando utiliza-se o NbCl_5 é observado as maiores taxas de conversão, mesmo em menores tempos reacionais do que os demais ácidos de Lewis. No Esquema 1 a seguir, é mostrado a síntese destes carbonatos cíclicos utilizando diversos ácidos de Lewis. Os carbonatos cíclicos são importantes intermediários com amplas aplicações na indústria (Monassier, 2003).

Esquema 1: Síntese de carbonatos cíclicos descrita por Monassier.

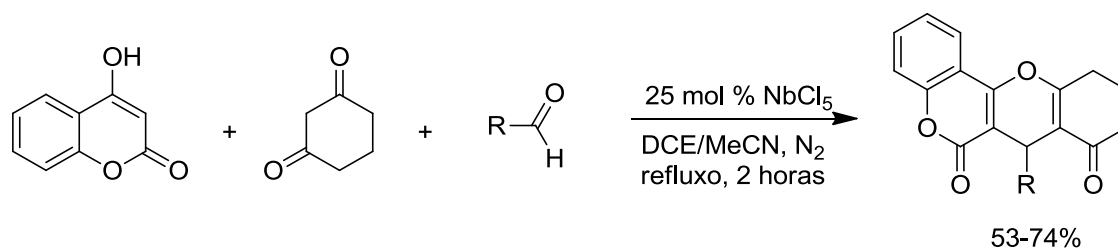


Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%)
TiCl_4	12	61
ZrCl_4	12	68
VCl_3	12	68
VCl_2	12	10
MoCl_5	12	84
NbCl_5	12	96
NbCl_5	5	84

Bian e colaboradores descreveram outra interessante aplicação do NbCl_5 na síntese de derivados de lapachona, sendo realizadas com altos rendimentos e em curtos tempos reacionais, por meio da reação de ciclização-rearranjo de Claisen, a partir de derivados de naftoquinonas (BIAN, 2015; LACERDA, 2015), como pode ser observado no Esquema 5. Outros testes foram realizados com outros reconhecidos ácidos de Lewis, como AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , BiCl_3 e ZrCl_4 , mas somente AlCl_3 e FeCl_3 apresentaram resultados semelhantes ao obtido com o NbCl_5 (BIAN, 2015; LACERDA, 2015).

Esquema 2: Síntese de derivados de lapachona promovida por NbCl_5 .

Dentro desta linha de pesquisa, nosso grupo tem desenvolvido nos últimos anos estudos sobre a aplicação do pentacloreto de nióbio em reações multicomponentes. Recentemente, foi descrito uma nova metodologia multicomponente visando a síntese de derivados de cromeno[4,3-b]cromenos utilizando NbCl_5 como promotor. Os produtos de interesse foram obtidos com bons rendimentos que variaram de 53 a 74% em um tempo reacional fixo de 2 horas como mostrado no Esquema 3 (SANTOS, 2017).

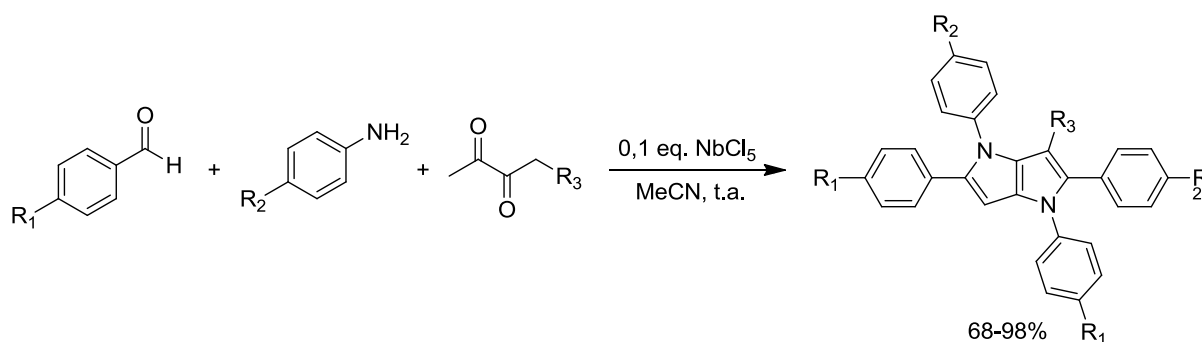
Esquema 3: Síntese de derivados de cromeno[4,3-b]cromenos catalisada por NbCl_5 (SANTOS, 2017).

Outro importante estudo realizado por nosso grupo de pesquisa, demonstrou o poder catalítico do NbCl_5 na síntese dos derivados de pirrolo[3,2-b]pirroles, onde a presença do NbCl_5 reduz o tempo reacional de quase 4 horas para até 20 minutos, dependendo dos materiais de partida utilizados. Além disso, o pentacloreto de nióbio

Introdução

leva a formação dos derivados pirrolo[3,2-b]pirroles com bons rendimentos e em condições reacionais mais brandas, como mostrado no Esquema 4 (MARTINS, 2018).

Esquema 4: Síntese de derivados pirrolo[3,2-b]pirroles de promovida por $NbCl_5$ (MARTINS, 2018).



Baseado nos exemplos mostrados acima e em vários outros descritos na literatura, o pentacloreto de nióbio é um excelente promotor para diversas reações orgânicas, promovendo a formação dos produtos de interesse com altos rendimentos e em curtos tempos reacionais.

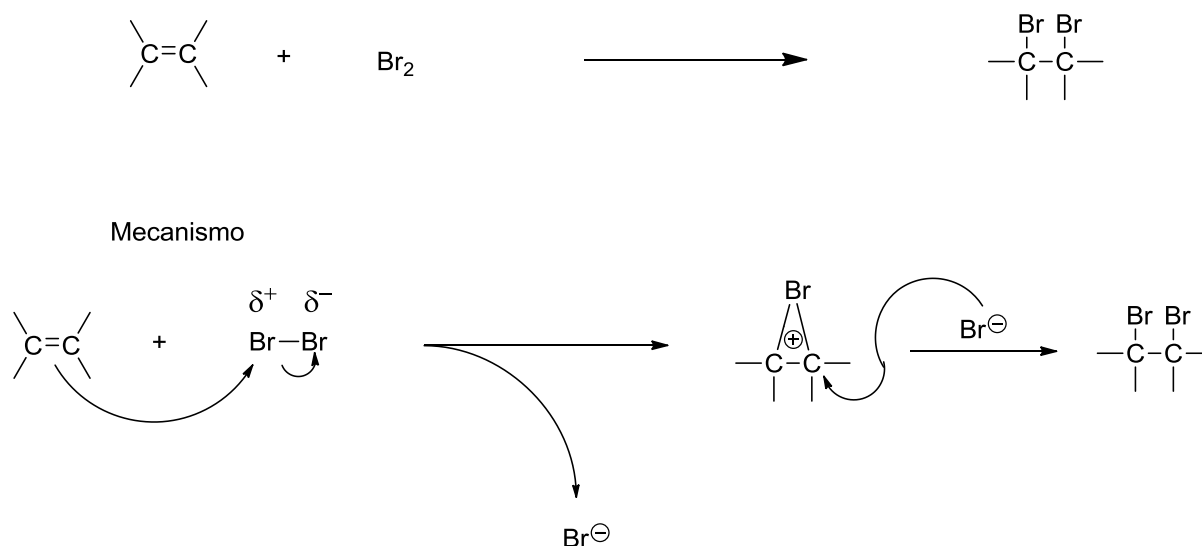
1.3. Ácidos de Lewis:

Existem várias teorias que visam explicar os conceitos referentes aos ácidos e bases. De todas elas, a teoria proposta por Gilbert Newton Lewis em 1938 é a mais abrangente. Para Lewis, ácidos são espécies receptoras de pares eletrônicos, e bases são espécies químicas doadoras de pares eletrônicos (CONSTANTINO, 2004).

Devido a esta teoria elaborada por Lewis, é possível classificar um vasto número de compostos como ácidos ou bases. Para os ácidos, além do H^+ , qualquer espécie que possa receber um par eletrônico e ligar-se covalentemente a ele, é considerado um ácido de Lewis. Por isso, compostos como, $AlCl_3$, AlH_3 , BF_3 , $NbCl_5$ podem ser classificados como ácidos de Lewis (CONSTANTINO, 2004).

Por ser muito ampla, a definição de Lewis abrange praticamente todas as reações existentes que envolvam a transferência de pares eletrônicos (exceto as radicalares e pericíclicas). Um exemplo é a clássica reação de bromação em alcenos. Considerando a equação global da reação, não nos parece uma reação ácido-base de Lewis, contudo ao verificar o seu mecanismo observa-se várias reações ácido-base (CONSTANTINO, 2004). (Esquema 5)

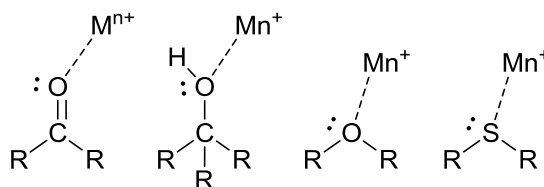
Esquema 5: Bromação em alcenos, em exemplo de reações ácido-base de Lewis.



Introdução

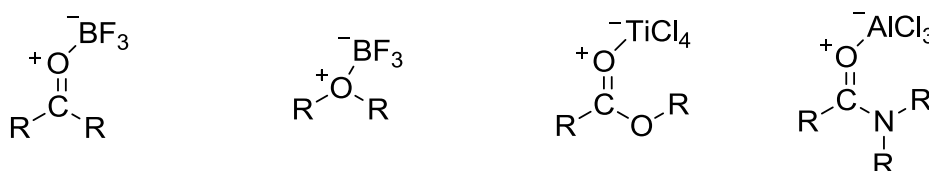
Normalmente, os ácidos de Lewis mais comuns na química orgânica são cátions metálicos e compostos covalentes metálicos. Dentre os cátions metálicos que podem funcionar como ácidos de Lewis, podemos citar os monocátions dos metais alcalinos, Li^+ , Na^+ , K^+ , cátions di e trivalentes como, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Sc^{3+} , Bi^{3+} , e também metais de transição externa, Ce^{+3} e Yb^{+3} . A catálise realizada por cátions metálicos ocorre por meio da formação de um complexo entre o reagente e o metal, em uma típica reação ácido-base de Lewis, onde há uma transferência de carga (par eletrônico) do reagente (base de Lewis) para o metal. Como resultado dessa complexação, o átomo doador do par eletrônico, torna-se efetivamente mais eletronegativo. Já os grupos hidroxilas, éteres ou sulfetos, quando complexados com cátions metálicos se tornam melhores grupos de saída (CAREY, 2007). (Figura 3)

Figura 3: Complexação dos cátions metálicos com os reagentes.



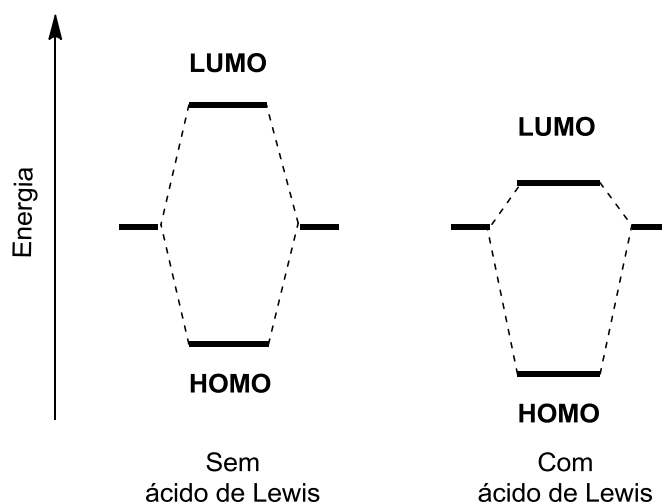
Contudo, espécies neutras, como BF_3 , AlCl_3 e TiCl_4 , também agem como ácidos de Lewis. Estas espécies atuam de maneira muito parecida com os cátions metálicos, onde ocorre a complexação entre os grupos funcionais (que atuam como doadores) e as espécies neutras (como aceitadores). Neste caso a complexação ocorre entre duas espécies neutras, contudo, após a complexação o átomo doador assume uma carga parcial positiva, enquanto que o átomo acceptor assume carga parcial negativa (CAREY, 2007). (Figura 4)

Figura 4: Complexação das espécies neutras agindo como ácido Lewis (CAREY, 2007).



Os ácidos de Lewis agem nas reações orgânicas diminuindo a diferença entre as energias dos orbitais HOMO e LUMO. Na reação de Diels-Alder, por exemplo, os ácidos de Lewis atuam no dienófilo diminuindo a energia de seu orbital LUMO, tornando a sobreposição com o HOMO do dieno mais forte (CAREY, 2007). (Figura 5)

Figura 5: Atuação dos ácidos de Lewis na reação de Diels-Alder (CAREY, 2007).



É complexo medir quantitativamente a força de determinado ácido de Lewis, uma vez que esta grandeza depende da natureza da base conjugada e do meio reacional. Assim, fica inviável construir tabelas comparando a força de ácidos como se faz para os ácidos de Arrhenius e Bronsted-Lowry ou então para a escala de pKa (CONSTANTINO, 2004).

Introdução

Contudo, de maneira aproximada, é possível medir qualitativamente a força dos ácidos Lewis. Uma sequência da força de alguns ácidos de Lewis é representada a seguir (CONSTANTINO, 2004):



(onde X= halogênio ou grupo inorgânico)

Todavia, é importante ressaltar que esta sequência é pouco precisa, e que existem ácidos de Lewis mais fortes ou mais fracos que não estão descritos nela. Por isso, Pearson propôs uma nova classificação, visando explicar a reatividade caótica dos ácidos de Lewis, aonde os ácidos e bases são classificados em duros e moles, e reagem entre si seguindo a seguinte preferência (CONSTANTINO, 2004):

Ácidos duros **preferem** ligar-se a bases duras
Ácidos moles **preferem** ligar-se a bases moles

Espécies duras tem uma elevada diferença entre os orbitais HOMO-LUMO, enquanto que nas espécies moles a diferença entre os orbitais HOMO e LUMO é menor. Portanto, ácidos moles preferem ligar a bases moles, enquanto ácidos duros preferem ligar com bases duras, uma vez que a energia de seus respectivos orbitais de fronteira são parecidas. A dureza e moleza dos ácidos é uma característica diferente da força. Ácidos duros são constituídos por átomos com alta eletronegatividade, baixa polarizabilidade e pouco oxidáveis, já os ácidos moles são constituídos por átomos com baixa eletronegatividade, alta polarizabilidade e bastante oxidáveis (CONSTANTINO, 2004; CAREY, 2013).

Na Tabela 3, a seguir, são apresentados exemplos de ácidos e bases duras e moles (CONSTANTINO, 2004).

Tabela 3: Alguns ácidos e bases duros e moles.

	Duros	Intermediários	Moles
Ácidos	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ Mg^{2+} , Ca^{2+} Al^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} BF_3 , $B(OR)_3$ $AlMe_3$, $AlCl_3$, AlH_3 SO_3 RCO^+ , CO_2	Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ru^{2+} Sb^{2+} , Bi^{2+} SO_2 BMe_3 NO^+ R_3C^+ , $C_6H_5^+$	M^0 , Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ Pd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} BH_3 I_2 , Br_2 Carbenos
Bases	H_2O , OH^- , F^- , AcO^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , ClO_4^- NH_3 , RNH_2 ROH , R_2O , RO	$ArNH_2$, C_5H_5N N_3^- , Br^- NO_2^- , SO_3^{2-}	R_2S , RSH , RS I^- SCN^- , $S_2O_3^{2-}$ R_3P , $(RO)_3P$ CN^- , RNC , CO C_2H_4 , C_6H_6 H^- , R^-

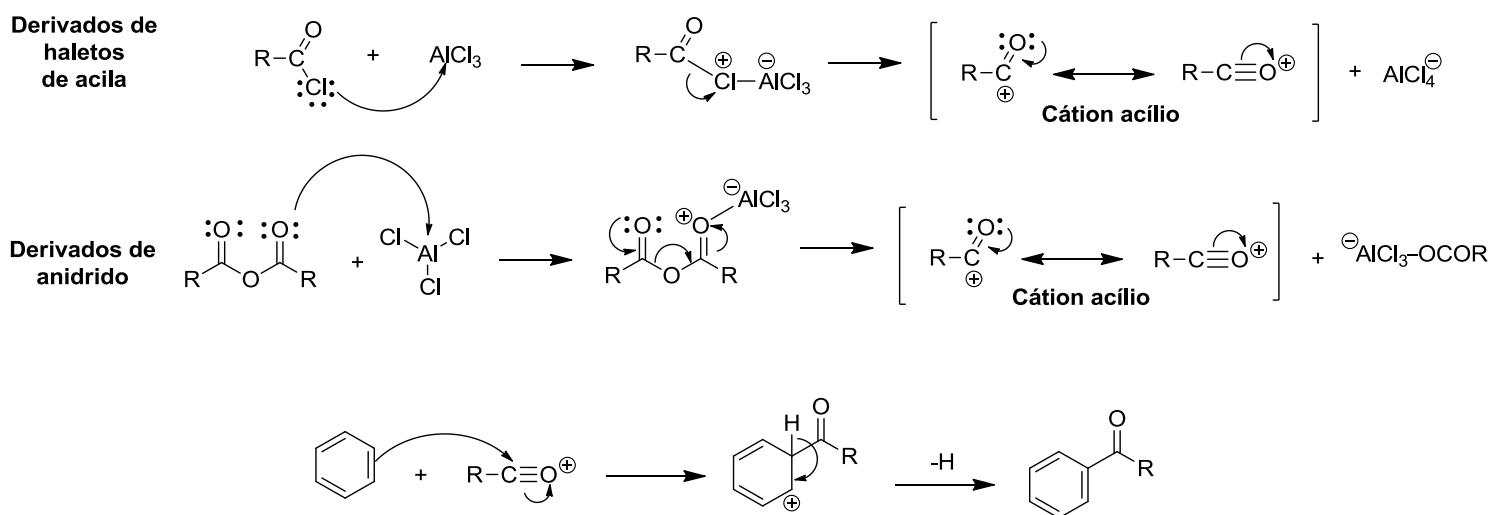
1.4. Reação de acilação de Friedel-Crafts:

A reação de acilação de Friedel-Crafts é uma poderosa ferramenta que consiste na produção de cetonas aromáticas, por meio da reação entre um derivado aromático com haleto de alcila (ou anidrido), na presença de um ácido de Lewis (PRAJAPATI, 2012; TERRASSON, 2010; SARTORI, 2006).

Diversos artigos têm sido publicados nos últimos anos, descrevendo o uso desta reação, uma vez que os produtos oriundos da acilação de Friedel-Crafts são intermediários fundamentais nas indústrias farmacêuticas, de fragrâncias, corantes e agroquímica (PRAJAPATI, 2012; TERRASSON, 2010; SARTORI, 2006).

Os ácidos de Lewis desempenham papel fundamental nas reações de Friedel-Crafts, pois promovem a formação do cátion acílio, $R-C\equiv O^+$. Mesmo não sendo evidente, cátion acílio possui uma notável estabilidade, devido ao efeito de ressonância, além do fato da forma $R-C\equiv O^+$, possuir o octeto completo em todos os seus átomos (CONSTANTINO, 2004). No Esquema 6 a seguir, é mostrado um mecanismo genérico da reação de acilação de Friedel-Crafts, a partir da reação entre um substrato aromático com o agente da acilação (derivado de haleto de alcila ou de anidrido), e utilizando o $AlCl_3$ como ácido de Lewis (CONSTANTINO, 2004).

Esquema 6: Mecanismo genérico da reação de acilação de Friedel-Crafts.



Diversos ácidos de Lewis são utilizados nas reações de acilação de Friedel-Crafts, dentre eles podemos citar: $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ e $TiCl_4$. Em alguns casos, ácidos próticos fortes como HF e H_2SO_4 , também são utilizados (PRAJAPATI, 2012; TERRASSON, 2010; SARTORI, 2006).

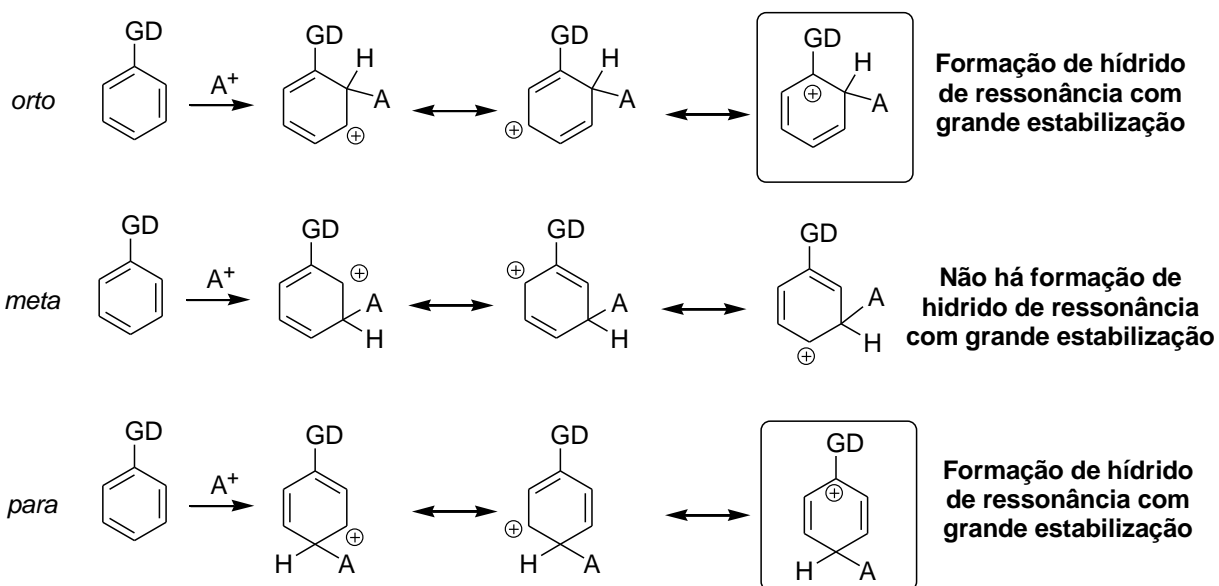
Dois fatores são importantíssimos quando falamos de substituição eletrofílica em compostos aromáticos (como é o caso da reação de acilação de Friedel-Crafts), a reatividade e a orientação (CONSTANTINO, 2004). A reatividade varia fortemente nos compostos aromáticos mediante aos diferentes substituintes no anel, os grupos adicionados podem ser ativantes ou desativantes. Já por meio da orientação, é possível prever as prováveis posições aonde os grupos devem ser adicionados, quando já existe uma substituição no anel aromático. O novo substituinte pode entrar em 3 posições no anel aromático: *orto* (1,2), *meta* (1,3) ou *para* (1,4) (CONSTANTINO, 2004).

Como visto no esquema 6, a etapa determinante na velocidade da reação (etapa lenta) é a adição do cátion acílio ao composto aromático, levando a formação de um carbocátion. A presença desses grupos tende a estabilizar ou desestabilizar o carbocátion através de efeitos indutivos e/ou mesoméricos, acelerando ou não a velocidade da reação (CONSTANTINO, 2004).

Normalmente, os grupos ativantes são grupos doadores, que por indução ou por efeito mesomérico, orientam as substituições nas posições *orto* ou *para*. Quando adicionados, a carga positiva do carbocátion é deslocalizada, levando a formação de um híbrido de ressonância estável, onde a carga positiva está no carbono ligado ao grupo doador. (Esquema 7)

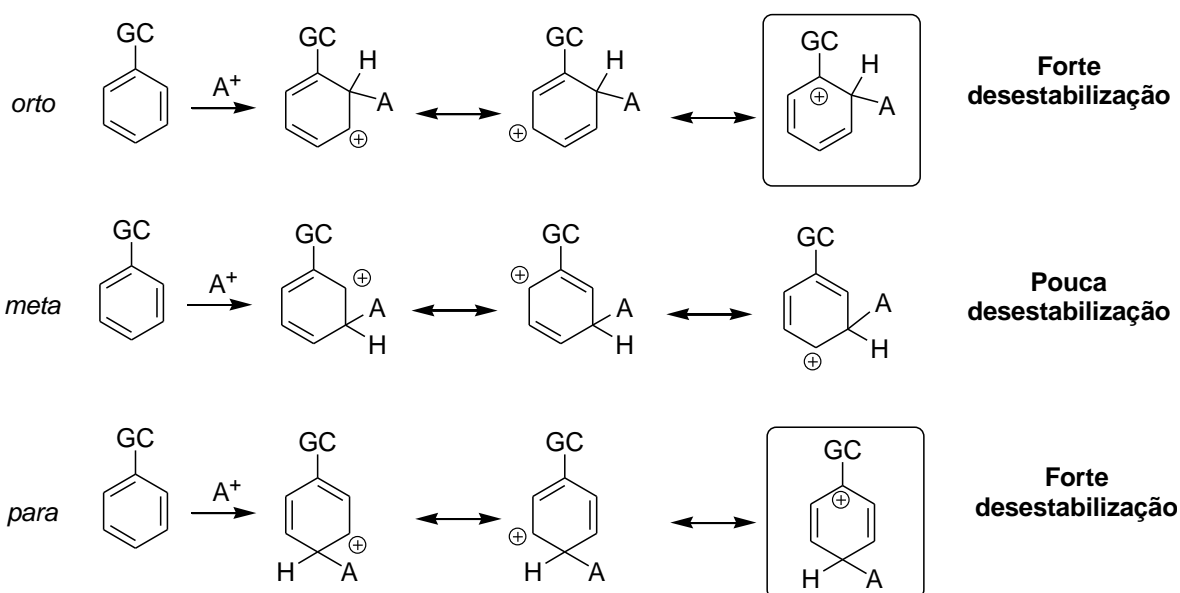
Introdução

Esquema 7: Atuação dos grupos ativantes orto-para dirigentes (CONSTANTINO, 2004).



Já os grupos desativantes são grupos captore de elétrons, e ocorre um forte efeito de desativação quando os grupos são adicionados nas posições orto e para. Contudo, quando a adição ocorre na posição meta, a desestabilização é pequena, pois não há híbridos de ressonância com a carga positiva no carbono do grupo captor (CONSTANTINO, 2004). (Esquema 8)

Esquema 8: Atuação dos grupos desativantes meta dirigentes (CONSTANTINO, 2004).



Introdução

Na Tabela 4 a seguir são descritos os grupos mais comuns e as suas respectivas características quanto à reatividade (ativantes ou desativantes) e orientação (*orto* e *para* dirigentes ou *meta* dirigentes) (CONSTANTINO, 2004).

Tabela 4: Principais grupos e suas respectivas reatividades e orientações (CONSTANTINO, 2004).

Grupos	Efeito indutivo	Efeito mesomérico	Reatividade	Orientação
Alquil	Doador	Doador	Moderadamente ativante	<i>orto/para</i>
-OH e -OR	Captor	Fortemente doador	Fortemente ativante	<i>orto/para</i>
-NH ₂ , -NHR e -NR ₂	Captor	Fortemente doador	Fortemente ativante	<i>orto/para</i>
Arilos (-Ar)	Doador	Fortemente doador	Fortemente ativante	<i>orto/para</i>
-NO ₂	Captor	Captor	Desativante	<i>meta</i>
-CN, -COOH, -COR e -CHO	Captor	Captor	Desativante	<i>meta</i>
Haleto	Captor	Moderadamente doador	Desativante	<i>orto/para</i>

Os termos doador e captor são vagos, e o resultado final deve ser considerado levando em consideração a somatória dos efeitos indutivos e mesomérico. Analisando a tabela 4 podemos observar que os grupos -OH e -OR mesmo sendo captosres indutivos, possuem um fortíssimo efeito mesomérico, e portanto são fortes ativantes com *orto/para* dirigência. Já os haleto possuem forte efeito captor e um efeito mesomérico moderado (inferior ao observado para os grupos -OH e -OR), portanto seria de se esperar que o forte efeito indutivo captor tonasse esses grupos desativantes com *meta* dirigência, contudo o efeito doador mesomérico consegue estabilizar melhor os intermediários resultando em grupos desativantes com *orto/para* dirigência (CONSTANTINO, 2004).

1.5. Absorção de UV-Vis e Fluorescência:

Para ser um bom corante sensibilizador, determinada substância deve basicamente absorver e emitir luz em certos comprimentos de onda.

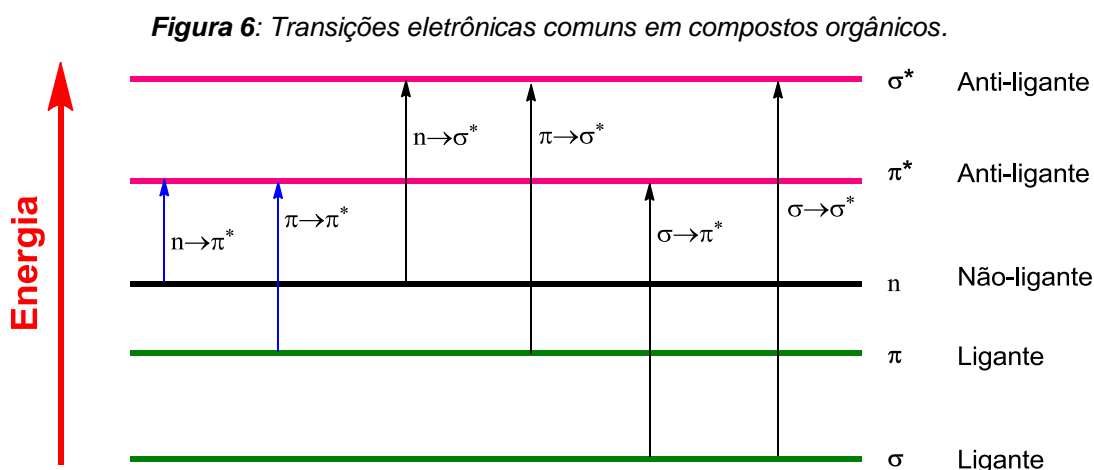
O processo de absorção ocorre quando um fóton incide sobre determinada molécula no seu estado fundamental, ela absorve essa energia e então passa para o seu estado excitado. É importante ressaltar que esse processo só ocorre se o fóton incidente possui energia maior ou igual à diferença de energia entre os estados fundamental e excitado da molécula (DFKZ, 2016).

Já a fluorescência consiste na energia liberada pela determinada molécula no seu estado excitado quando ela retorna ao seu estado fundamental. A intensidade de fluorescência depende de cada molécula, e algumas podem nem fluorescer, dissipando a energia absorvida por outros processos não-radiativos (DFKZ, 2016).

Nos tópicos a seguir serão discutidos algumas considerações importantes para melhor compreensão dos conceitos de absorção e emissão.

1.5.1. Absorção de UV-Vis e a Lei de Lambert-Beer

Assim que uma radiação luminosa contínua incide sobre a matéria, parte dessa radiação é absorvida, e parte da radiação passa pela amostra. O espectro de absorção é obtido por meio da quantificação da radiação luminosa que passa pela amostra sem ser absorvida. Considerando a radiação ultravioleta, a energia absorvida promove a transição eletrônica de um orbital de menor energia para um orbital com maior energia. Em compostos orgânicos, as principais transições eletrônicas possíveis em processos de absorção de luz, são descritas na figura 5 a seguir. Dentre as 6 transições mostradas na Figura 6, as mais prováveis são as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, pois envolvem transições nos orbitais de fronteira, ou seja, entre HOMO (orbital ocupado de maior energia) com o LUMO (orbital desocupado de menor energia) (LAKOWICZ, 2006; PAVIA, 2001; DFKZ, 2016).



Contudo, as transições eletrônicas dependem da estrutura da molécula, e com exceção dos alcanos, os demais compostos possuem mais de um tipo de transição possível (PAVIA, 2001; SILVERSTAIN, 2001). (Tabela 5)

Tabela 5: Transições eletrônicas em compostos orgânicos dependendo da estrutura.

	Transição eletrônica	Compostos
↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ Aumento de energia	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Alcanos
	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Compostos carbonílicos
	$\pi \rightarrow \pi^*$	Alcenos, alcinos, azocompostos, compostos carbonílicos
	$n \rightarrow \sigma^*$	Compostos com heteroátomos de: oxigênio, nitrogênio, enxofre e halogênios
	$n \rightarrow \pi^*$	Compostos carbonílicos

Em um composto com o grupo cetona, são possíveis as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (189 nm), $n \rightarrow \pi^*$ (280 nm), contudo a transição $n \rightarrow \pi^*$ é a mais importante, pois se trata da transição menos energética (PAVIA, 2001; SILVERSTAIN, 2001).

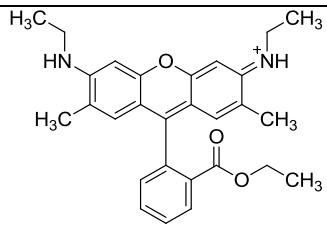
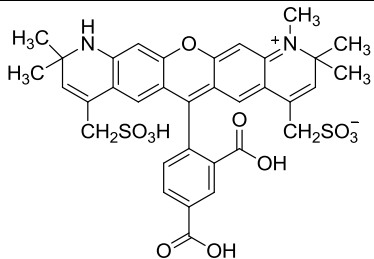
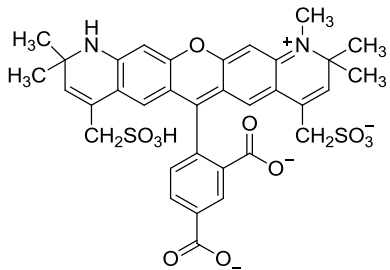
A lei de Lambert-Beer descreve relações importantes entre a absorção de luz e as propriedades da amostra, e pode ser definida através da seguinte equação:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Onde, ε é o coeficiente de absorvidade molar, l é o caminho óptico e c a concentração (DKFZ, 2016; SKOOG, 2006).

O coeficiente de absorvidade molar é uma propriedade intrínseca de cada material, e descreve quão forte determinada substância absorve luz num determinado comprimento de onda. Na Tabela 6 a seguir são mostrados alguns coeficientes de absorvidade molar para alguns corantes derivados da fluoresceína (LAKOWICZ, 2006; PAVIA, 2001; DFKZ, 2016).

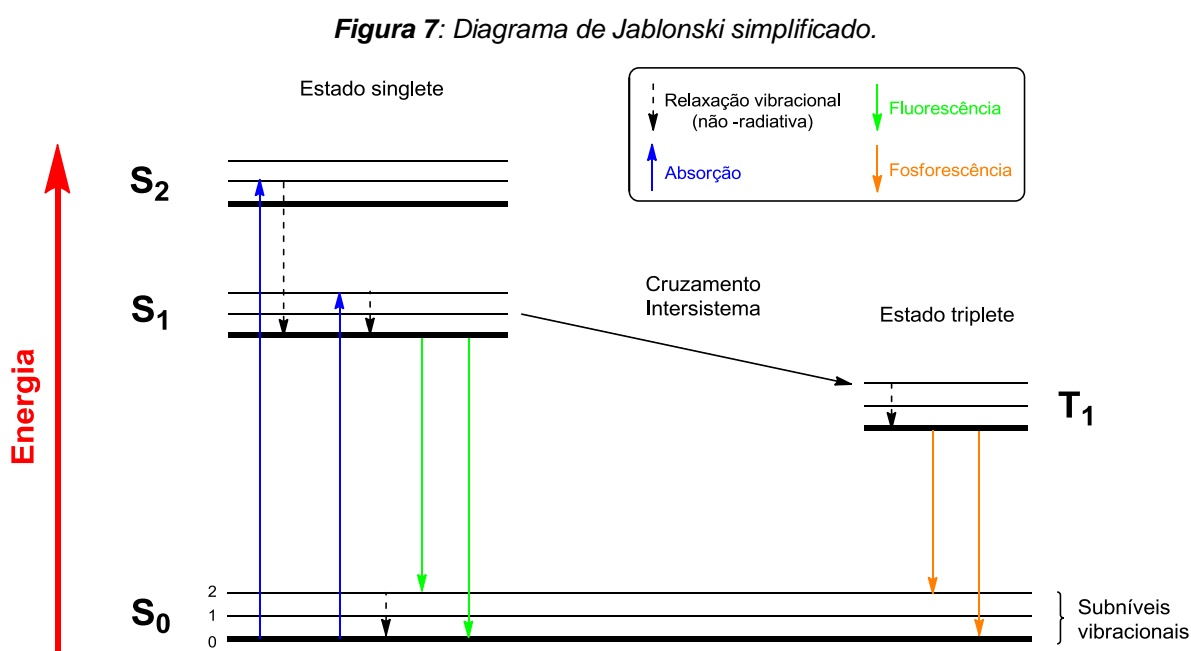
Tabela 6: Coeficientes de absorvidade molar de alguns corantes derivados de fluoresceína.

Corante	Coeficiente de absorvidade molar ($M^{-1}cm^{-1}$)
 <p>Rodamina 6G</p>	$11,6 \times 10^4$
 <p>Alexa-594</p>	$9,0 \times 10^4$
 <p>Alexa-488</p>	$7,3 \times 10^4$

1.5.2. Emissão de Fluorescência

Após absorver a luz e atingir o estado excitado, uma molécula pode voltar ao seu estado fundamental e liberar a energia absorvida, e como já dito anteriormente, essa liberação de energia pode ocorrer por processo radiativos e não-radiativos (LAKOWICS, 2006).

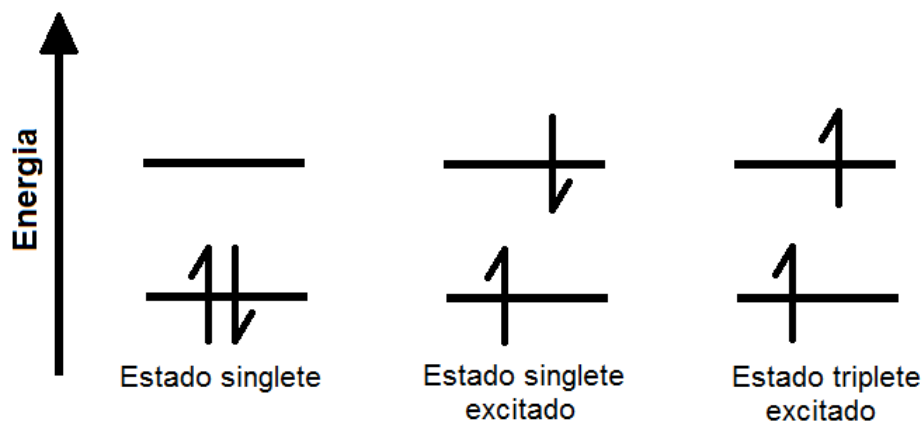
O diagrama de Jablonski descreve de maneira clara os eventos que podem ocorrer durante os processos de absorção/emissão de luz. (Figura 7)



Em um típico diagrama de Jablonski, como mostrado na figura 7, têm-se os níveis energéticos singletes S₀ (estado fundamental), S₁ e S₂. Assim como o primeiro nível energético do estado tripleto (T₁). Os estados singlete e tripleto, dizem respeito aos spins eletrônicos que as moléculas possuem. Nos processos fotofísicos as transições de estados de mesma multiplicidade são consideradas transições permitidas por *spin*, e ocorrem com frequência de 10⁻⁸ s⁻¹. Já as transições entre estados diferentes (singlete-triplete) são consideradas proibidas por spin e ocorrem

com velocidades menores do que o observado para as de mesma multiplicidade (LAKOWICS, 2006). Na Figura 8 a seguir são mostrados esses estados eletrônicos.

Figura 8: Estados eletrônicos singlete e triplete.



Como observado no diagrama de Jablonski, uma molécula absorve luz, excitando-se até os estados S_1 ou S_2 , a partir daí a molécula pode (LAKOWICS, 2006):

- realizar uma conversão interna ($S_2 \rightarrow S_1$), seguida de $S_1 \rightarrow S_0$;
- Sofrer fluorescência;
- relaxar vibracionalmente até o menor nível vibracional do S_1 e fluorescer;
- sofrer uma conversão intersistema ($S_1 \rightarrow T_1$), e então fosforescer;
- transferir a energia absorvida a outra espécie (supressão de fluorescência);
- perder a energia absorvida por processos não radiativos (relaxação).

1.5.3. Deslocamento de Stokes

Analisando o diagrama de Jablonski (figura 7), podemos observar que a energia associada à emissão é menor do que a energia da absorção. Ou seja, a fluorescência ocorre em menores energias, e conseqüentemente em maiores comprimentos de onda se comparados com a absorção. Este fato foi observado primeiramente pelo matemático e físico G. G. Stokes em 1852 (LAKOWICS, 2006).

O deslocamento de Stokes ($\Delta\nu$) é um parâmetro que mensura a diferença entre os máximos de absorção e emissão, como observado na equação abaixo.

$$\Delta\nu = \nu_{\text{fluorescência}} - \nu_{\text{absorção}}$$

Stokes atribuiu esse deslocamento energético, a rápidos eventos de relaxação que podem ocorrer na estrutura da molécula, indo para níveis vibracionais mais baixos a partir do S_1 . Podem estar associados também, a interações com o solvente ou com o estado excitado da molécula (LAKOWICS, 2006).

Portanto, moléculas com grandes valores de deslocamento de Stokes, indicam que boa parte da energia absorvida está sendo perdida em processos não-radiativos, enquanto que, valores pequenos de $\Delta\nu$ indicam que boa parte da energia absorvida foi emitida na forma de fluorescência.

1.5.4. Rendimento quântico de fluorescência

O rendimento quântico de fluorescência (Φ_f) é uma das características mais importantes dos fluoróforos. O Φ_f relaciona o número de fótons emitidos em relação ao número de fótons absorvidos (LAKOWICS, 2006). Quanto maior o valor do rendimento quântico maior a fluorescência da molécula.

$$\Phi_f = \frac{n_{em}}{n_{abs}}$$

A maneira mais comum de se calcular o rendimento quântico Φ_f é através da comparação com um padrão de fluorescência com Φ_f conhecido. O rendimento quântico de fluorescência relativo pode ser calculado através da seguinte equação (WALL, 2014; WURTH, 2011; RURACK, 2011; SHAW, 2007):

$$\Phi_f = \Phi_{ref} \cdot \frac{A_{ref} F}{A F_{ref}} \cdot \frac{n^2}{n_{ref}^2}$$

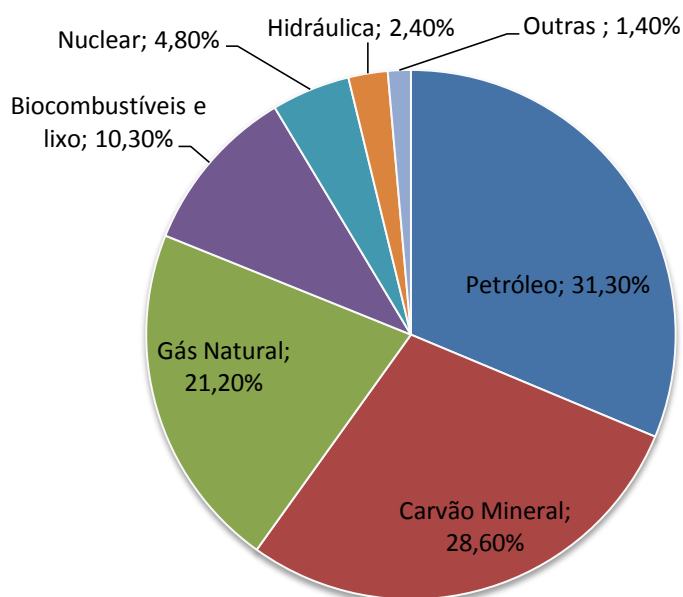
Onde: Φ_f é o rendimento quântico da amostra; Φ_{ref} é o rendimento quântico da referência; F e F_{ref} são respectivamente as integrais das curvas de emissão de fluorescência da amostra e da referência respectivamente; A e A_{ref} as absorvâncias da amostra e da referência respectivamente; e n e n_{ref} são os índices de refração dos solventes utilizados. Os valores de n se cancelam quando utiliza-se o mesmo solvente tanto para a amostra e para a referência. Para minimizar os erros, deve-se manter a concentração das soluções das amostras bem diluídas, de forma que apresentem intensidade de absorção entre 0,03 a 0,05 (WALL, 2014; WURTH, 2011; RURACK, 2011; SHAW, 2007).

1.6. Células solares sensibilizadas por corante:

1.6.1. Fontes energéticas.

Segundo dados recentes da Agencia internacional de Energia (IAE, 2016), até 2014 a maior fonte de energia, com mais de 30% do uso mundial, ainda continua sendo o petróleo, seguido de carvão mineral e gás natural. Na Figura 9 são apresentadas as principais fontes de energia no mundo até 2014 (IAE, 2016).

Figura 9: Fontes energéticas em 2014 (IAE, 2016).



Analisando, o gráfico acima, podemos observar a supremacia dos combustíveis fósseis na matriz energética mundial, com mais de 80% das fontes energéticas, enquanto que as fontes renováveis compreendem uma parcela pequena (IAE, 2016).

Frente a isso, houve uma necessidade de expansão das fontes renováveis e sustentáveis de energia, que levou muitos países a desenvolverem programas oficiais de expansão dessas fontes, inclusive o Brasil. Contudo, em boa parte deles, as duas principais fontes – hidráulica e a biomassa – não exibiram potencial de expansão. Com isso, as atenções foram voltadas às pesquisas e aplicações do grupo chamado “Outras Fontes” que, de 1973 a 2014 aumentou cerca de 1300% a sua participação na matriz energética mundial, segundo a Agência internacional de Energia (IEA, 2016).

Participam das “Outras Fontes”: o vento (energia eólica), sol (energia solar), mar, geotérmica (calor existente no interior da Terra), esgoto, lixo e dejetos animais. Por serem renováveis e ambientalmente corretas, estas fontes permitem não só a diversificação, mas também a “limpeza” da matriz energética local, permitindo uma redução na dependência dos combustíveis fósseis, como carvão e petróleo, que são responsáveis pela emissão de gases poluentes, que provocam graves problemas ambientais e podem causar danos a saúde dos seres humanos (IEA, 2016; CRABTREE, 2007). Portanto, é cada vez mais evidente a necessidade da busca por fontes alternativas e ilimitadas de energia, que supram a demanda atual, sem causar danos ao meio ambiente (IEA, 2016).

De todas as fontes renováveis de energia, a energia solar vem despertando interesse por pesquisadores em todo o mundo. Mesmo com o constante crescimento, a energia solar ainda é pouco expressiva na matriz energética mundial, contudo sua enorme capacidade de expansão a torna uma promissora fonte de energia renovável e sustentável (IEA-Trends, 2016; JANUZZI, 2009).

Segundo estudos feitos pela Photovoltaic Power Systems Programme, da IEA, em 2015, as aplicações fotovoltaicas instaladas em todo o mundo atingiram cerca 51 mil GW, tendo uma expansão gigantesca na última década. A China é o país com mais instalações fotovoltaicas, com cerca de 15,15 GW, representando 30% das instalações mundiais (IEA-Trends, 2016).

O Brasil possui uma irradiação solar extremamente alta, e portanto podemos dizer que o nosso país é privilegiado quando o assunto é energia solar. Se fizermos uma comparação entre os níveis de irradiação do estado brasileiro de menor irradiação, Santa Catarina, com a Alemanha, que é um dos países que mais utilizam o sol como fonte de energia, nota-se que os níveis de irradiação de Santa Catarina

Introdução

são cerca de 30% maiores que a média da Alemanha (IEA-Trends, 2016; JANUZZI, 2009).

As principais motivações para a busca por novos sistemas de produção de energia são (IEA-Trends, 2016; JANUZZI, 2009):

- a diversificação das fontes de energia tradicionalmente utilizadas (segurança no suprimento);
- o incentivo à indústria de equipamentos fotovoltaicos;
- o barateamento da tecnologia;
- e a preocupação com o meio ambiente, principalmente com a redução das emissões de CO₂.

Atualmente há vários projetos, em curso ou em operação, para o aproveitamento da energia solar no Brasil. Segundo a IEA, o governo Brasileiro estabeleceu uma meta de 2,3 GW para 2023, contudo poucos MW foram instalados até 2015, devendo haver um considerável aumento nos próximos anos (IEA-Trends, 2016).

A experiência nacional evidencia que o Brasil vem tentando, porém com pouco sucesso, introduzir ao longo dos anos o uso da energia solar fotovoltaica através de programas de incentivo, sendo o maior deles o PRODEEM (Programa de Desenvolvimento Energético de Estados e Municípios), criado pelos Decretos n^{os} 99.658, de 30 de outubro de 1990, 4.873, de 11 de novembro de 2003, no Decreto de 27 de dezembro de 1994.

Portanto, 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 estudo, pois, as pesquisas no setor tornarão viáveis a introdução no mercado fotovoltaico brasileiro.

1.6.2. Células solares como fontes geradoras de energia

De uma maneira simples, células solares são dispositivos semicondutores que possuem a capacidade de gerar energia elétrica diretamente a partir da radiação luminosa do sol, por meio de processos fotovoltaicos (GRATZEL, 2011; WENHAM, 1996). Basicamente o dispositivo funciona convertendo a energia solar incidente em elétrica, por meio da formação de portadores de carga na superfície do semicondutor, que são separados pelos eletrodos dos dispositivos solares, produzindo corrente elétrica (GRATZEL, 2011; WENHAM, 1996).

Os principais dispositivos fotovoltaicos usados para a conversão de energia solar em energia elétrica são:

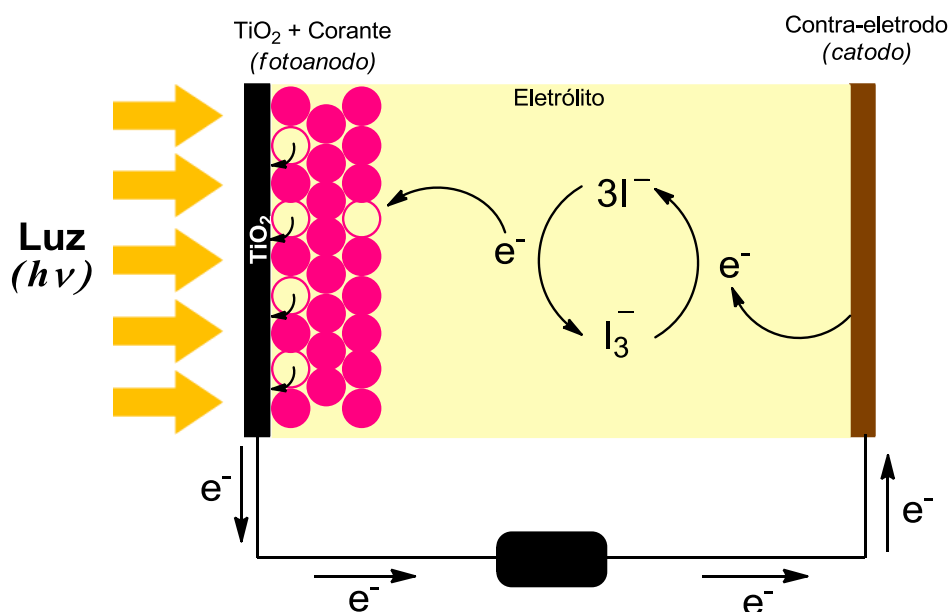
- Células de silício - Largamente utilizadas no mercado e apresentam uma eficiência fotovoltaica que variam de 14% a 25% (CHAPIN, 1994).
- Células fotovoltaicas de filmes finos – Apresentam baixo custo de produção e são aplicados em dispositivos onde o consumo de energia é baixo (DIAS, 2004).
- Células solares orgânicas – dispositivos também de baixo custo e montados com polímeros conjugados, onde se obtiveram células com eficiência de 3% (GRATZEL, 2001; WENHAM, 1996).
- Células fotoeletroquímicas – convertem energia solar em elétrica através de processos de oxirredução, e utilizam o efeito fotovoltaico que ocorre na interface semicondutor-eletrólito. Também conhecidas como células de Grätzel (NEZEERUDDIN, 1993; O'REAGAN, 1991; GRATZEL, 2003).

Nas células Grätzel, ao menos um tipo de portador de carga é coletado por espécies redox do eletrólito. A principal diferença entre as células de silício e este novo tipo de célula solar, é com relação ao elemento responsável pela absorção da luz, um corante, que está separado do mecanismo de transporte dos portadores de carga. Essa característica permite que as células sensibilizadas por corante possam ser confeccionadas com materiais semicondutores de média pureza, obtendo-se um dispositivo de baixo custo, se comparado às células de silício (GRATZEL, 2001; WENHAM, 1996; NEZEERUDDIN, 1993; O'REAGAN, 1991; GRATZEL, 2003).

Introdução

As *dye-sensitized solar cell* (DSSC), ou células solares de Gratzel, são constituídas basicamente por um fotoeletrodo de TiO_2 nanoporoso, contra-eletródo, eletrólito e um corante que pode ser natural ou artificial. O mecanismo de conversão de energia luminosa em energia elétrica ocorre primeiramente por meio da irradiação da luz visível nas moléculas do corante, que absorvem essa radiação e passam para um estado excitado. As moléculas excitadas injetam elétrons na banda de condução do semicondutor de TiO_2 , deixando o corante no seu estado oxidado. Os elétrons são transportados para o contra-eletródo, via circuito externo, e então, injetados no eletrólito, onde reagem com o par oxi-redutor (iodeto/triodeto) regenerando o corante (redução) e completando o processo regenerativo da célula. Desta forma, energia elétrica pode ser continuamente extraída, desde que a célula esteja conectada a uma carga. Tem-se, então, a conversão da radiação luminosa diretamente em energia elétrica (Figura 10), sem passar por outra forma de energia (NEZEERUDDIN, 1993; O'REAGAN, 1991; GRATZEL, 2003; NOGUEIRA, 2004).

Figura 10: Princípio de funcionamento de uma célula sensibilizada a corante (NEZEERUDDIN, 1993; O'REAGAN, 1991; GRATZEL, 2003; NOGUEIRA, 2004).



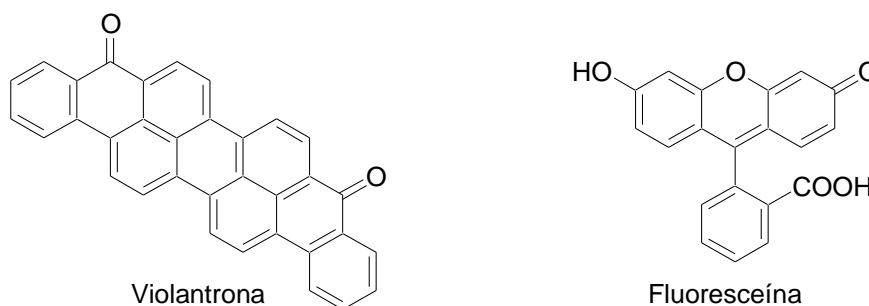
Introdução

Uma típica DSSC recebe este nome devido ao eletrodo semicondutor ter sua fotossensibilidade aumentada pela adsorção de um corante em sua superfície. É importante que o corante tenha absorção de luz com comprimento de onda na radiação do visível.

Os corantes sensibilizadores são compostos orgânicos que apresentam um grande extensão de conjugação nas suas estruturas, fazendo com que essas moléculas absorvam a radiação luminosa na faixa da luz visível, tornando possível a conversão de energia solar em energia elétrica.

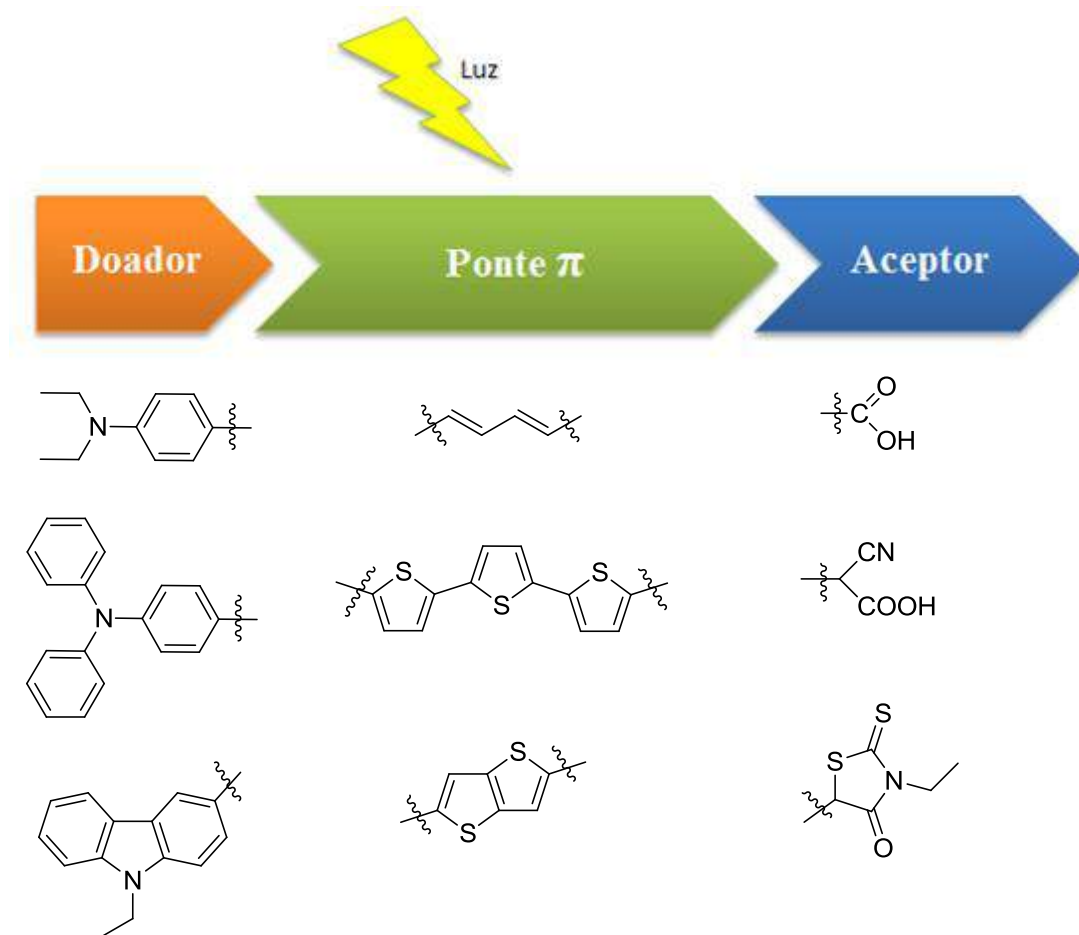
Vários exemplos de corantes sensibilizadores de células solares são descritos na literatura, como por exemplo: violantrona (o primeiro corante sensibilizador orgânico) e fluoresceína (com aplicações nas áreas de saúde, higiene, industriais, entre outras) (INOKUCHI, 2006; SUN, 1997). (Figura 11)

Figura 11: Estruturas da violantrona e da fluoresceína.



Para apresentar eficiências nos dispositivos solares, os corantes precisam apresentar um sistema constituído com três partes fundamentais: grupo doador, ponte π e o grupo aceptor. Na Figura 12 a seguir é mostrado esse sistema e alguns exemplos de estruturas carbônicas que estão presentes nos corantes sensibilizadores mais estudados na literatura (OOYAMA, 2012; HAGFELDT, 1995).

Figura 12: Esquema da estrutura dos corantes orgânicos.



A ponte π conjugada separa de modo físico o grupo doador do aceitador, diminuindo a diferença de energia entre HOMO do doador com o LUMO do aceitador, facilitando a injeção de elétrons do corante na banda de condução do TiO_2 (OOYAMA, 2012).

2. OBJETIVOS

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

O objetivo geral deste trabalho foi investigar o uso do pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis em reações de acilação de Friedel-Crafts, almejando a aplicação dessa metodologia para a preparação de corantes sensibilizadores orgânicos.

2.2. Objetivos Específicos

- Investigar o uso do pentacloreto de nióbio (NbCl_5) como ácido de Lewis em reações de acilação de Friedel-Crafts entre derivados fenólicos e derivados de anidrido, visando síntese de derivados de antraquinonas.
- Investigar o uso do pentacloreto de nióbio (NbCl_5) como ácido de Lewis em reações de acilação de Friedel-Crafts, visando a acilação de uma outra classe de compostos, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs).
- Estudar as propriedades fotofísicas dos corantes sintetizados, através das análises de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência.
- Buscar aplicações para os corantes sintetizados nesse trabalho, seja em dispositivos eletrônicos ou em reações fotoquímicas.

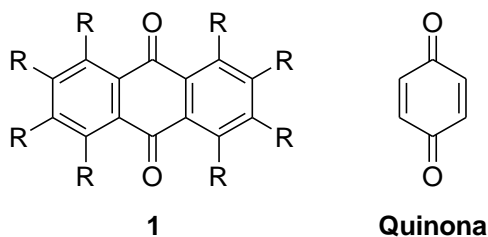
3. ATIVIDADES REALIZADAS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3. Atividades realizadas e discussão dos resultados.

3.1. Aplicação do Pentacloreto de Nióbio em reações de acilação de Friedel-Crafts visando à síntese dos derivados de antraquinonas.

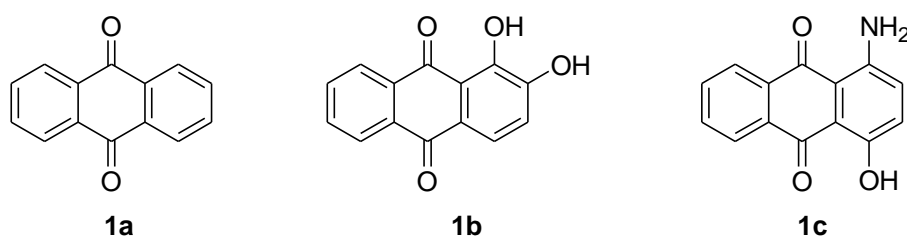
Os derivados de antraquinonas (**1**), compostos que possuem a estrutura básica das quinonas (Figura 13), constituem uma classe importante de produtos naturais, tendo aplicações como: corante em alimentos, drogas, cosméticos, tintura de cabelo, produtos têxteis, entre outras (BROWN, 1980).

Figura 13: Estrutura dos derivados de antraquinonas e da quinona.



Os derivados de antraquinonas vêm atraindo o interesse de vários grupos de pesquisa para a sua utilização como corantes orgânicos em dispositivos eletrônicos orgânicos, apresentando aplicações em diversos tipos de dispositivos, entre eles: células solares, OLEDs (diodo orgânico emissor de luz ou fotoemissor) e visores de cristal líquido (SREVICIUS, 2013; CHEN, 2013; CHEN, 2012; UMADEVI, 2008; QIAO, 2008; CHEN, 2007). Alguns derivados naturais de antraquinonas, também vem sendo utilizados como corantes sensibilizadores em dispositivos eletrônicos, entre eles: a antraquinona (**1a**), a alizarina (**1b**) e o Duranol (**1c**), isolados respectivamente das seguintes plantas *Morinda lucida*, *Rubia tinctorim L.* e *Allium cepa* (SONMEZOGLU, 2012; ADULOJU, 2012; ALABA, 2012; SÁNCHEZ-DE-ARMAS, 2011). (Figura 14)

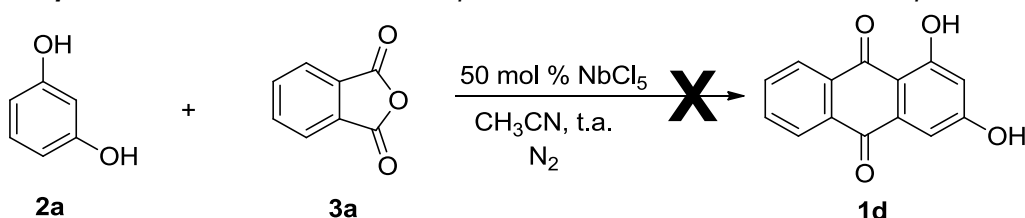
Figura 14: Derivados de antraquinonas naturais.



Os derivados de antraquinonas podem ser sintetizados através da reação de acilação de Friedel-Crafts entre derivados fenólicos e derivados de anidrido, utilizando AlCl_3 como ácido de Lewis e ácido metanossulfônico como solvente, sob aquecimento, como descrito na literatura por *Naeimi et al* (SAHA, 2013; NAEIMI, 2009; TAKANO, 2006).

Com base nestas informações, realizamos nossos primeiros testes reacionais visando a síntese dos derivados de antraquinonas, através da reação entre 1,0 mmol de resorcinol (**2a**) (1,3-di-hidroxibenzeno) e 1,0 mmol de anidrido ftálico (**3a**), utilizando 50% mol de NbCl_5 , em acetonitrila anidra, a temperatura ambiente e atmosfera inerte de N_2 , visando a síntese do respectivo derivado de antraquinona (**1d**). (Esquema 9)

Esquema 9: Primeiro teste reacional para a síntese dos derivados de antraquinonas.



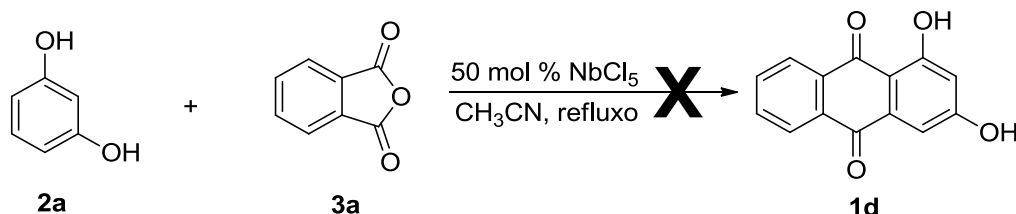
Contudo, mesmo após mais de 48 horas de reação, não foi observado a formação do produto de interesse **1d**. Ao final destes testes os materiais de partida foram recuperados.

Visando obter o composto desejado, propomos realizar a mesma reação sob refluxo, utilizando 1,0 mmol de resorcinol (**2a**) com 1,0 mmol de anidrido ftálico (**3a**),

Atividades realizadas e discussão dos resultados

utilizando acetonitrila anidra como solvente, atmosfera inerte de N₂ e 50 mol% de NbCl₅. (Esquema 10)

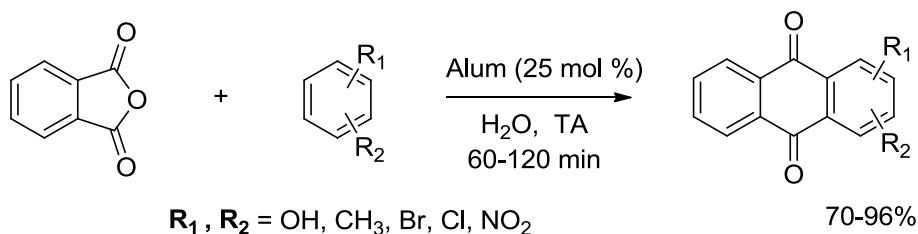
Esquema 10: Segundo teste reacional, utilizando refluxo.



Novamente, mesmo após 48 horas de reação, não foi observado a formação do produto de interesse **1d**, com recuperação dos materiais de partida.

Em uma nova pesquisa bibliográfica, foi encontrado um trabalho descrito por Madje *et. al.* (MADJE, 2010), aonde os derivados de antraquinonas são sintetizados com elevados rendimentos, em meio aquoso utilizando um catalisador a base de alumínio, chamado de ALUM, [AlK(SO₄)₂ • 12H₂O] como ácido de Lewis (Esquema 11).

Esquema 11: Reações realizadas por Madje *et. al.* (MADJE, 2010).



Com base nesses resultados obtidos por Madje, propusemos realizar a síntese dos derivados de antraquinonas, via meio aquoso, utilizando compostos de nióbio compatíveis com a água, uma vez que o pentacloreto de nióbio se degrada facilmente na presença de água.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Portanto, reagiu-se 1,0 mmol de resorcinol (**2a**) com 1,0 mmol de anidrido ftálico (**3a**), na presença de 25 mol% do catalisador de nióbio, em diferentes meios reacionais. Os resultados são apresentados na Tabela 7 a seguir.

Tabela 7: Resultados obtidos na tentativa de síntese dos derivados de antraquinonas.

Catalisador	Meio	Temperatura (°C)	Tempo reacional (h)	Rendimento
	H ₂ O	Ambiente	72	-----**
Fosfato de nióbio	Etanol	Ambiente	72	-----**
	H ₂ O	Refluxo	72	-----**
	Etanol	Refluxo	72	-----**
Oxalato amoniacal de nióbio	H ₂ O	Ambiente	72	-----**
	Etanol	Ambiente	72	-----**
	H ₂ O	Refluxo	72	-----**
	Etanol	Refluxo	72	-----**
Nióbio HY-340*	H ₂ O	Ambiente	72	-----**
	Etanol	Ambiente	72	-----**
	H ₂ O	Refluxo	72	-----**
	Etanol	Refluxo	72	-----**

* Composto de nióbio que possui uma força ácida relativa a 70% do ácido sulfúrico.

** Mesmo após 72 horas não foi observado (TLC) a formação do produto de interesse.

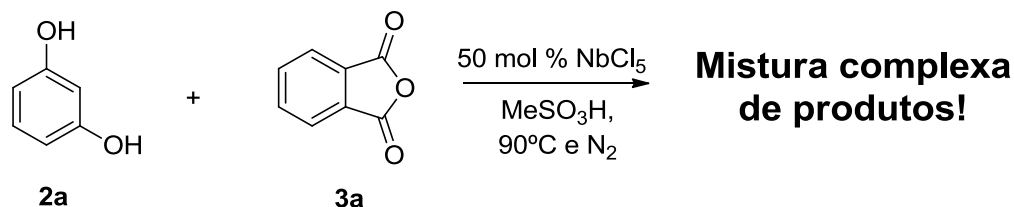
Os resultados até esse momento não haviam sido satisfatórios, entretanto demos sequencia ao estudo dessa reação, utilizando ácido metanossulfônico como solvente e o NbCl₅ como agente promotor da reação.

Portanto, reagiu-se 1,0 mmol de resorcinol (**2a**) e 1,0 mmol de anidrido ftálico (**3a**), utilizando ácido metanossulfônico (MeSO₃H) como solvente e 50 % mol de NbCl₅. A reação foi processada sob atmosfera inerte de N₂ e sob aquecimento (90-100°C), uma vez que a temperatura ambiente, o MeSO₃H não solubiliza os reagentes. Após 10 minutos de reação foi observado o consumo de todo o resorcinol

Atividades realizadas e discussão dos resultados

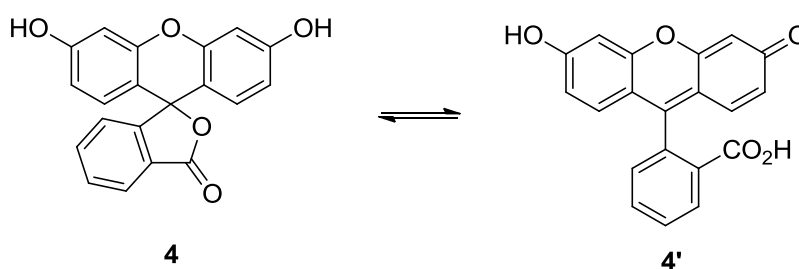
utilizado e a formação de uma mistura complexa de produtos, que inviabilizou o processo de purificação. (Esquema 12)

Esquema 12: Síntese de derivados de antraquinonas utilizando MeSO_3H como solvente.



Ao analisarmos o espectro de RMN de H^1 bruto da mistura de produtos, juntamente com artigos encontrados na literatura (FUNABIKI, 2006; SUN, 1997; AZUMA, 2012; JIN, 2007), podemos concluir que os produtos obtidos majoritariamente foram derivados de fluoresceína (**4**, **4'**), como mostrado no Esquema 13.

Esquema 13: Estruturas dos derivados de fluoresceína.



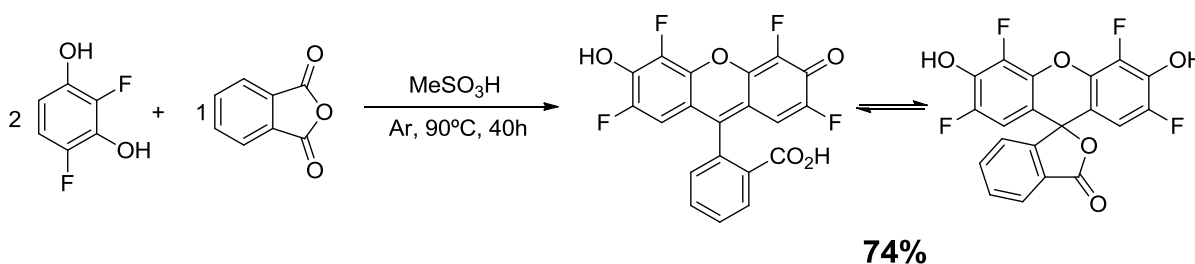
As formas da fluoresceína **4** e **4'** são convertidas uma na outra dependendo do pH do meio (FUNABIKI, 2006; SUN, 1997; AZUMA, 2012; JIN, 2007). Os derivados de fluoresceína vêm atraindo um grande interesse na comunidade científica, tendo diversas aplicações fotoquímicas, através do seu uso como corantes em células solares e em OLEDs, e até mesmo aplicações biológicas, onde

Atividades realizadas e discussão dos resultados

apresentam boa biocompatibilidade e podem ser aplicados em sondas e marcadores biológicos (FUNABIKI, 2006; SUN, 1997; AZUMA, 2012; JIN, 2007).

Os derivados de fluoresceína (**4**, **4'**) podem ser sintetizados, partindo-se de 2,0 mmols do derivado fenólico com 1,0 mmol de anidrido ftálico, utilizando ácido metanossulfônico, em atmosfera inerte de argônio e sob refluxo, como descrito na literatura por *Funabiki* (FUNABIKI, 2006; SUN, 1997; AZUMA, 2012; JIN, 2007). Contudo, o procedimento descrito na literatura apresenta longos tempos reacionais (40 horas). (Esquema 14)

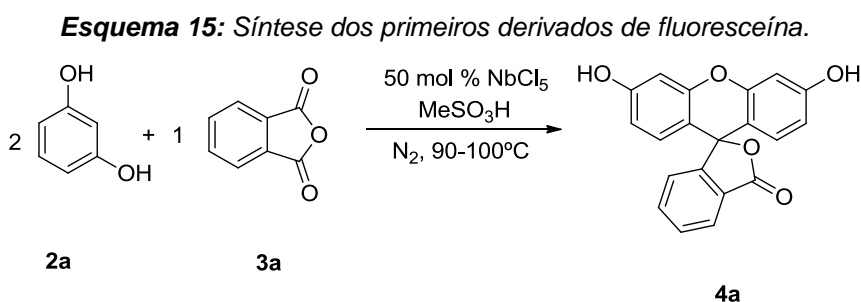
Esquema 14: Síntese dos derivados de fluoresceína.



Com base nessa reação já descrita na literatura e em nossos resultados parciais, voltamos então nossas atenções para a síntese dos derivados de fluoresceína utilizando NbCl_5 como ácido de Lewis, através da reação entre derivados fenólicos e derivados de anidrido ftálico.

3.2. Aplicação do Pentacloroeto de Nióbio em reações de acilação de Friedel-Crafts visando à síntese dos derivados de fluoresceínas.

Realizamos o primeiro teste reacional para a síntese dos derivados de fluoresceína, utilizando 2,0 mmol de resorcinol (**2a**) e 1,0 mmol de anidrido ftálico (**3a**), sob aquecimento e atmosfera inerte de N₂, utilizando MeSO₃H como solvente e NbCl₅ como mostrado no Esquema 15.



A reação se processou em 40 minutos, com aproximadamente 60% de rendimento. Visando obter a melhor metodologia sintética, variou-se a proporção de NbCl₅ utilizado, verificando a influência no tempo reacional e no rendimento do produto formado. A Tabela 8, a seguir, descreve os resultados obtidos para otimização da síntese.

Tabela 8: Otimização da síntese.

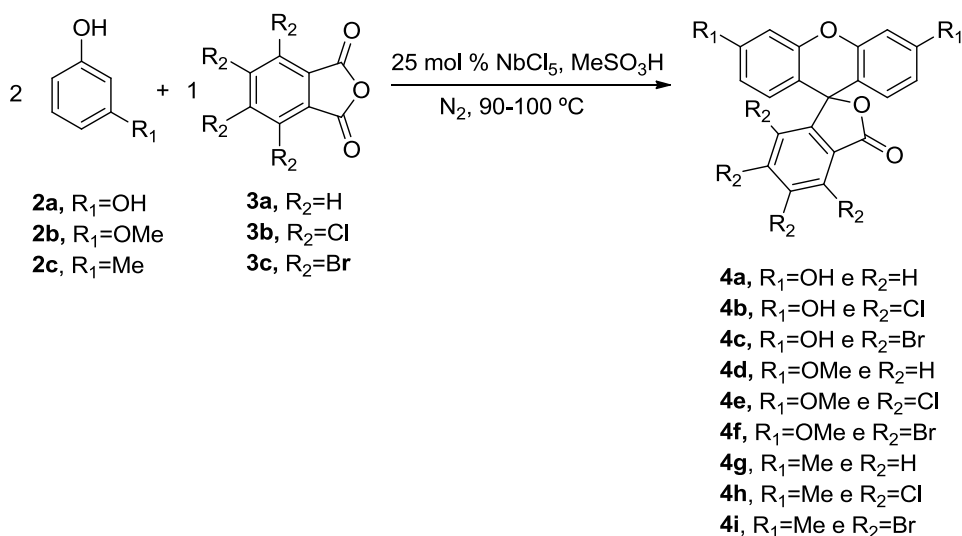
Proporção de NbCl ₅ (mol %)	Tempo reacional (min)	Rendimento (%)
50	40	60
25	50	85
10	80	57

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Com base nos dados da Tabela 8, foi adotado a proporção de 25 mol % para esta reação, pois a mesma se processa com maior rendimento do que as demais, em um menor tempo reacional.

Dando sequencia ao estudo da síntese dos derivados de fluoresceína, variamos os derivados fenólicos e os derivados de anidrido utilizados. As reações foram realizadas partindo-se de 2,0 mmols dos derivados fenólicos [**2(a-c)**] e com 1,0 mmol dos derivados de anidrido ftálico [**3(a-c)**], utilizando MeSO₃H e 25 mol % de pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis, sob atmosfera inerte de N₂ e sob aquecimento (Esquema 16).

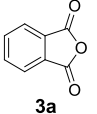
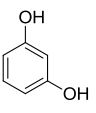
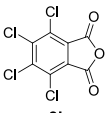
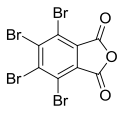
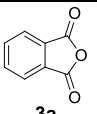
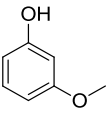
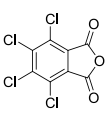
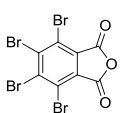
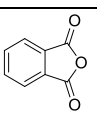
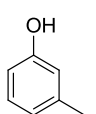
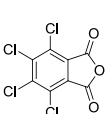
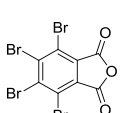
Esquema 16: Síntese dos derivados de fluoresceína.



Os resultados obtidos para essas reações são apresentados na Tabela 9 a seguir.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Tabela 9: Resultados obtidos na síntese dos derivados de fluoresceína.

Derivado Fenólico	Derivado de anidrido	Produto formado	Tempo (min)	Rendimento (%)
		4a	50	85
		4b	90	76
		4c	90	84
		4d	60	89
		4e	90	79
		4f	100	90
		4g	180	76
		4h	200	54
		4i	200	55

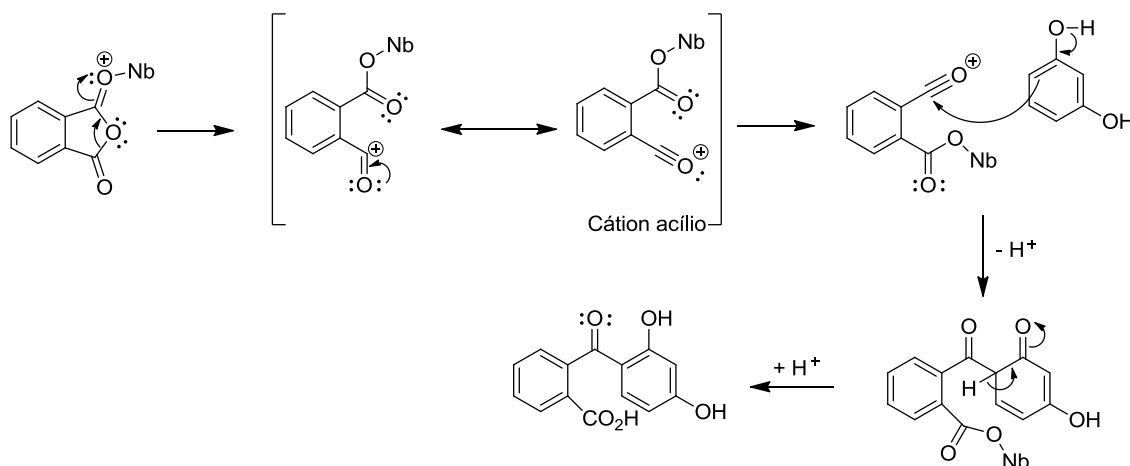
Analisando os resultados descritos na Tabela 9, podemos concluir que o NbCl_5 é um bom ácido de Lewis para as reações de síntese de derivados de fluoresceína entre derivados 3a fenólicos e derivados de anidrido ftálico. As reações se processam em curtos tempos reacionais e com altos rendimentos.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

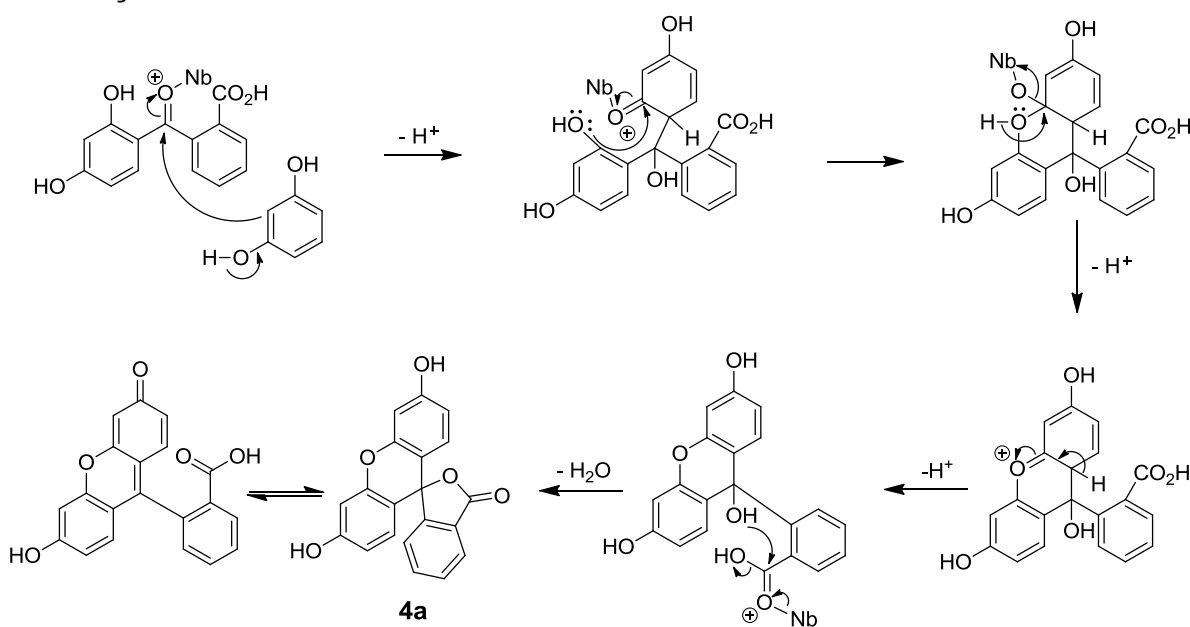
Mecanicamente esta reação ocorre basicamente através de uma reação de Friedel-Crafts seguida por uma adição ao carbono carbonílico. Na primeira etapa desta reação, o íon acílio é formado através da interação com o NbCl_5 . Na sequência o íon acílio reage com uma molécula de resorcinol através de uma típica reação de Friedel-Crafts, formando o aduto monoacilado. Na segunda parte desta reação, o aduto formado na primeira etapa, reage com a segunda molécula de resorcinol, seguido de uma transferência de próton e uma reação de lactonização, levando a formação do respectivo derivado de fluoresceína (Esquema 17).

Esquema 17: Proposta de mecanismo para a síntese dos derivados de fluoresceína.

Reação de Friedel-Crafts:



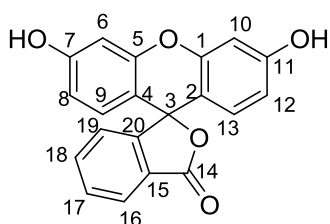
Adição ao carbono carbonílico:



Atividades realizadas e discussão dos resultados

No decorrer deste texto, serão descritas as análises realizadas para o composto **4a**, uma vez que as mesmas características observadas em seus espectros de RMN de H^1 se aplicam aos demais compostos sintetizados nos nossos estudos, isso se deve a grande semelhança estrutural entre os diferentes derivados de fluoresceína sintetizados. Na Figura 15 a seguir, é mostrada a estrutura do composto **4a** para fins de atribuição de sinais nos espectros de RMN de H^1 e C^{13} .

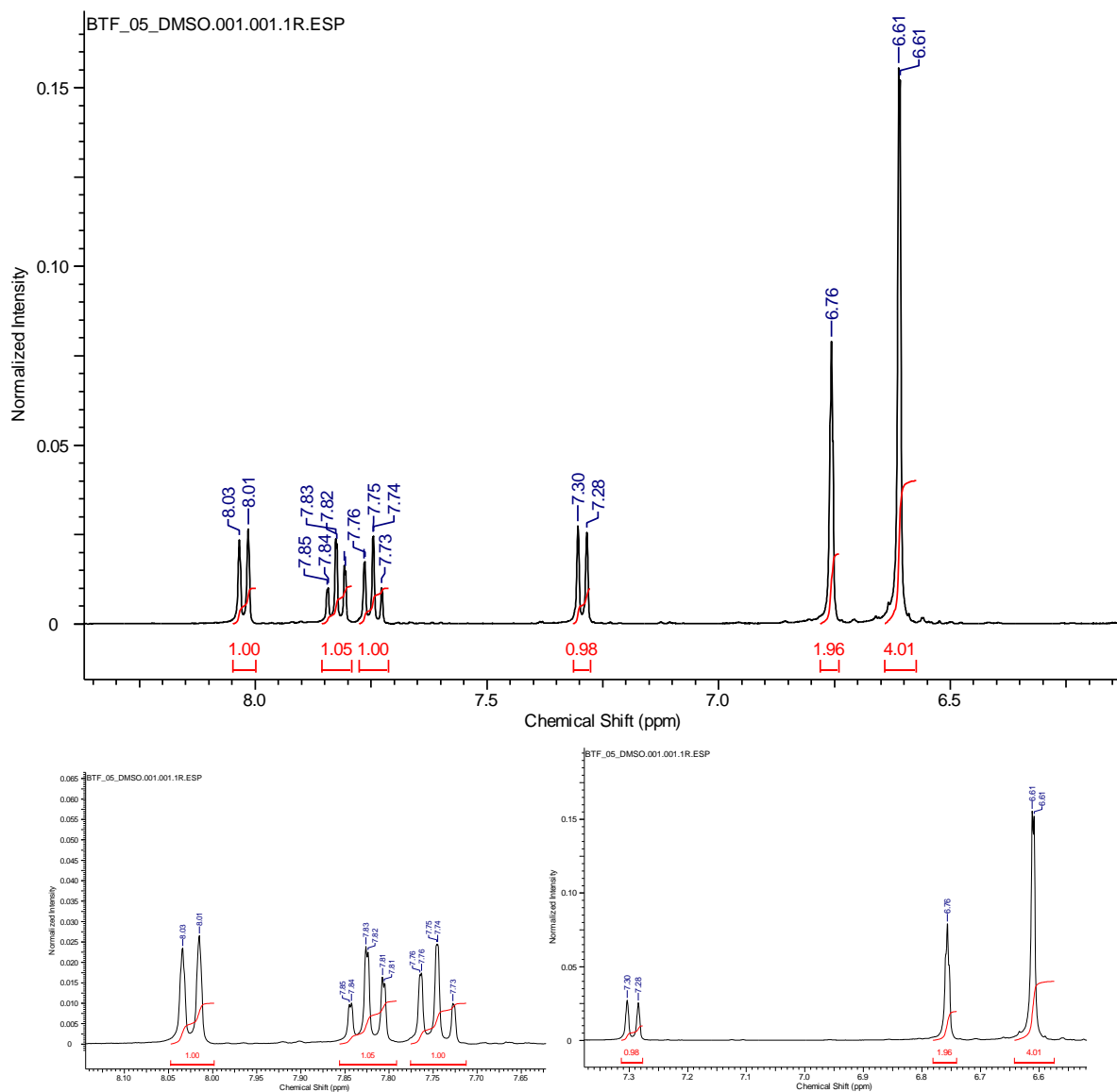
Figura 15: Numeração do composto **4a** para fins de atribuição.



Os espectros de RMN de H^1 e C^{13} para o derivado **4a** são mostrados nas Figuras 16 e 17 a seguir.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Figura 16: Espectro de RMN de H^1 do composto **4a** (DMSO- d_6 , 400 MHz).



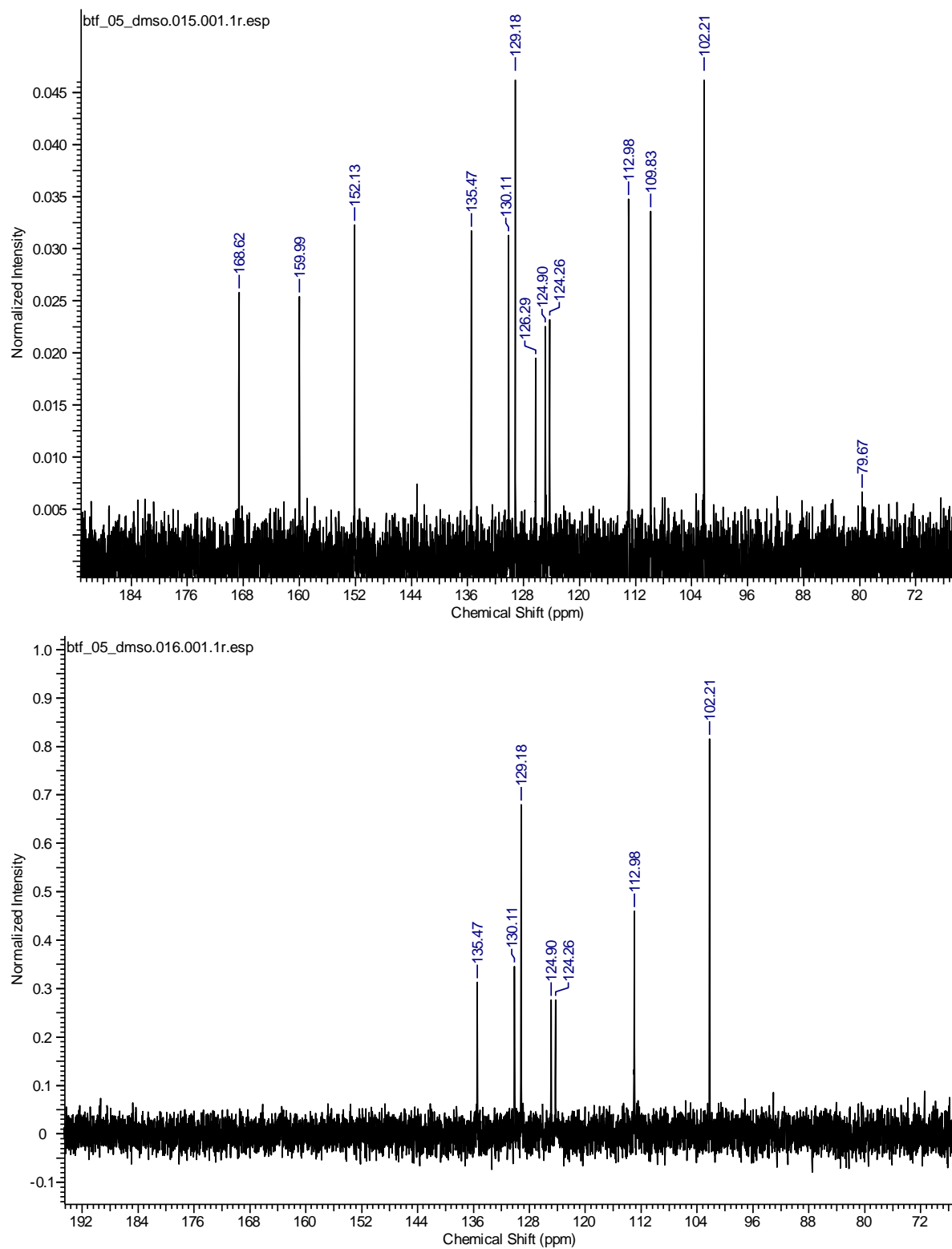
Analisando o espectro de RMN de H^1 do composto **4a**, podemos observar primeiramente em 8,02 ppm, um dubleto ($J = 7,6$ Hz) integrando para 1 hidrogênio correspondente ao H16. Já em 7,82 ppm podemos observar um triplo dubleto ($J_1=J_2= 7,6$ e $J_3 = 1,0$ Hz), integrando para 1 hidrogênio correspondente ao hidrogênio H17 e em 7,74 ppm, podemos notar um outro triplo dubleto ($J_1=J_2= 7,6$ e $J_3 = 1,0$ Hz), integrando novamente para 1 hidrogênio correspondente ao hidrogênio H18. Na sequencia, encontramos em 7,29 ppm um dubleto ($J = 7,6$ Hz) integrando para 1 hidrogênio correspondente ao H19. Em 6,78-6,75 ppm, aparece um multipletto

Atividades realizadas e discussão dos resultados

com integral para 2 hidrogênios referente aos prótons H6 e H10. E por fim, em 6,61 ppm tem-se um multiplete integrando para 4 hidrogênios referente aos hidrogênios H8, H9, H12 e H13. Na Tabela a seguir são descritos os dados espectroscópicos de RMN de ^1H para o composto **4a**.

Tabela 10: Dados espectroscópicos de RMN de ^1H para o composto **4a**.

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
8,02	H16	d	$J = 7,6$
7,82	H17	td	$J_1 = 7,6$ e $J_2 = 1,0$
7,74	H18	td	$J_1 = 7,6$ e $J_2 = 1,0$
7,29	H19	d	$J = 7,6$
6,78-6,75	H6 e H10	m	-----
6,61	H8, H9, H12 e H13	m	-----

Atividades realizadas e discussão dos resultados**Figura 17:** Espectro de RMN de C^{13} e DEPT 135 para o composto **4a** ($DMSO-d_6$, 100 MHz).

Observando os espectros de RMN de C^{13} e DEPT 135 do composto **4a**, podemos observar os 10 carbonos quaternários da molécula: onde se observa em

Atividades realizadas e discussão dos resultados

168,6 ppm o carbono carbonílico C14, em 160,0 ppm observa-se os 2 carbonos quaternários referentes aos carbonos C1 e C5, já em 152,2 ppm encontramos os carbonos que ligam-se aos grupamentos hidroxila C7 e C11, já no deslocamento de 126,3 ppm tem-se os dois carbonos C2 e C4, em 109,8 ppm observa-se os 2 carbonos referentes a C15 e C20, e por fim, em 79,7 ppm observa-se o carbono quaternário C3. Os demais sinais, são referentes aos 10 carbonos terciários, onde observa-se em 135,5 ppm o carbono referente a C18, em 130,1 ppm o carbono referente a C16, em 129,2 ppm 2 carbonos referentes a C9 e C13, no deslocamento de 124,9 ppm o sinal referente ao carbono C17, já em 124,3 ppm o sinal atribuído ao carbono C19, no deslocamento de 113,0 ppm observa-se o sinal referente aos dois carbonos simétricos C8 e C12 e por fim, em 102,2 ppm um sinal referente aos carbonos simétricos C6 e C10. Na tabela 11 a seguir são descritos os dados espectroscópicos de RMN de ^{13}C para o composto **4a**.

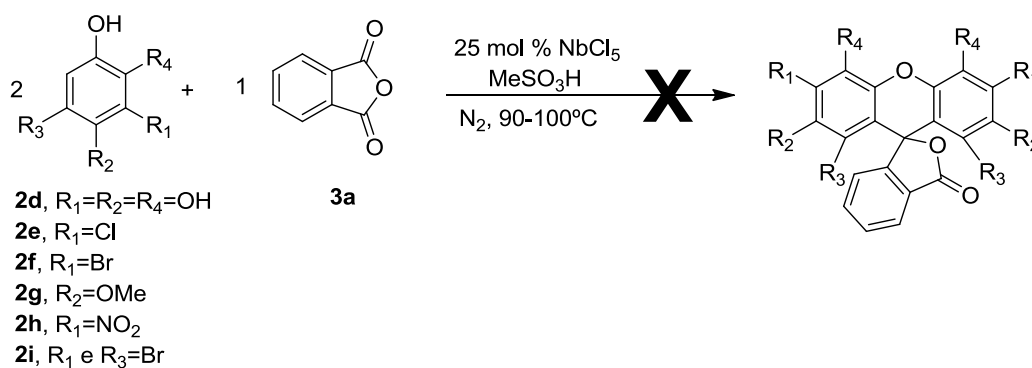
Tabela 11: *Dados espectroscópicos de RMN de ^{13}H para o composto 4a.*

δ (ppm)	Atribuição
168,6	C14
160,0	C1 e C5
152,2	C7 e C11
135,5	C18
130,1	C16
129,2	C9 e C13
126,3	C2 e C4
124,9	C17
124,3	C19
113,0	C8 e C12
109,8	C15 e C20
102,2	C6 e C10
79,7	C3

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Dando sequência aos estudos sobre a síntese desses derivados de fluoresceína, resolvemos utilizar outros derivados fenólicos, variando os substituintes nas outras posições do anel aromático (*orto*, *meta* e *para*), como pode ser observado no Esquema 18.

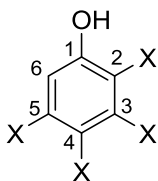
Esquema 18: Tentativa de síntese de derivados de fluoresceína utilizando outros derivados fenólicos.



Entretanto, mesmo após 48 horas de reação não foi observado à formação dos adutos de interesse para nenhum dos derivados fenólicos utilizados. Após o término destes testes reacionais os materiais de partida foram recuperados.

Esses resultados podem ser explicados de acordo com o mecanismo proposto no Esquema 17, onde é possível notar que a acilação ocorre sempre na posição 6, em *orto* a hidroxila em 1, e em *para* com relação ao grupo substituinte X na posição 3 (Figura 18).

Figura 18: Numeração para os derivados fenólicos.



$X = OH, Cl, Br, OMe$ ou NO_2 .

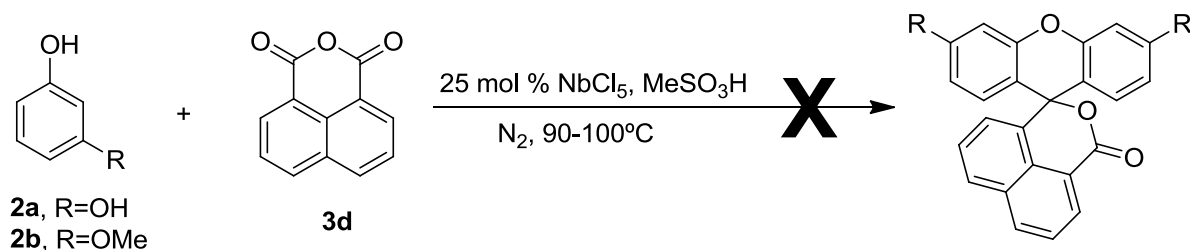
Atividades realizadas e discussão dos resultados

Contudo, quando se utiliza o derivado fenólico **2d**, a presença de um terceiro OH (ativante *orto/para*) na posição 2, desativa a adição no carbono 6. Portanto, deve acontecer uma competição com a ativação das demais hidroxilas, fazendo com que a reação não ocorra. Já utilizando os derivados **2e** e **2f**, com os grupos substituintes Cl e Br na posição 3, respectivamente, mesmo sendo *orto* e *para* dirigentes (efeito mesomérico), o forte efeito indutivo captor dos haletos os tornam fortes desativantes, fazendo também com que a reação não ocorra. Com o derivado **2g**, que possui o grupo OMe na posição 4, a reação não se processa devido a sua *orto/para* dirigência, que ativaria a adição na posição 3 ou 5 do anel. Os derivados de OR possuem um forte efeito captor, entretanto o efeito mesomérico é superior fazendo que esses derivados sejam ativantes *orto/para*. O grupo NO₂ no anel aromático possui efeito captor indutivo e mesomérico, e conseqüentemente tem efeito desativante e *meta* dirigência. Portanto, a presença de um grupo NO₂ no derivado **2h**, na posição 3 desfavorece a adição na posição 6 do anel, dificultando a ocorrência da reação. E por fim, o derivado **2i**, com 2 substituintes Br nas posições 3 e 5, tem forte efeito desativante, devido ao forte efeito indutivo captor e inviabiliza a ocorrência da reação (CONSTANTINO, 2004).

Portanto, com base nestes resultados julgamos que o ideal para realizar a síntese dos derivados de fluoresceína, é a presença de substituintes com efeito ativante e *orto/para* dirigentes situados na posição 3 do anel aromático.

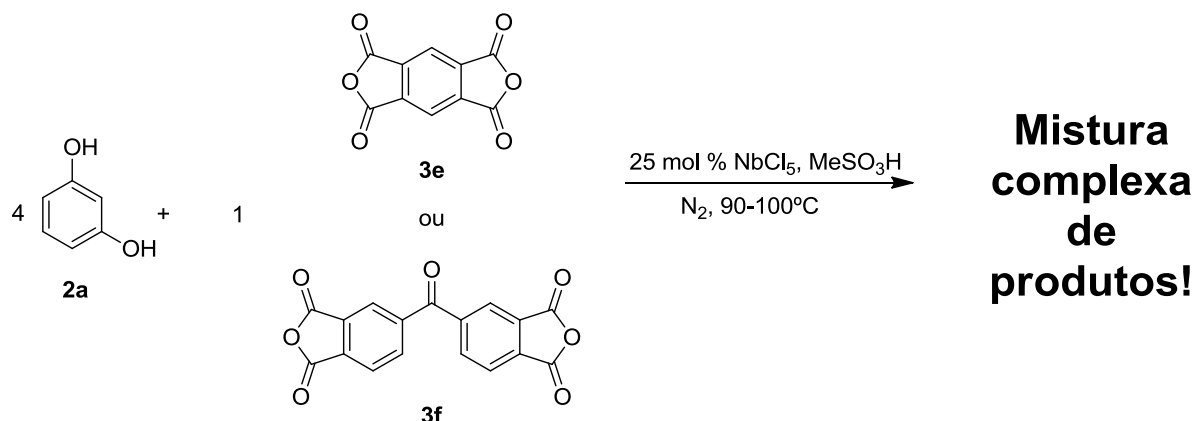
Buscando desenvolver a aplicação do NbCl₅ neste tipo de reação, propomos também utilizar os derivados de anidridos **3d**, **3e** e **3f** em nossos estudos. Os derivados utilizados e as reações realizadas são mostrados nos Esquemas 19 e 20 a seguir.

Esquema 19: Tentativa de síntese utilizando anidrido naftálico.



Atividades realizadas e discussão dos resultados

Esquema 20: Tentativa de síntese de derivados de fluoresceína utilizando derivados de dianidrido.



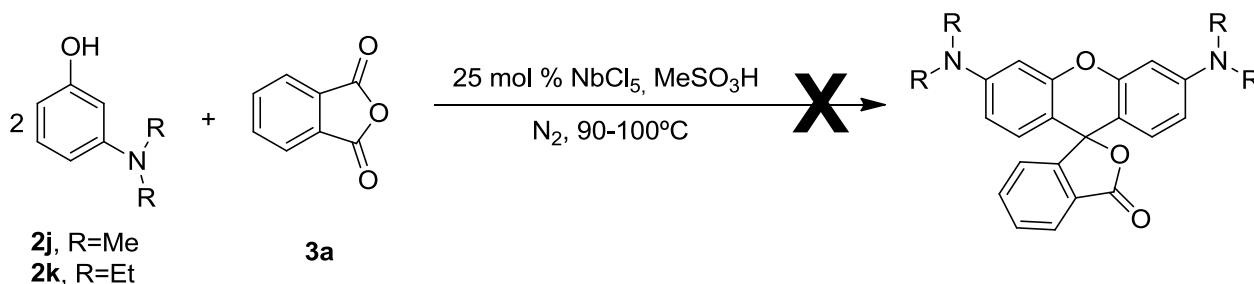
Como pode ser visto no esquema 19, mesmo após 72 horas não foi observado a formação do produto de interesse, quando utilizado o anidrido **3d** com material de partida, com recuperação dos materiais de partida. Nos testes realizados com os derivados de anidrido **3e** e **3f**, que possuem dois grupos reativos (dianidrido), foram utilizados em 4,0 mmols do derivado fenólico (Esquema 20). Entretanto, como existem várias possibilidades de adição e diferentes intermediários reacionais possíveis, foi obtido como resultado uma mistura complexa de produtos reacionais, inviabilizando a purificação dos adutos de interesse.

Dando sequência aos nossos estudos sobre a síntese dos derivados de fluoresceína, propomos realizar a síntese dos derivados de rodamina B, utilizando derivados fenólicos nitrogenados. A rodamina B, também chamada rosa rodamina B, é um corante muito utilizado, possuindo diversas aplicações, dentre elas, como corante fluorescente em coloração citológica e como corante em lasers (MANI, 2014; VREHEN, 1971).

Para estes testes reagiu-se 2 mmol do derivados fenólico nitrogenado (**2j** e **2k**) com 1 mmol do anidrido ftálico (**3a**), utilizando MeSO₃H e 25 mol % de pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis, sob atmosfera inerte de N₂ e sob aquecimento. (Esquema 21)

Atividades realizadas e discussão dos resultados

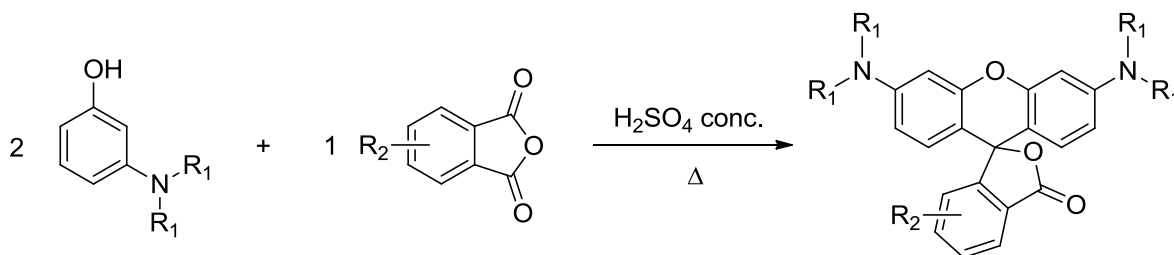
Esquema 21: Tentativa de síntese dos derivados de rodamina B.



Porém, mesmo após 48 horas de reação, não foi observado a formação dos produtos de interesse, com recuperação dos materiais de partida. Também foram realizados testes aumentando a proporção de NbCl_5 empregado na reação (50 e 100% em mol), porém, mesmo nestas condições não foi verificado o consumo do material de partida. A não ocorrência desta reação pode estar relacionado com as condições fortemente ácidas, $\text{NbCl}_5/\text{MeSO}_3\text{H}$, que protonam o grupo $-\text{NR}_2$ do derivado aminofenólico. O $-\text{NHR}_2^+$, recém protonado, é um grupo fortemente desativante e dificulta a ocorrência da reação. O grupo $-\text{NHR}_2^+$ desativa o anel aromático devido ao seu forte efeito captor indutivo (CONSTANTINO, 2004).

Em uma nova pesquisa na literatura, foi encontrado um trabalho descrito por Beija et. al (BEIJA, 2009), onde é descrito a síntese para os derivados de rodamina, por meio de uma metodologia sem solvente, utilizando uma pequena quantidade de ácido sulfúrico (3 a 4 gotas) como ácido de Lewis e aquecimento, como mostrado no Esquema 22.

Esquema 22: Síntese de derivados de rodamina B descrita por Beija et al.

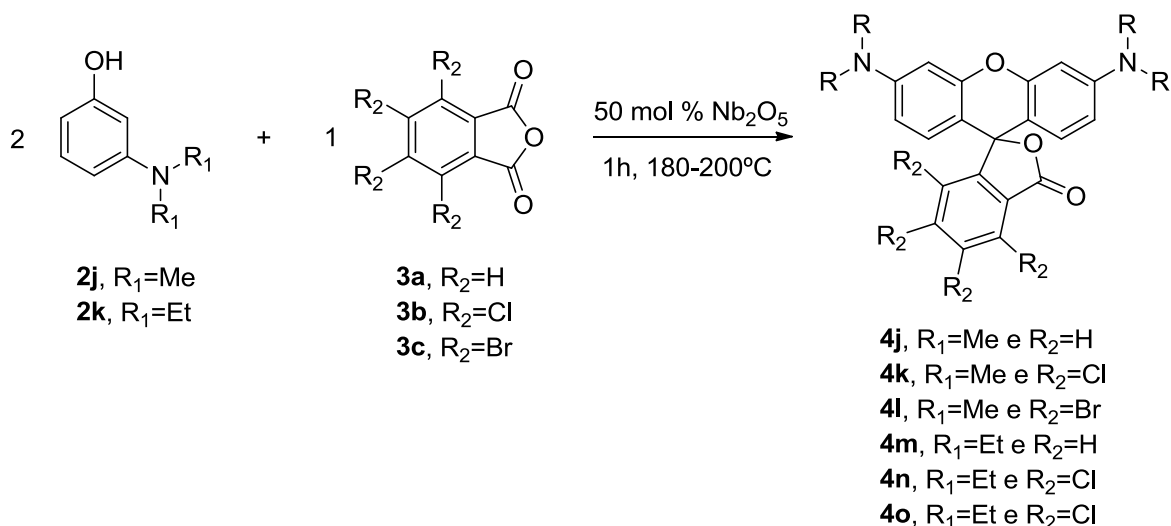


Atividades realizadas e discussão dos resultados

Portanto, com base na síntese descrita por Beija, propomos realizar a síntese dos derivados de rodamina B em uma metodologia sem solvente, utilizando o Nb₂O₅ HY-340, que é um óxido de nióbio com força ácida relativa a 70% do ácido sulfúrico.

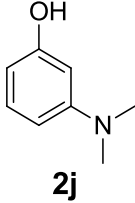
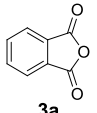
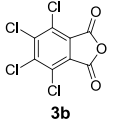
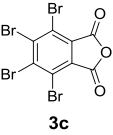
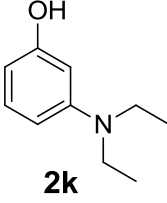
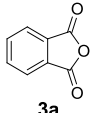
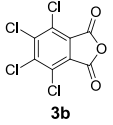
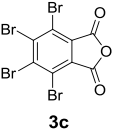
Reagiu-se 2,0 mmol do derivado aminofenólico (**2j** e **2k**) com 1,0 mmol dos derivados de anidrido ftálico (**3a-c**) na presença de 50 mol % de Nb₂O₅ e sob aquecimento de 180-200 °C. O tempo reacional foi fixado em 1 hora. Os resultados são mostrados no Esquema 23 e Tabela 12 a seguir.

Esquema 23: Síntese de derivados de rodamina B utilizando Nb₂O₅.



Atividades realizadas e discussão dos resultados

Tabela 12: Resultados obtidos na síntese de derivados de rodamina B utilizando Nb_2O_5 .

Derivado aminofenólico	Derivado de anidrido	Produto obtido	Rendimento (%)
 <p>2j</p>	 <p>3a</p>	4j	90
	 <p>3b</p>	4k	82
	 <p>3c</p>	4l	84
 <p>2k</p>	 <p>3a</p>	4m	85
	 <p>3b</p>	4n	81
	 <p>3c</p>	4o	79

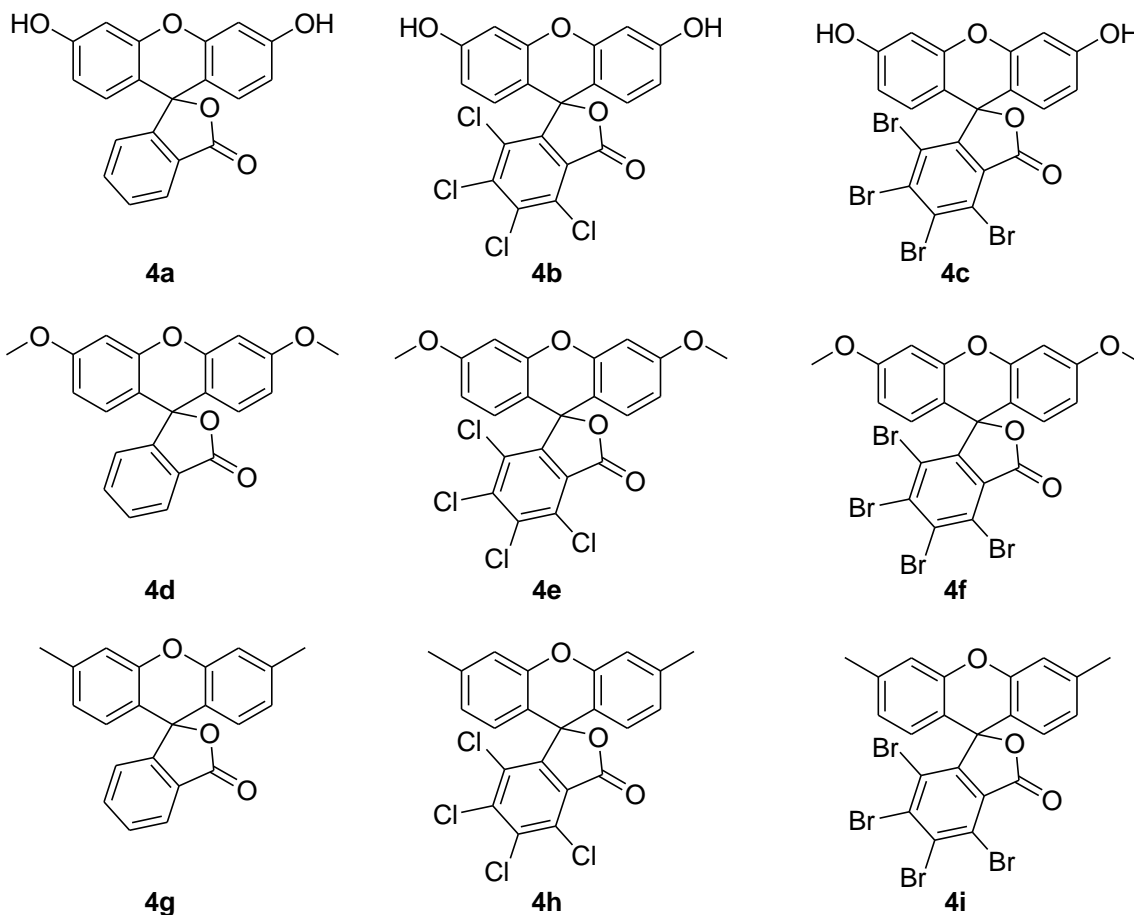
Analisando os resultados descritos na tabela 12, pode-se concluir que o Nb_2O_5 é um bom promotor para a reação de síntese de derivados da rodamina B, entre derivados aminofenólicos e derivados de anidrido ftálico, pois os produtos foram obtidos com altos rendimentos (de 79 a 90%), e em um tempo reacional fixo de apenas 1 hora.

3.3. Caracterização fotofísica dos derivados de fluoresceínas.

Frente aos bons resultados obtidos na síntese dos derivados de fluoresceínas, resolvemos então realizar a caracterização fotofísica dos derivados de fluoresceína, visando avaliar sua potencial aplicação como corantes sensibilizadores.

As caracterizações fotofísicas, medidas de absorção no UV e Fluorescência, foram realizadas para os derivados de fluoresceína **4(a-i)** (Figura 19). Como o objetivo principal do nosso estudo é a síntese de corantes para uso em dispositivos eletrônicos, esse estudo de caracterização é de fundamental importância.

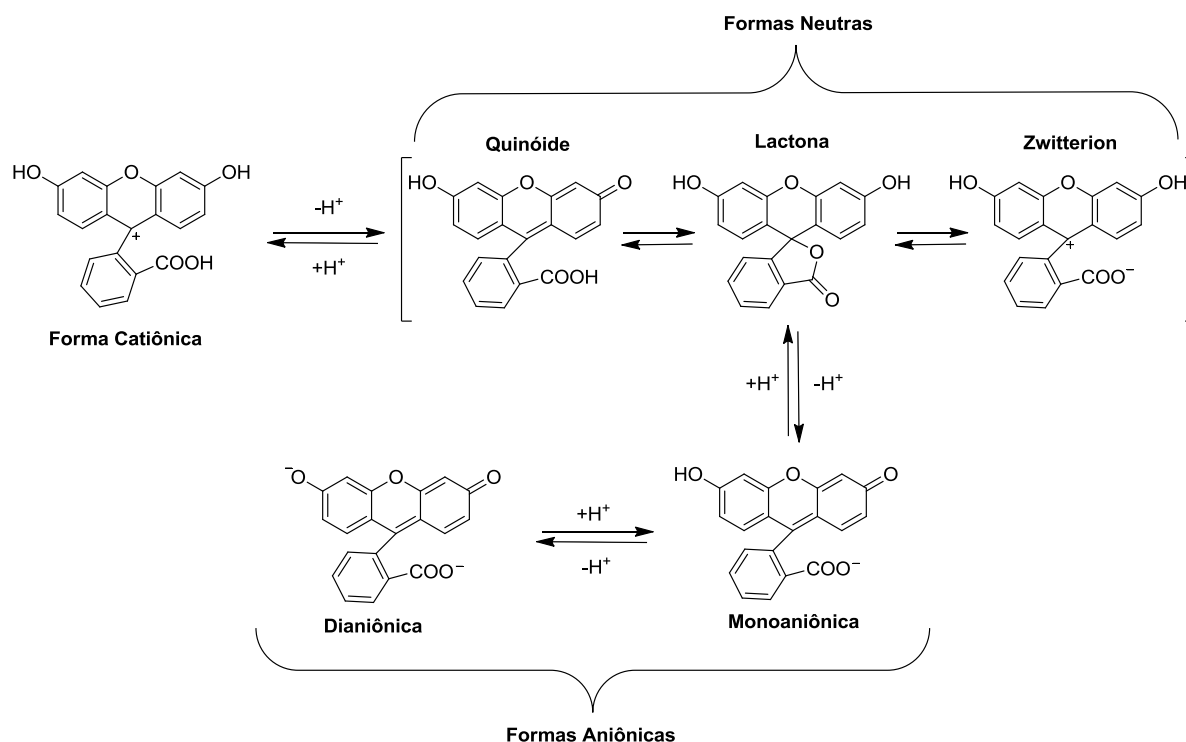
Figura 19: Derivados de fluoresceínas sintetizados e utilizados na caracterização fotofísica.



Uma determinada molécula é considerada um bom corante e apresenta uma boa performance em dispositivos eletrônicos, quando normalmente possui rendimento quântico próximo de 1 (ou seja, 100% dos fótons absorvidos são emitidos na forma de fluorescência), é quimicamente e termicamente estável, absorve luz na região do visível e é capaz de doar elétrons no estado excitado (HAGFELDT, 2010; MISHRA, 2009; KANAPARTHI, 2012). Portanto, foi realizado um estudo sobre a absorção (UV-Vis) e fluorescência desses compostos em solução, visando verificar seu comportamento óptico, para uma possível aplicação em dispositivos eletrônicos. Através desse estudo, também foi possível verificar a influência dos grupos substituintes e o efeito do solvente nos processos de absorção e emissão de luz desses compostos.

As propriedades dos derivados de fluoresceínas, são dependentes do pH do meio aonde estão inseridos, variando a sua estrutura conforme a variação do pH (JIN, 2007; ANTHONI, 1995; SJÖBACK, 1995; KIM, 2011; KLONIS, 1996; MARTIN, 1975). Ou seja, dependendo do que pH onde estão submetidos, os derivados de fluoresceína podem assumir formas catiônicas, neutras e aniônicas. No Esquema 24 a seguir, são mostradas as estruturas que a fluoresceína (**4a**) pode assumir nos diversos pHs (JIN, 2007; ANTHONI, 1995; SJÖBACK, 1995; KIM, 2011; KLONIS, 1996; MARTIN, 1975).

Esquema 24: Formas da fluoresceína dependendo do pH.



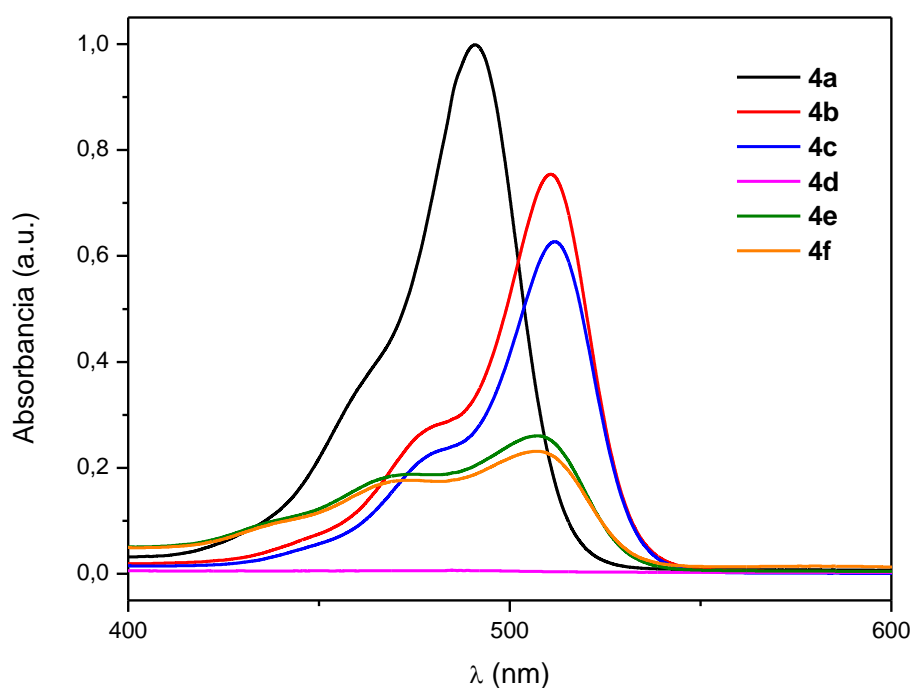
A forma catiônica da fluoresceína, ocorre em pH inferior a 1, já as formas neutras são predominantes em pH próximos a 3, e as formas aniônicas tem predominância em pH superiores a 5. Dentre as duas formas aniônicas, a forma monoaniônica ocorre entre pH 5 e 6, enquanto que a forma dianiônica ocorre em pH superior a 8 (JIN, 2007; ANTHONI, 1995; SJÖBACK, 1995; KIM, 2011; KLONIS, 1996; MARTIN, 1975). As formas neutras da fluoresceína possuem baixos comprimentos de absorção e baixos rendimentos quânticos, se comparados com as outras formas. Isso ocorre porque não há conjugação entre o grupo fenil e o grupo xanteno nessa estrutura, além da forma lactônica não absorver luz na região do visível. Uma maior conjugação estabiliza o estado excitado, e faz com que a molécula suporte melhor a energia absorvida, sem perder essa energia de forma não radiativa (relaxação). Dentre todas essas formas possíveis da fluoresceína, a forma dianiônica é a forma mais interessante, pois possui os maiores máximos de absorção (λ_{abs}) e emissão (λ_{em}), assim como os maiores rendimentos quânticos, devido ao fato da molécula estar completamente conjugada (JIN, 2007; ANTHONI, 1995; SJÖBACK, 1995; KIM, 2011; KLONIS, 1996; MARTIN, 1975).

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Portanto, as medidas de absorção e fluorescência dos derivados de fluoresceínas foram realizadas em pH fortemente alcalinos, utilizando uma solução de hidróxido de sódio com concentração 0,1 mol/L, visando obter a forma dianiônica dos derivados de fluoresceína.

Na Figura 20 e na Tabela 13 a seguir, estão mostrados os espectros de absorção UV-Vis em solução dos derivados de fluoresceína [4(a-f)] sintetizados e os resultados obtidos. Não foi possível realizar as medidas de UV-Vis dos derivados **4g**, **4h** e **4i**, pois eles não se mostraram solúveis na solução de NaOH. Isso se deve, ao fato desses derivados terem sua estrutura mais restrita e conseqüentemente não apresentarem as diversas formas estruturais que os demais derivados de fluoresceína possuem. As amostras **4(a-f)** foram dissolvidas na solução de NaOH, de forma que tivessem uma concentração de 1.10^{-5} mol/L.

Figura 20: Espectros de absorção UV-Vis para os derivados de fluoresceína, em solução com concentração de 1.10^{-5} mol/L.



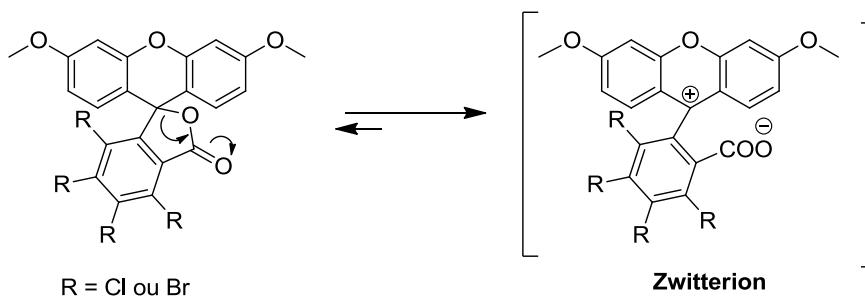
Atividades realizadas e discussão dos resultados

Tabela 13: Resultados obtidos nos espectros de absorção UV-Vis para os derivados de fluoresceína, em solução com concentração de $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

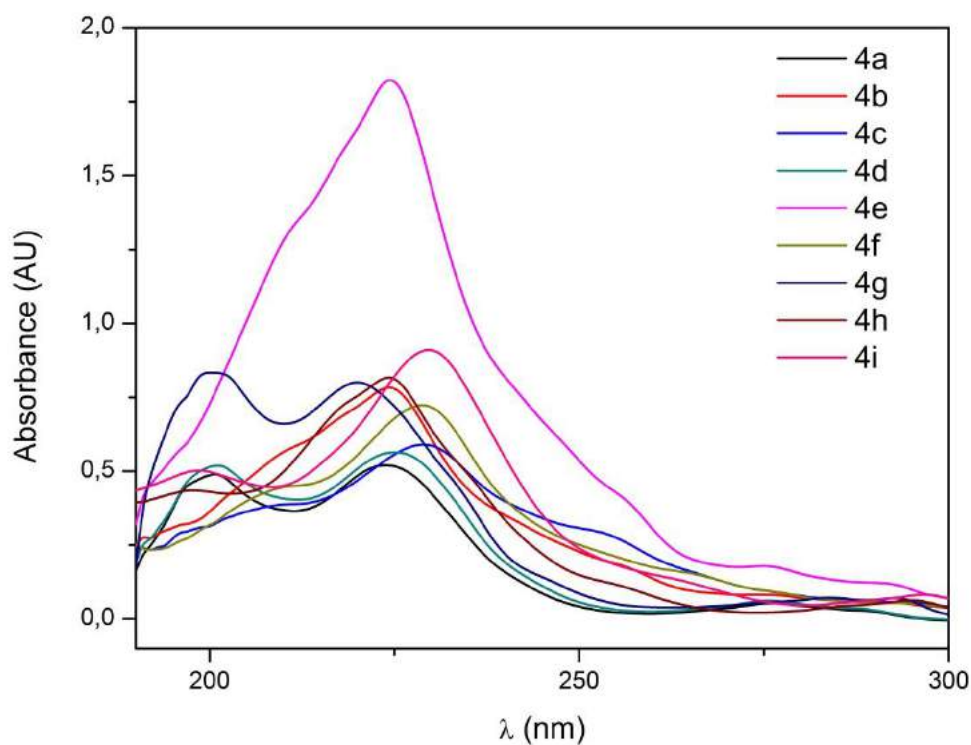
Amostra	$\lambda_{\text{max(abs)}} \text{ (nm)}$
4a	491
4b	511
4c	512
4d	476
4e	507
4f	507

Analisando a figura 20 e a tabela 13, podemos notar que o derivado **4a** é o que apresenta o maior valor na intensidade de absorção. A presença de halogênios na estrutura da fluoresceína (**4b** e **4c**) promovem um deslocamento batocrômico, ou seja, deslocam o máximo de absorção para λ maiores. Já no derivado **4d**, a presença do grupo OMe, diminui muito a intensidade de absorção, além de deslocar o máximo de absorção, para comprimento de ondas menores (efeito hipsocrômico). Isso ocorre, porque a presença do OMe no composto **4d**, faz com que a molécula não assuma a forma dianiônica, como ocorre nos derivados hidroxilados (**4a**, **4b** e **4c**), diminuindo sua capacidade de absorção e emissão de luz.

Os derivados metoxilados (**4d**, **4e** e **4f**), assumem provavelmente a estrutura Zwitteriônica, como pode ser mostrado no Esquema 24. A presença de haletos na estrutura, nos compostos **4e** e **4f**, aumenta a intensidade de absorção e desloca batocrômicamente o λ_{max} , devido ao caráter elétron-retirador dos haletos, que estabilizam melhor as cargas na forma Zwitteriônica desses derivados. (esquema 25)

Esquema 25: Provável estrutura dos derivados metoxilados de fluoresceínas.

Com o intuito de verificar os espectros de absorção de todos derivados sintetizados [4(a-i)], realizamos novas medidas de absorção, entretanto dessa vez as medidas foram feitas em solução MeCN 1.10^{-5} mol/L, visando a dissolução de todos os derivados. Os resultados são mostrados na Figura 21 e na Tabela 14.

Figura 21: Espectros de absorção UV-Vis para os derivados de fluoresceína, em solução de MeCN com concentração 1.10^{-5} mol/L.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Tabela 14: Resultados obtidos nos espectros de absorção UV-Vis para os derivados de fluoresceína, em solução de MeCN com concentração 1.10^{-5} mol/L.

Amostra	$\lambda_{\max(\text{abs})}$ (nm)
4a	224
4b	224
4c	229
4d	225
4e	224
4f	229
4g	200
4h	224
4i	230

Analisando os dados na figura 21 e na tabela 14, podemos notar claramente, a influência do solvente na caracterização óptica desses derivados. Onde observa-se um grande deslocamento hipsocrômico se comparado com as medidas feitas na solução de hidróxido de sódio. Isso pode ser explicado com base no esquema 24, onde os derivados de fluoresceína, quando solubilizados em solventes orgânicos (como nesse caso o MeCN), permanecem na forma lactônica, tendo menores deslocamentos no espectro eletromagnético (JIN, 2007; ANTHONI, 1995; SJÖBACK, 1995; KIM, 2011; KLONIS, 1996; MARTIN, 1975). Podemos observar um leve deslocamento batocrômico, quando os halogênios são adicionados à estrutura, aonde os derivados que apresentam o átomo de bromo, apresentam os maiores deslocamentos. O derivado **4e** é o que apresenta a maior intensidade de absorção, enquanto que os demais compostos apresentam intensidade de absorção bem próxima.

Dando sequência aos nossos estudos, realizamos as medidas de emissão de fluorescência para os derivados de fluoresceína. Os espectros de emissão foram obtidos a partir da excitação nos comprimentos de onda máximos de absorção. Os compostos **4(a-f)** foram solubilizados na solução de NaOH, de forma a obterem concentrações próximas a 1.10^{-5} mol/L. Os espectros de fluorescência e os dados obtidos são mostrados na figura 22 e na Tabela 15.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Figura 22: Espectros de emissão de fluorescência para os derivados de fluoresceína, em solução de NaOH com concentração 1.10^{-5} mol/L.

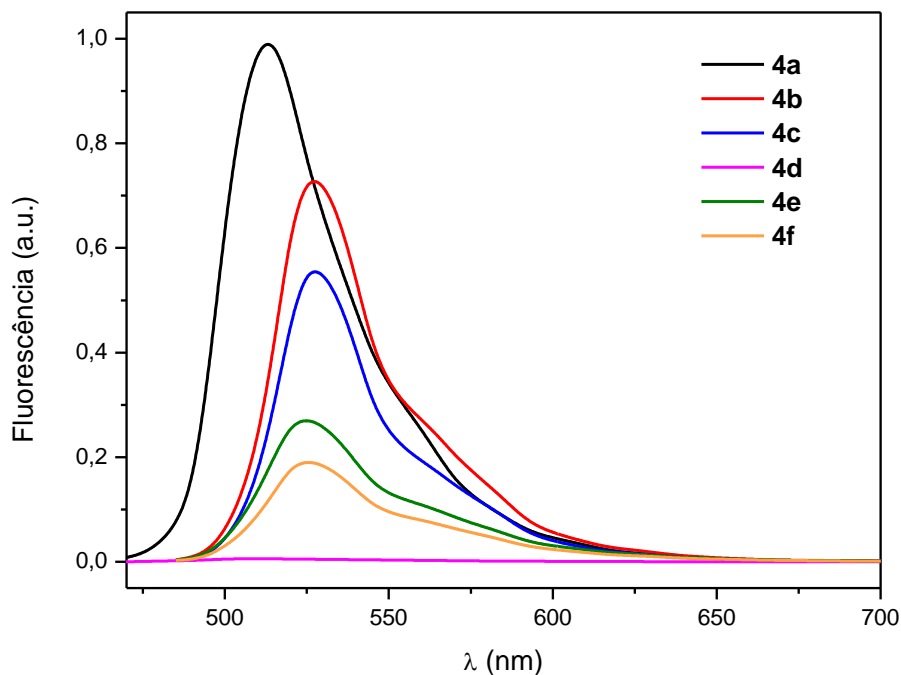


Tabela 15: Resultados obtidos nos espectros de emissão de fluorescência para os derivados de fluoresceína, em solução de NaOH com concentração 1.10^{-5} mol/L.

Amostra	$\lambda_{\text{max(em)}} \text{ (nm)}$
4a	515
4b	525
4c	525
4d	515
4e	525
4f	525

Analisando a tabela 15 e a figura 22, podemos notar que o composto **4a** é o que possui a maior intensidade de fluorescência. Podemos observar também o efeito batocrômico nos derivados halogenados (**4b**, **4c**, **4e** e **4f**). A diminuição da

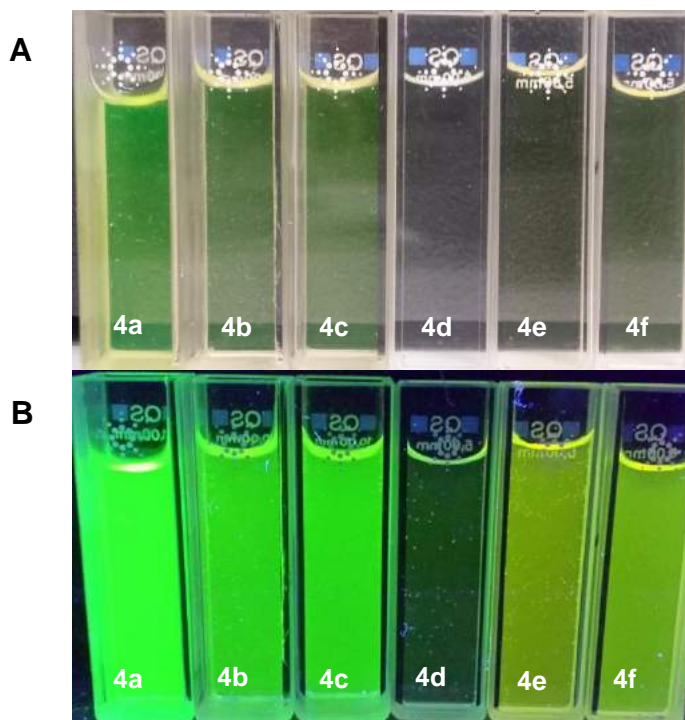
intensidade de fluorescência para estes compostos halogenados pode ser explicado pelo efeito do átomo pesado, onde átomos pesados como os haletos causam uma diminuição na intensidade de emissão (LAKOWICZ, 2006). Pode-se observar, que o composto **4d** possui baixíssima intensidade de fluorescência se comparado aos demais derivados, isso ocorre porque os derivados metoxilados não podem assumir a estrutura dianiônica (esquema 21), que por sua vez, é a estrutura que possui os maiores valores de intensidade de fluorescência. Já com a adição de haletos aos compostos metoxilados (compostos **4e** e **4f**), é observado um aumento na intensidade de emissão, devido ao caráter eletro-retirador desses grupos, que acaba estabilizando melhor a estrutura Zwitteriônica.

É importante ressaltar, que não foi possível medir a fluorescência das amostras solubilizadas em MeCN, isso porque, o máximo de absorção encontrado para essas medidas foi de 230 nm, e infelizmente o equipamento que possuímos em nossa universidade só mede a emissão a partir da excitação em comprimentos de onda superiores a 360 nm.

Na Figura 23 a seguir, segue uma comparação do comportamento óptico dos derivados **4(a-f)** quando submetidos a luz branca, e quando irradiados por luz ultravioleta com λ de 365nm.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Figura 23: Foto dos derivados **4(a-i)** quando: **A** – irradiados por luz branca; **B** – irradiados por radiação ultravioleta com $\lambda=365\text{nm}$.



Uma determinada molécula é considerada fluorescente, quando absorve energia na região do ultravioleta e emite essa energia luminosa na região do visível (WALL, 2014; WURTH, 2011; RURACK, 2011; SHAW, 2007). A figura 22 confirma o que foi observado nos espectros de emissão, aonde podemos perceber que os compostos **4a**, **4b** e **4c** são os mais fluorescentes, devido à presença do grupo OH na estrutura, e a possibilidade de formar a estrutura dianiônica quando estão em meio básico.

Na Tabela 16, são apresentados todos os resultados obtidos, assim como alguns outros parâmetros importantes que foram calculados a partir dos valores obtidos experimentalmente.

Atividades realizadas e discussão dos resultados**Tabela 16:** Resultados obtidos na caracterização fotofísica dos derivados de fluoresceína.

Amostra	$\lambda_{\text{max(abs)}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max(em)}}$ (nm)	$\Delta\nu$ (nm)	ϵ (L.M ⁻¹ .cm ⁻¹)	Φ_f *
4a	491	515	24	$1,1 \cdot 10^5$	0,93
4b	511	525	14	$5,0 \cdot 10^4$	0,75
4c	512	525	13	$5,7 \cdot 10^4$	0,72
4d	476	515	39	$2,7 \cdot 10^3$	0,63
4e	507	525	29	$7,4 \cdot 10^3$	0,78
4f	507	525	29	$3,4 \cdot 10^4$	0,60

* O Rendimento quântico foi calculado como descrito na literatura (WALL, 2014; WURTH, 2011; RURACK, 2011; SHAW, 2007), utilizando uma solução de NaOH 0,1M como solvente, e o a fluoresceína comercial como padrão ($\Phi_f=0,93$).

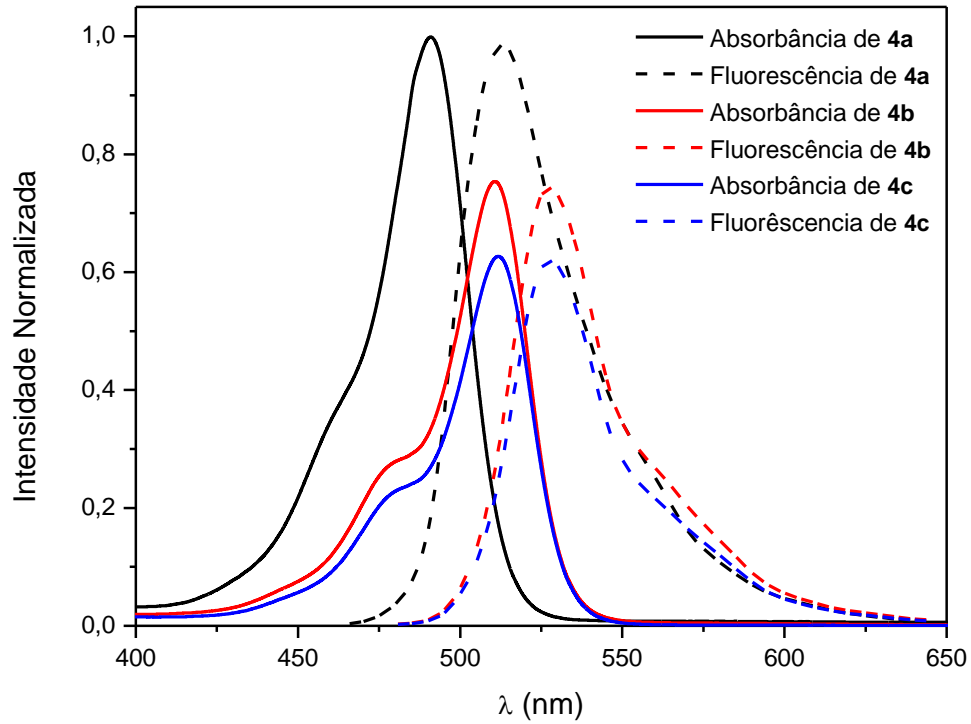
Os valores de $\Delta\nu$ variaram de 14 a 39 nm, o que indica que o estado excitado é estabilizado e perde pouca energia em processos de rearranjo e mudanças estruturais (LAKOWICZ, 2006). Analisando a tabela 15, podemos notar também que obtivemos ótimos valores do coeficiente de absorvidade molar (ϵ), variando de $2,7 \times 10^3$ a $1,1 \times 10^5$ L M⁻¹ cm⁻¹, indicando uma boa absorção por mol dos derivados sintetizados.

O rendimento quântico, Φ_f , é outro parâmetro importantíssimo, que compara a quantidade de fótons absorvida pela molécula, com a quantidade de fótons emitidos. Em outras palavras, quanto maior o rendimento quântico, melhor o comportamento fluorescente da molécula envolvida. Analisando a tabela, podemos concluir que obtivemos ótimos rendimentos quânticos, que variaram de 60,2 a 93,4%, o que indica que a maioria dos fótons absorvidos foram emitidos, com pouca perda energética em processos não radiativos.

Na Figura 24 seguir, é mostrado um gráfico comparando as absorções e emissões dos derivados **4a**, **4b** e **4c**, que foram as moléculas que apresentaram os melhores resultados em nossos estudos.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Figura 24: Espectros de absorção e emissão dos derivados de fluoresceína **4a**, **4b** e **4c**, em solução de NaOH com concentração $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

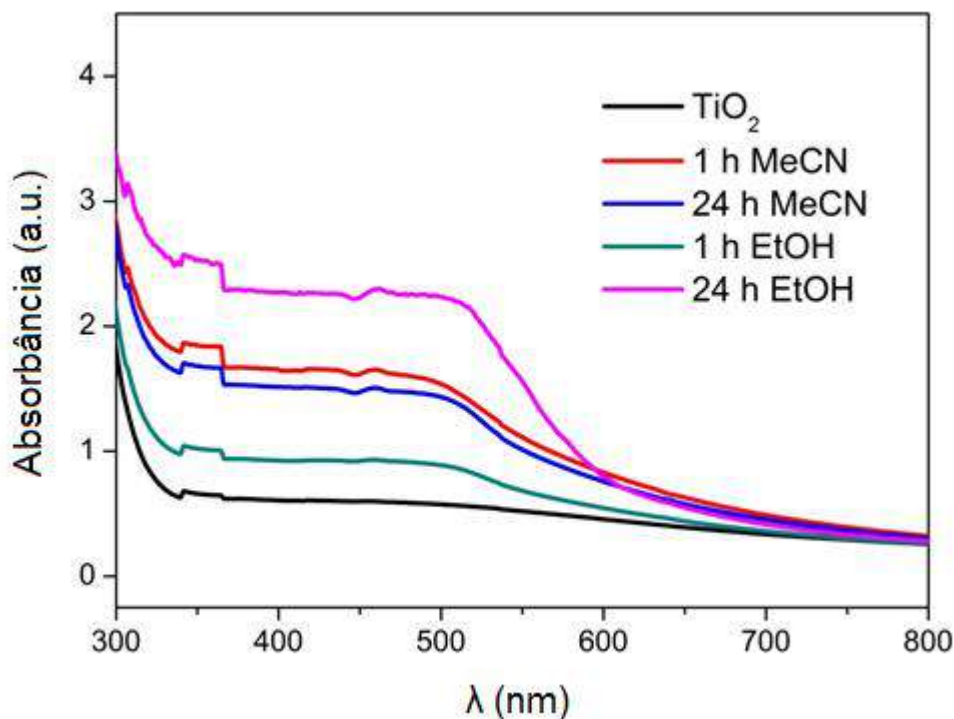


3.4. Aplicação dos derivados de fluoresceína em células solares de Gratzel.

Devido aos bons resultados obtidos no estudo fotofísico para os derivados de fluoresceínas [4(a-f)], resolvemos aplicar alguns destes compostos em uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC), também conhecida como célula solar de Gratzel. Foram escolhidos os compostos **4a**, **4b** e **4c**, por terem apresentado as maiores intensidades de absorção, emissão e rendimento quântico dentre todas as demais moléculas.

Primeiramente, foi realizado um teste de adsorção do corante no substrato de TiO_2 . Foram preparados soluções do composto **4a** em EtOH e MeCN, com concentração de 500 μM . Os filmes de TiO_2 foram então imersos nestas soluções por determinado período de tempo. O corante foi desorvido com amônia, e então medido a sua taxa de adsorção. Os resultados obtidos são descritos na Figura 25.

Figura 25: Teste de adsorção do composto **4a** no TiO_2 .



Atividades realizadas e discussão dos resultados

Analisando o gráfico da Figura 25, podemos notar que na solução de EtOH, o tempo ideal de adsorção é de 24 horas, uma que vez que, a quantidade de corante adsorvido no filme, após as 24 horas é quase 3 vezes maior do que a quantidade adsorvida em apenas 1 hora. Já para a solução em MeCN, o tempo ideal é de apenas 1 hora, sendo que após esse período, a adsorção no filme diminui.

Sendo assim, para fabricação das células solares, foram feitas soluções com concentração 500 μM dos compostos **4a**, **4b** e **4c** em EtOH e MeCN, e os filmes de TiO_2 foram então imersos nestas soluções. O contra eletrodo foi fabricado através da deposição de H_2PtCl_6 em FTO. Os eletrodos foram então ensanduichados, e a solução eletrolítica (DYERS BV12) foi adicionada entre eles.

Para analisar a eficiência da célula solar sensibilizada com os derivados de fluoresceína, foram feitas curvas de corrente versus a tensão aplicada ($I \times V$), sob iluminação, utilizando uma unidade de fonte de medida Keithley 2400 e um simulador solar Oriel com filtro AM1.5. A eficiência de conversão da célula (η) foi calculada através da seguinte equação:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} = \frac{V_{\max} J_{\max}}{P_{\text{in}}}$$

onde V_{\max} e J_{\max} são, respectivamente, a tensão e densidade de corrente, na qual a potência elétrica gerada pela célula é máxima (P_{\max}).

Outro parâmetro importante, calculado neste estudo foi o fator de preenchimento (FF - *fillfactor*):

$$\text{FF} = \frac{V_{\max} J_{\max}}{V_{\text{OC}} J_{\text{SC}}}$$

Atividades realizadas e discussão dos resultados

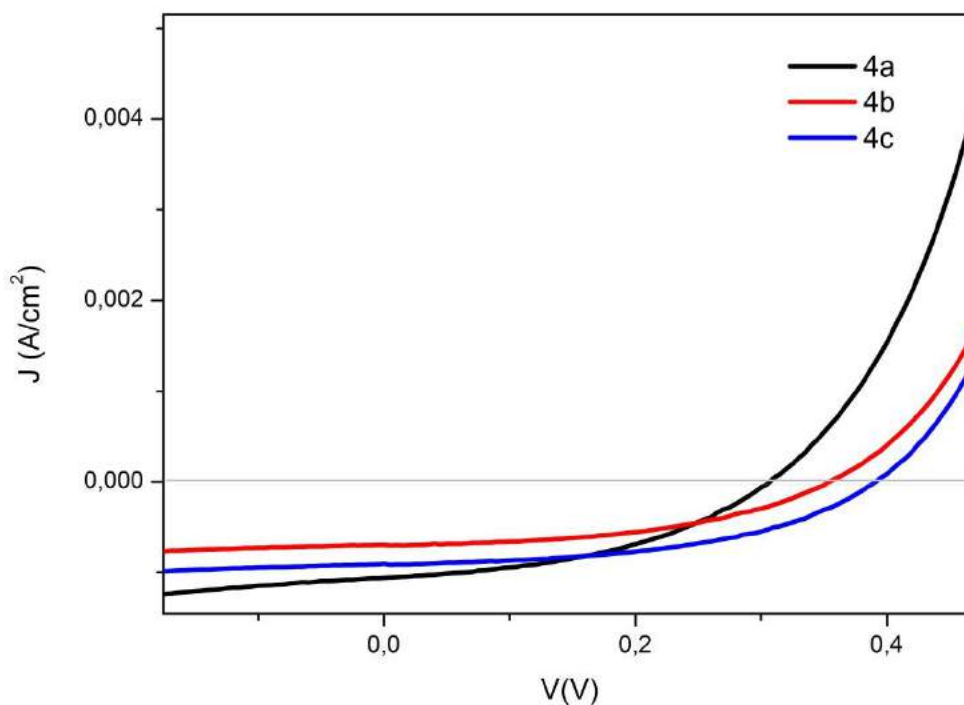
onde J_{sc} (A/cm^2) é a densidade de foto-corrente de curto-circuito ($V = 0$) e V_{oc} (V) é a tensão de circuito aberto ($J = 0$). O fator de preenchimento está relacionado com o ponto de potência máxima da célula, ou seja, quanto maior o seu valor, mais eficiente o dispositivo.

Os resultados obtidos são descritos nas Tabelas 17 e 18 e Figuras 26 e 27.

Tabela 17: Resultados obtidos para as células dos compostos **4a**, **4b** e **4c** em etanol.

	Imersão (h)	Corante adsorvido ($nmol.cm^{-2}$)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{max} (V)	FF	Eficiência η (%)
4a	24	119	0,29	1,24	0,18	0,38	0,130
4b	24	23	0,307	1,00	0,19	0,39	0,114
4c	24	18	0,39	0,97	0,26	0,45	0,172

Figura 26: Gráfico dos Resultados obtidos para as células dos compostos **4a**, **4b** e **4c** em etanol.

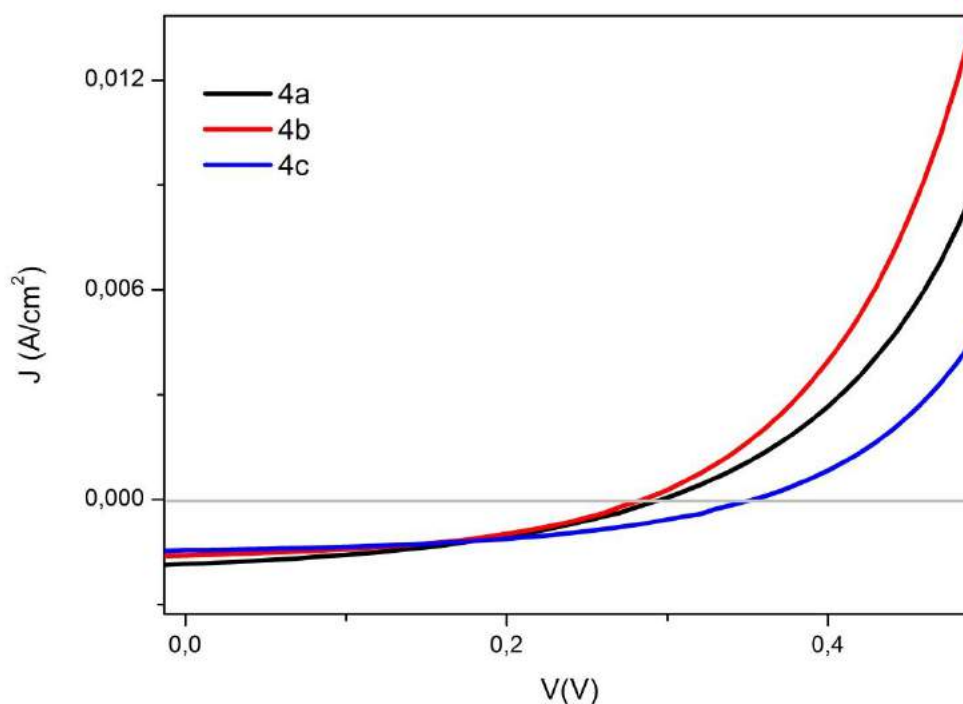


Atividades realizadas e discussão dos resultados

Tabela 18: Resultados obtidos para as células dos compostos **4a**, **4b** e **4c** em MeCN.

	Imersão (h)	Corante adsorvido (nmol.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{max} (V)	FF	Eficiência η (%)
4a	2	177	0,300	1,83	0,19	0,39	0,213
4b	2	101	0,284	1,68	0,18	0,42	0,201
4c	2	39	0,331	1,76	0,21	0,40	0,230

Figura 27: Gráfico dos Resultados obtidos para as células dos compostos **4a**, **4b** e **4c** em MeCN.



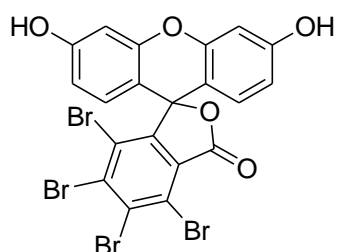
Analisando as tabelas e os gráficos acima, podemos observar que o número de moléculas de **4c** adsorvidas é menor se comparado aos demais compostos, tanto em etanol quanto em MeCN, muito provavelmente devido ao maior tamanho dos átomos de bromo que estão presentes nesta estrutura. Para **4b**, a quantidade de corante adsorvido em MeCN é 5 vezes maior que o mesmo corante em etanol, isto pode estar associado a estrutura de cada corante, aonde a presença de um solvente prótico como o etanol, pode promover uma mudança na estrutura do corante.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

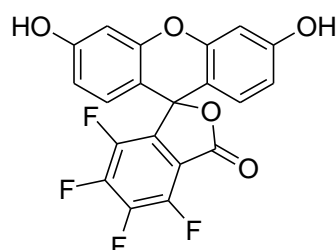
As melhores eficiências para estas células são observadas quando o corante foi dissolvido em MeCN. Como dito anteriormente, este comportamento deve estar associado ao arranjo estrutural de cada molécula em cada solvente. As células solares sensibilizadas com o derivado **4c** foram as que apresentaram as maiores eficiências em ambos os solventes (MeCN e etanol), isto deve estar relacionado ao *band gap* do material, uma vez que é uma propriedade intrínseca, no qual o V_{oc} é dependente (MAI, 2014). Além disso, os átomos de bromo na estrutura do **4c**, podem proporcionar uma ancoragem mais eficiente no TiO_2 , levando a uma melhor injeção de elétrons banda de valência do semiconductor.

Na Figura 28, segue uma breve comparação com um resultado descrito por Funabiki e colaboradores (em MeCN), onde um derivado fluorado de fluoresceína é utilizado como corante em um dispositivo de Gratzel (FUNABIKI, 2006).

Figura 28: Comparação dos resultados obtidos na eficiência das DSSC.



Eficiência = 0,23

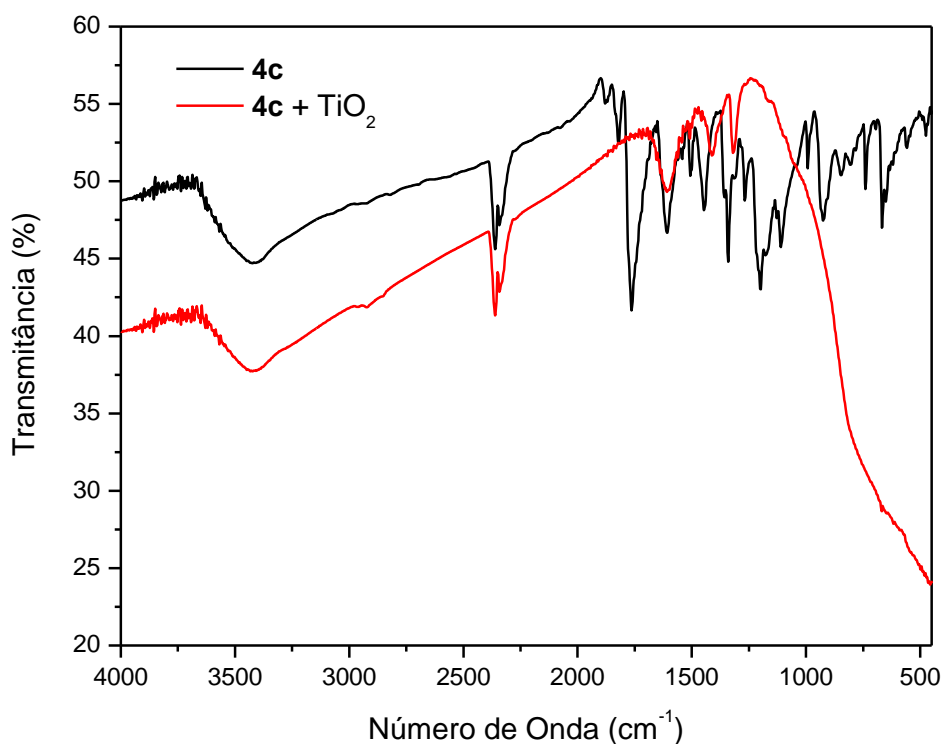


Eficiência = 0,36

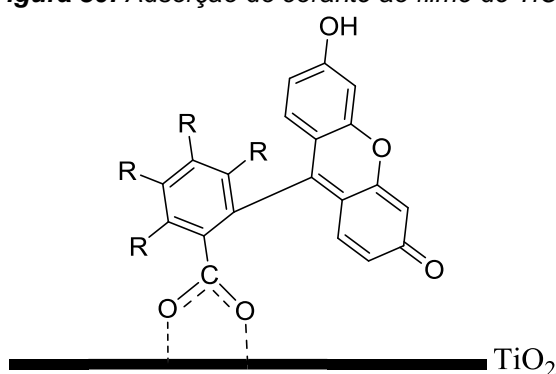
Molécula estudada por Funabiki e colaboradores (FUNABIKI, 2006)

Analisando a Figura 28, podemos concluir que alcançamos um bom resultado, uma vez que a eficiência obtida em nossos estudos está próxima ao valor obtido para moléculas parecidas sintetizadas por Funabiki e colaboradores (FUNABIKI, 2006).

Dando sequência aos nossos estudos sobre as células solares de Grätzel, buscamos informações sobre a interação do corante de fluoresceína com o filme de TiO_2 . Para esse fim, foram realizadas medidas de FTIR do derivado **4c** isolado, e comparado com o espectro do corante **4c** ancorado no TiO_2 (**4c** + TiO_2). Os espectros de FTIR são mostrados na Figura 29.

Figura 29: Espectro de FTIR do composto **4c** e **4c** + TiO₂.

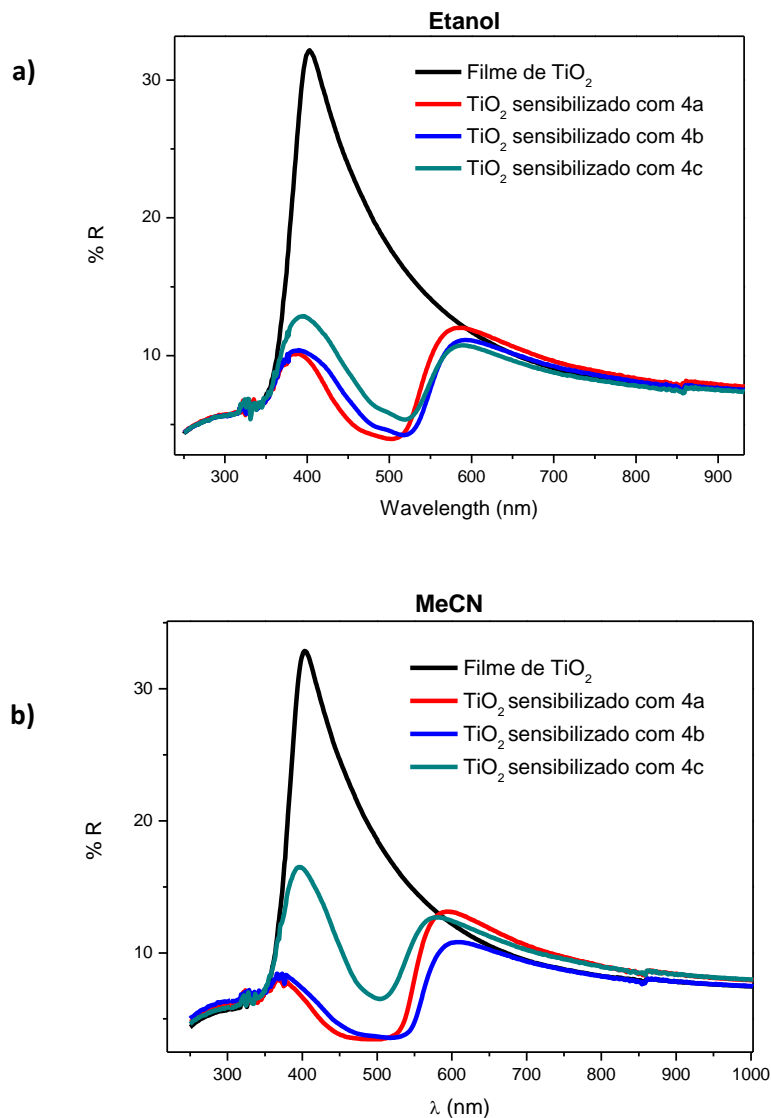
Analisando os espectros de FTIR, é possível observar o desaparecimento da banda referente à ligação C=O em 1756 cm^{-1} no espectro **4c** + TiO₂ (linha vermelha) comparado ao espectro do derivado **4c** puro. Isso provavelmente indica que o corante deve ser adsorvido no filme de TiO₂ através do grupo carboxílico (COOH), como mostrado na Figura 30 a seguir.

Figura 30: Adsorção do corante ao filme de TiO₂.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Visando entender melhor os resultados obtidos na eficiência das células solares, foram realizadas medidas de reflectância para verificar o efeito de aglomeração do corante quando associado ao filme de TiO_2 . (Figura 31)

Figura 31: Espectros de Reflectância do corante em: **a)** Etanol e **b)** Acetonitrila (MeCN).

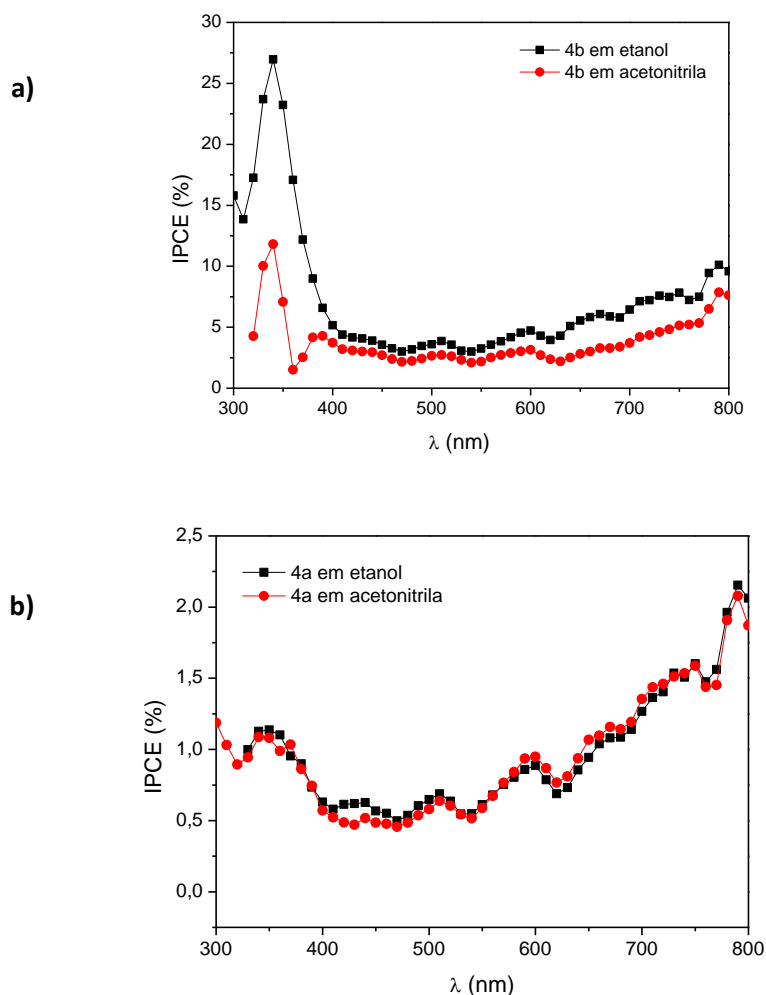


Analisando os espectros de reflectância, podemos observar um alargamento das bandas referentes aos espectros dos filmes sensibilizados com os corantes se comparado ao espectro do filme de TiO_2 isolado. Esse comportamento sugere a existência de agregados, o que pode ter efeito positivo ou negativo na eficiência da célula solar, dependendo do tipo de agregado (J ou H) que é formado (EISFELD, 2006). Os agregados J são caracterizados por um deslocamento da banda de

Atividades realizadas e discussão dos resultados

absorção para o vermelho (maiores λ), e devido a esse deslocamento a luz é absorvida em comprimentos de onda maiores e conseqüentemente mais elétrons são injetados na banda de condução do TiO_2 , resultando em um maior rendimento quântico. Já os agregados H, de maneira oposta, são caracterizados por um deslocamento hipsocrômico da banda de absorção (λ menores), e conseqüentemente a luz é absorvida próxima ao azul e menos elétrons são injetados no TiO_2 , levando a uma diminuição no rendimento quântico (EISFELD, 2006; SAYAMA, 2003). Foram realizadas medidas de IPCE das células solares dos corantes de fluoresceínas, visando determinar o tipo de agregação que ocorrem nos corantes, os espectros de IPCE são mostrados na Figura 32 a seguir.

Figure 32: IPCE das células solares usando: **a)** O corante **4a** em etanol e em acetonitrila; **b)** O corante **4b** em etanol e em acetonitrila.



Atividades realizadas e discussão dos resultados

As medidas de IPCE (*Incident photon-to-current efficiency*) indicam quão eficientemente determinado dispositivo converte energia luminosa em energia elétrica em um comprimento de onda específico.

Analisando os resultados obtidos, podemos notar que há um descolamento do máximo de absorção do corante na célula solar, para comprimentos de onda menores se comparado ao corante isolado, indicando a formação de agregados H. Portanto, isso significa que o corante está absorvendo luz em comprimentos menores, e não está injetando elétrons suficientemente no TiO_2 , devido a recombinação do par elétron/buraco ou outros efeitos, que diminuem o rendimento quântico final do dispositivo solar (EISFELD, 2006; SAYAMA, 2003).

3.5. Aplicação dos derivados de fluoresceínas como iniciador de reações de polimerização.

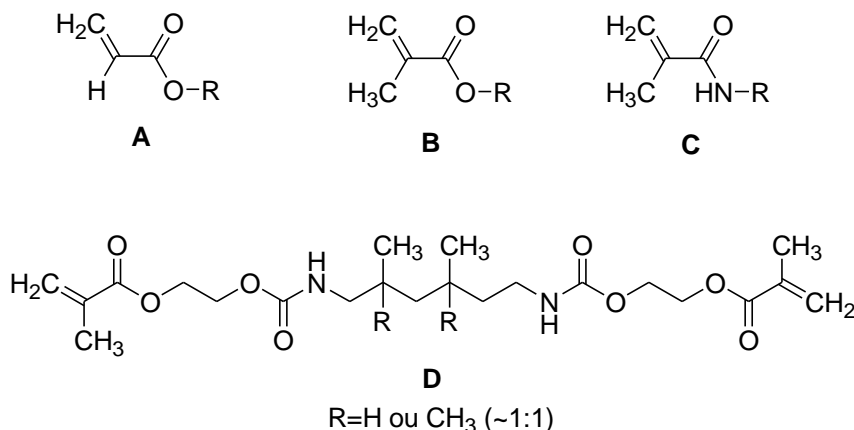
Foi realizado um trabalho de colaboração com o mestrando Rafael Turra Alarcon, aluno do programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Gilbert Bannach do Laboratório de Análise Térmica da UNESP-Bauru. O objetivo deste estudo foi verificar o desempenho dos derivados de fluoresceína como iniciadores em reações de fotopolimerização de resinas dimetacrilato.

Nos últimos anos, houve um aumento no interesse pelo estudo da reação fotoquímica para a obtenção de polímeros, não devido somente as suas vastas aplicações, mas também devido ao seu ponto de vista técnico, ecológico e econômico (RODRIGUES, 2003). A fotopolimerização de resinas de dimetacrilatos vem sendo vastamente aplicadas na odontologia (como material para restauração dentária, selamento de fissuras, cimentação e adesivo), e também na indústria, visando a produção de uma grande variedade de outros produtos como: revestimentos para fibras ópticas, lentes de contato e materiais para impressão (JAKUBIAK, 2000; LU, 2001; YE, 2007).

Existem basicamente dois tipos de monômeros utilizados em resinas adesivas: os monômeros lineares (um grupo funcional) que possuem apenas um grupo C=C, e os monômeros *cross-link*, onde estão presentes dois ou mais grupos C=C. Os monômeros mais utilizados nessas resinas adesivas são: acrílicos (linear), metacrílicos (linear), metacrilamida (linear) e os dimetacrilatos (*cross-link*). Os monômeros dimetacrilatos são os mais utilizados em resinas adesivas, devido as suas vantagens se comparado aos polímeros lineares, dentre elas, são mais resistentes, tem melhores propriedades mecânicas e não são solúveis em água (LANDUYT, 2007; MOSZNER, 2005; MOSZNER, 2001). (Figura 33)

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Figura 33: Estrutura do monômero: A – acrílica; B – metacrílica; C – metacrilamida e D – uretano dimetacrilato.

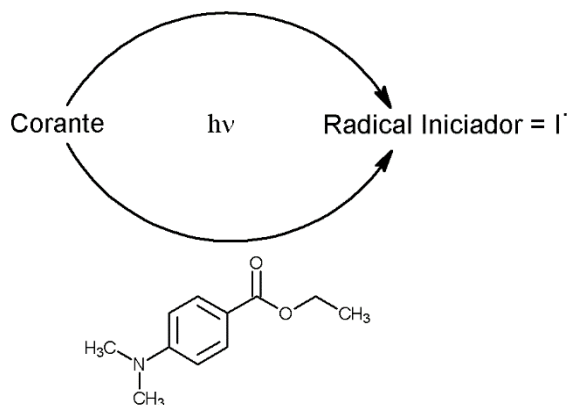


Um dos monômeros dimetacrilatos mais comuns utilizado em resinas fotopolimerizadas é o uretano dimetacrilato (UDMA) (**D**). O UDMA tem peso molecular de 470,56 g/mol, densidade de 1,11g/cm³ e viscosidade entre 5000-10000 mPa.s, é transparente, incolor, tem baixo odor e é hidrofóbico (LANDUYT, 2007; MOSZNER, 2005; MOSZNER, 2001).

Visando a síntese do polímero a base de UDMA, foram utilizados os derivados de fluoresceína **4(a-f)** para atuar como corante fotoiniciador, juntamente com um coiniciador (*p*-dietilaminobenzoato de etila) e o monômero de UDMA. Foram utilizados somente esses derivados de fluoresceína, uma vez que somente esses compostos apresentaram sensibilidade à luz iniciadora com comprimento de onda de 430-490 nm.

Basicamente o processo de fotopolimerização se inicia através da incidência da luz azul (430-490 nm) na mistura dos iniciadores (corante e coiniciador) e do monômero, o corante é então excitado e promove a cisão homolítica de alguma ligação H-C da amina terciária do coiniciador, formando assim o radical iniciador (I[•]). (Figura 34)

Figura 34: Mecanismo para formação de radical com corantes fotossintetizados.

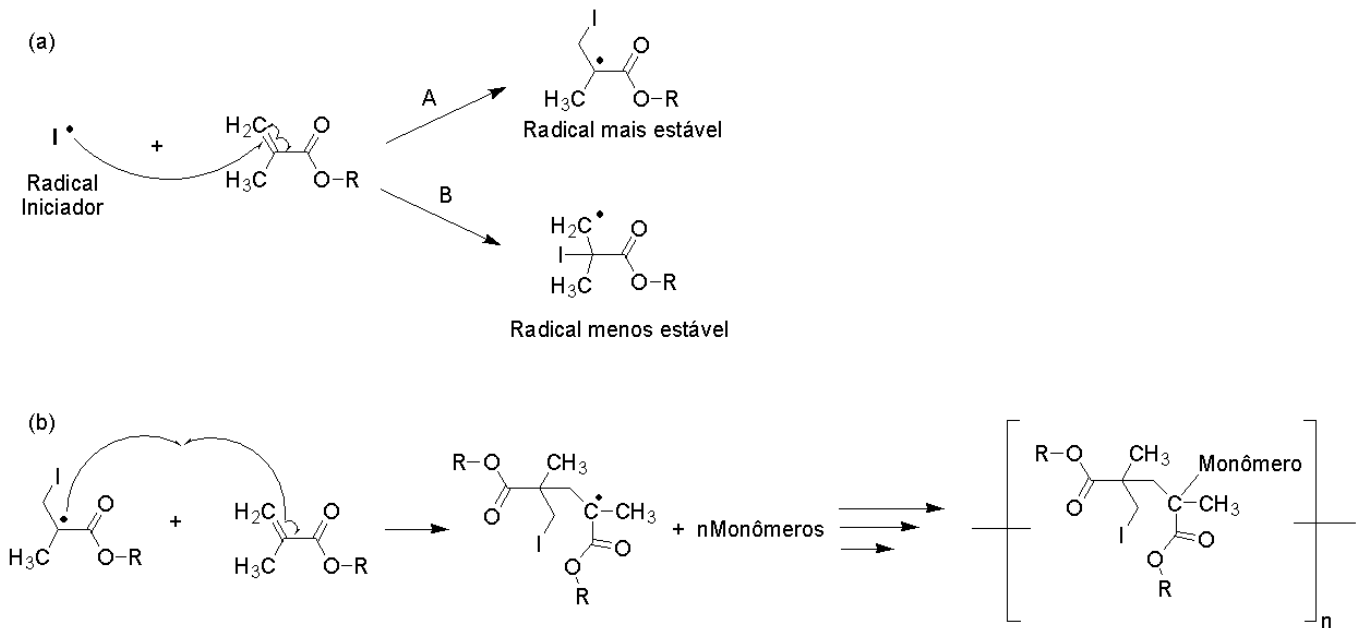


O radical gerado na amina terciária ataca e provoca a cisão homolítica da ligação π ($\text{C}=\text{C}$) dos monômeros dimetacrilatos, produzindo assim novos radicais, levando a etapa de propagação (FISCHER, 2001; HARIKRISHNA, 2013; MORANCHO, 2008). Dois radicais podem ser formados: o terciário (estável) e o primário (menos estável), ambos podem propagar a polimerização. (Esquema 26)

A etapa de terminação pode ocorrer de acordo com dois processos de reação. No primeiro processo pode ocorrer uma reação entre o radical formado no monômero dimetacrilato com um radical qualquer de um dos coiniciadores. O segundo processo envolve uma reação entre dois radicais presentes nos monômeros, como pode ser visto no Esquema 26b.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Esquema 26: Produção de novos radicais (a) e etapas de propagação e terminação nos monômeros dimetacrilatos (b).



O grau de conversão (GC) dos polímeros foi determinado através do FTIR, monitorando a banda próxima a 1640 cm^{-1} (1637 cm^{-1} para o UDMA) referente as vibrações do estiramento da ligação C=C, conforme o polímero vai sendo formado essa banda diminui. Foram obtidos um espectro a cada 10 segundos, dando um total de 47 espectros para cada polímero.

Através da equação abaixo, é possível determinar o grau de conversão e construir um gráfico de conversão em função do tempo (PFEIFER, 2009; XIAO, 2015; ALBUQUERQUE, 2013; ALBUQUERQUE, 2015; SHIN, 2009; XIAO, 2015; STANSBURY, 2001; FLOYD, 2006; YE, 2007; PODGÓRSKI, 2010; ZHANG, 2015).

$$\text{GC} = \{1 - [(T_{t=0}(1637 \text{ cm}^{-1}) / T_{t=x}(1637 \text{ cm}^{-1}))]\} \times (-1000)$$

Os resultados obtidos para a conversão do polímero são descritos na Figura 35 e na Tabela 19 a seguir.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Figura 35: Grau de conversão de monômeros para polímeros com os diferentes sistemas iniciadores.

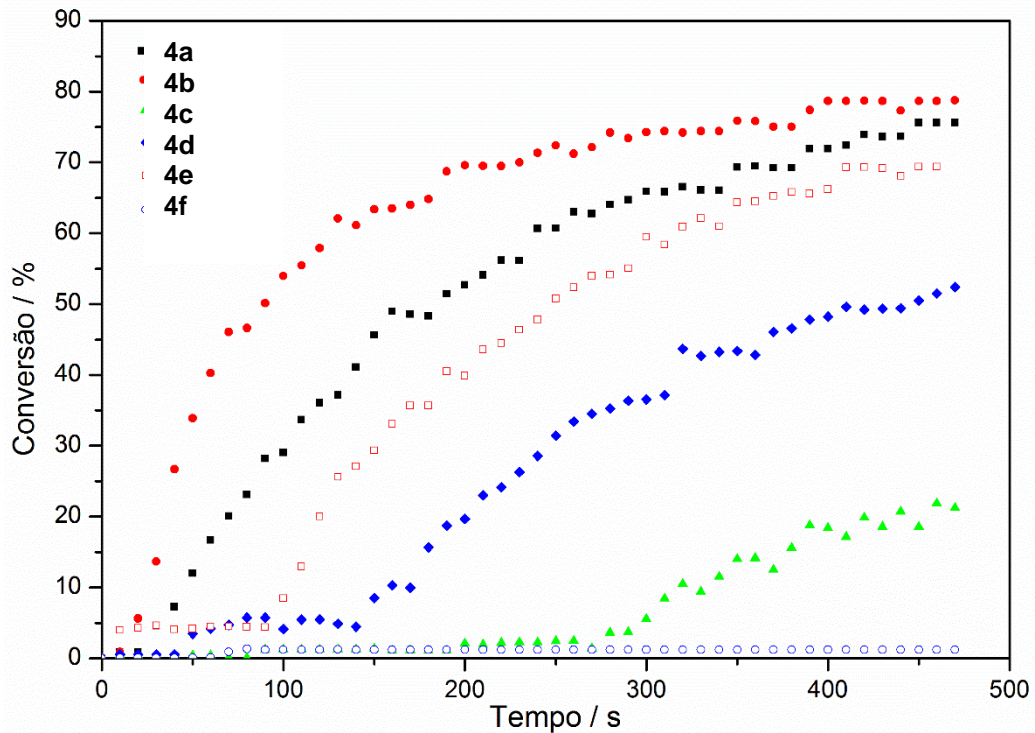


Tabela 19: Grau de conversão dos monômeros para polímeros com diferentes sistemas iniciadores.

Sistema iniciador	10 segundos	20 segundos	50 segundos	100 segundos	200 segundos	350 segundos	420 segundos	470 segundos
1a	0,86 %	0,87 %	11,99 %	29,01 %	52,70 %	69,34 %	73,92 %	75,59 %
1b	0,86 %	5,61 %	33,86 %	53,94 %	69,60 %	75,86 %	78,71 %	78,73 %
1c	0,38 %	0,36 %	0,36 %	1,19 %	2,03 %	13,96 %	19,82 %	21,18 %
1d	0,54 %	0,54 %	3,44 %	4,10 %	19,66 %	43,37 %	49,22 %	52,36 %
1e	3,96 %	4,26 %	4,14 %	8,45 %	39,89 %	64,34 %	69,31 %	69,36 %
1f	0,03 %	0,03 %	0,04 %	1,21 %	1,21 %	1,21 %	1,21 %	1,21 %

Analisando a Figura 35 e a Tabela 19, o sistema **4a** mostrou ter uma baixa conversão nos primeiros 20 segundos, apenas 0,87%, após 200 segundos houve mais da metade dos monômeros convertidos (52,70%), o que é uma quantidade considerável, no tempo final de 470 segundos houve uma conversão de 75,59% o que é considerado um bom resultado em polímeros de intercruzamento. Já para o sistema **4b** é evidenciado a mesma conversão nos primeiros 10 segundos, de apenas 0,86%, entretanto em 20 segundos houve um salto de conversão para 5,61% o que é superior ao observado em **4a**, em 100 segundos já houve a metade

Atividades realizadas e discussão dos resultados

dos monômeros convertidos em polímeros 53,94%, nota-se que houve um patamar de conversão em 350 segundos 75,86%. Esse sistema mostrou a maior conversão total, quando comparada com as demais (78,73%), este fato deve-se provavelmente a presença dos átomos de cloro ligados a estrutura da fluoresceína. O sistema **4c** mostrou uma baixíssima conversão até 50 segundos (0,36%), havendo uma conversão considerável em apenas 420 segundos, de 19,82%. Ao final de 470 segundos obteve-se apenas 21,18% de conversão. Essa discrepância está relacionada a modificação dos grupos substituintes do anel aromático na estrutura da fluoresceína, para o **4c** existem átomos de bromo ligados, os quais podem estabilizar os radicais gerados na excitação, estes por fim não clivam a ligação π (C=C) dos monômeros.

Para o sistema **4d** a conversão foi baixa até 100 segundos (4,10%), começando a ter um patamar em 350 segundos com conversão de 43,37% e uma conversão final de 52,36%, um valor próximo a metade dos monômeros. Tal sistema mostrou-se inferior ao sistema **4a**, mesmo ambos não tendo haletos em sua estrutura. Contudo na estrutura **4d** os grupos hidroxila não estão presentes, e este fato provavelmente torna a clivagem não tão efetiva. O sistema **4e** teve uma conversão superior aos demais em 10 segundos (3,96%), e em 350 segundos ocorreu à conversão de mais da metade dos monômeros (64,34%). Ao final, em 470 segundos obteve-se uma conversão total de 69,36 %, o que é relativamente próxima ao **4a** e **4b**. Essa melhor conversão é relacionada também à presença dos átomos de cloro na estrutura, como observado para **4b**. Por fim, o sistema **4f** teve um péssimo resultado de conversão, próxima de zero. O total de conversão em 470 segundos foi de apenas 1,21%. Essa discrepância novamente está associada aos átomos de bromo na estrutura do iniciador, uma vez que, os piores resultados (**4c** e **4f**) foram obtidos quando o átomo de bromo está presente na estrutura do corante.

Os polímeros sintetizados a partir dos derivados de fluoresceína foram submetidos a análise térmica, as curvas TG-DTA e DTG são mostras nas Figuras 36, 37, 38, 39, 40, 41. Os resultados das curvas termoanalíticas são sumarizados na Tabela 20.

Figura 36: TG-DTA e DTG do polímero com o sistema 4a.

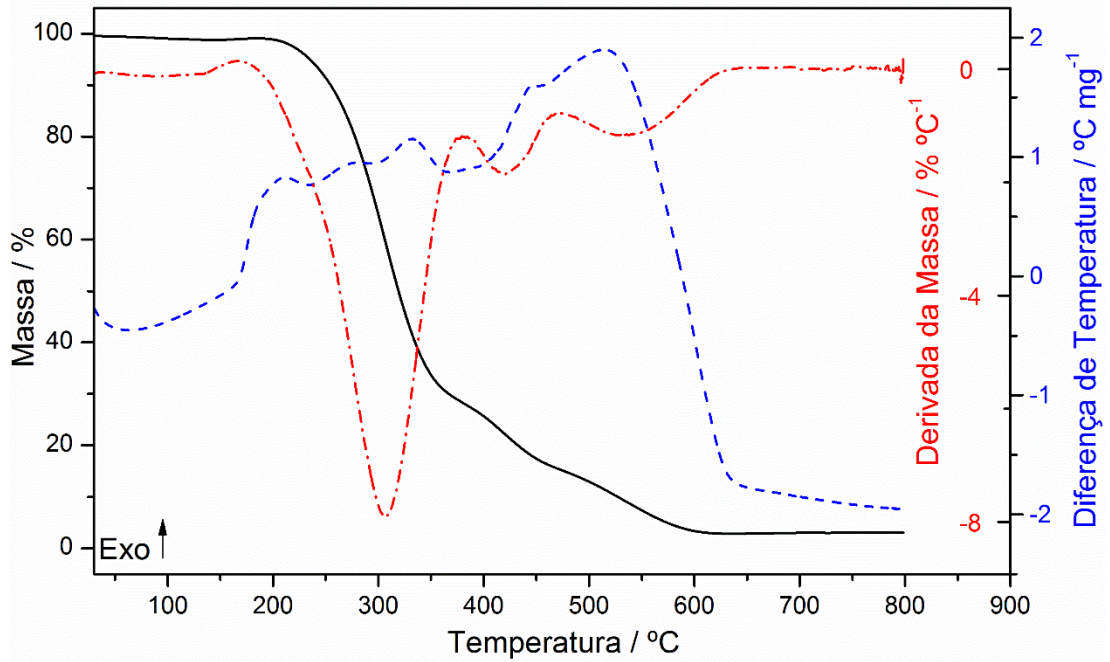


Figura 37: TG-DTA e DTG do polímero com o sistema 4b.

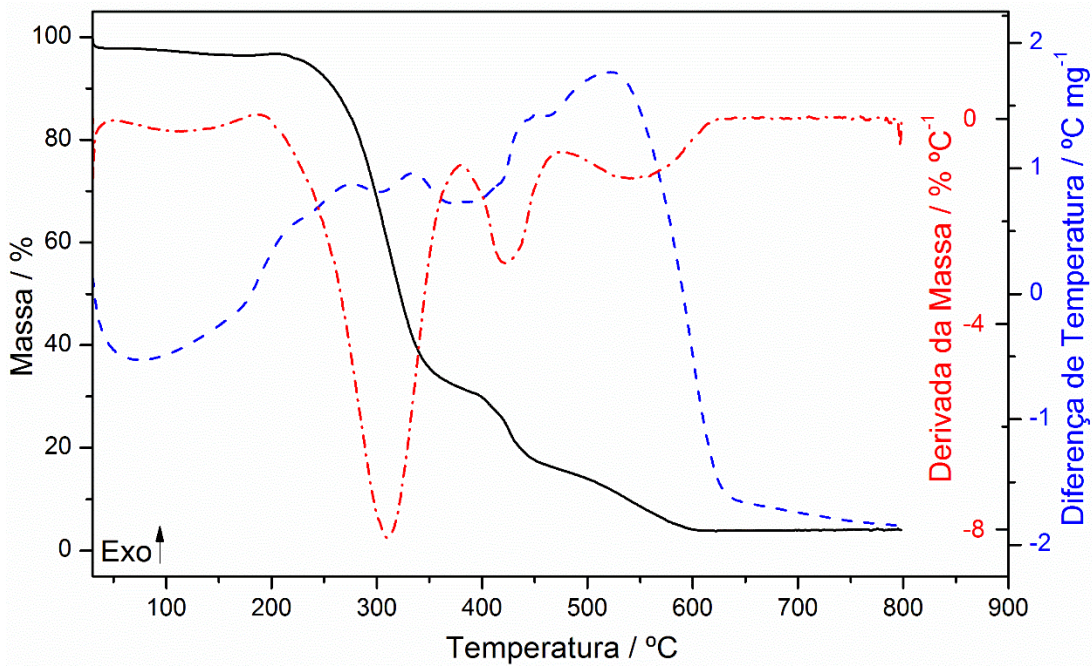


Figura 38: TG-DTA e DTG do polímero com o sistema 4c.

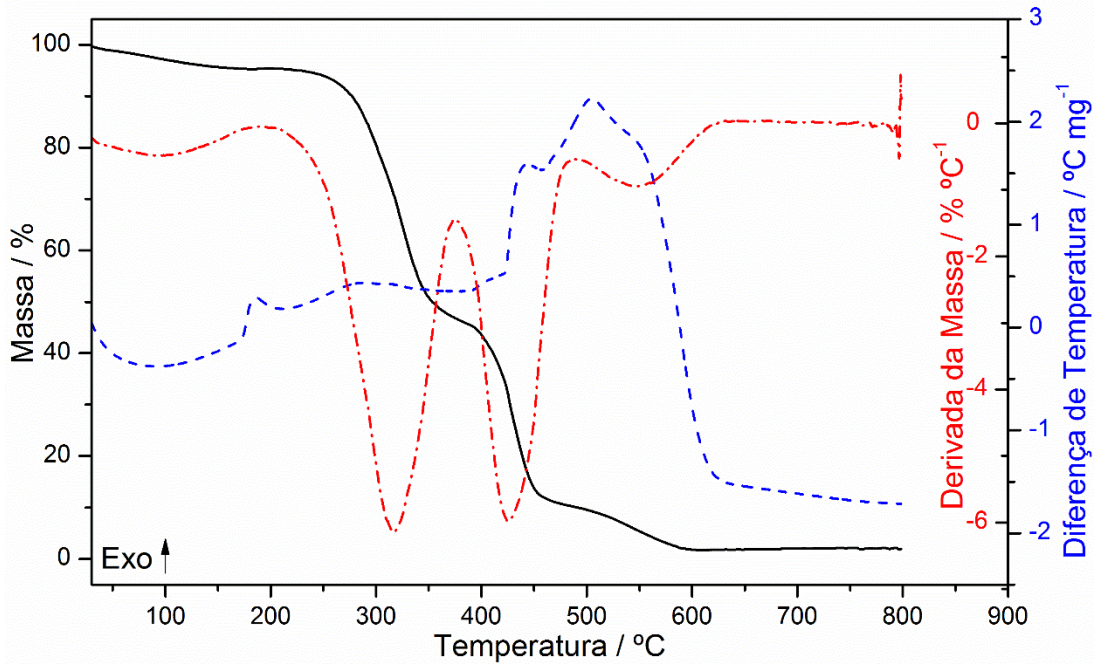


Figura 39: TG-DTA e DTG do polímero com o sistema 4d.

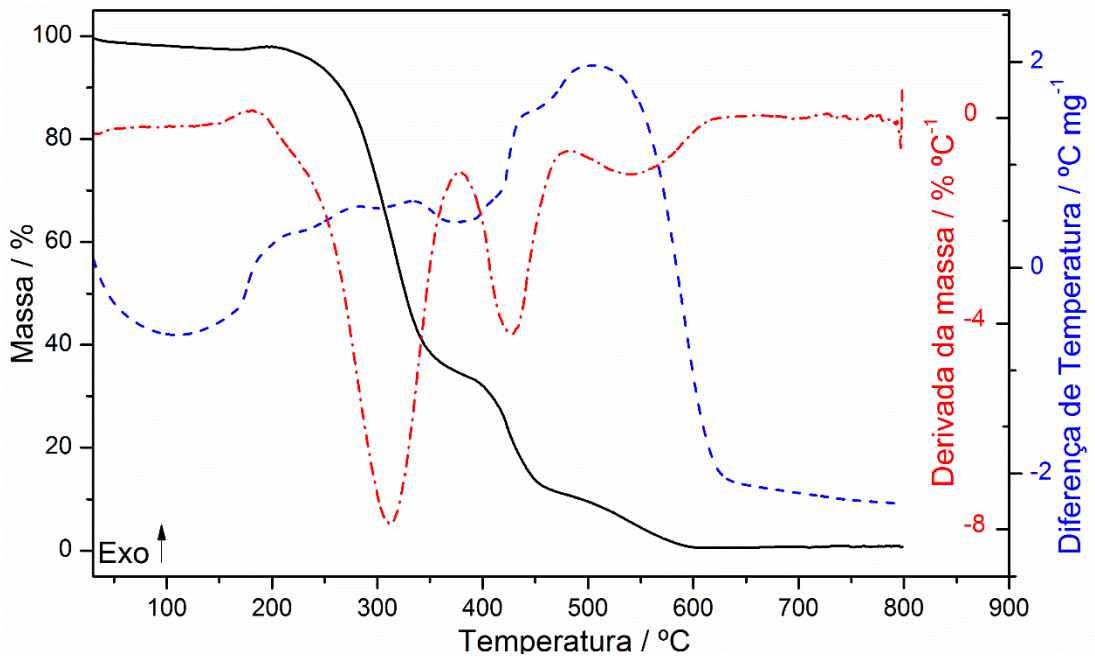


Figura 40: TG-DTA e DTG do polímero com o sistema 4e.

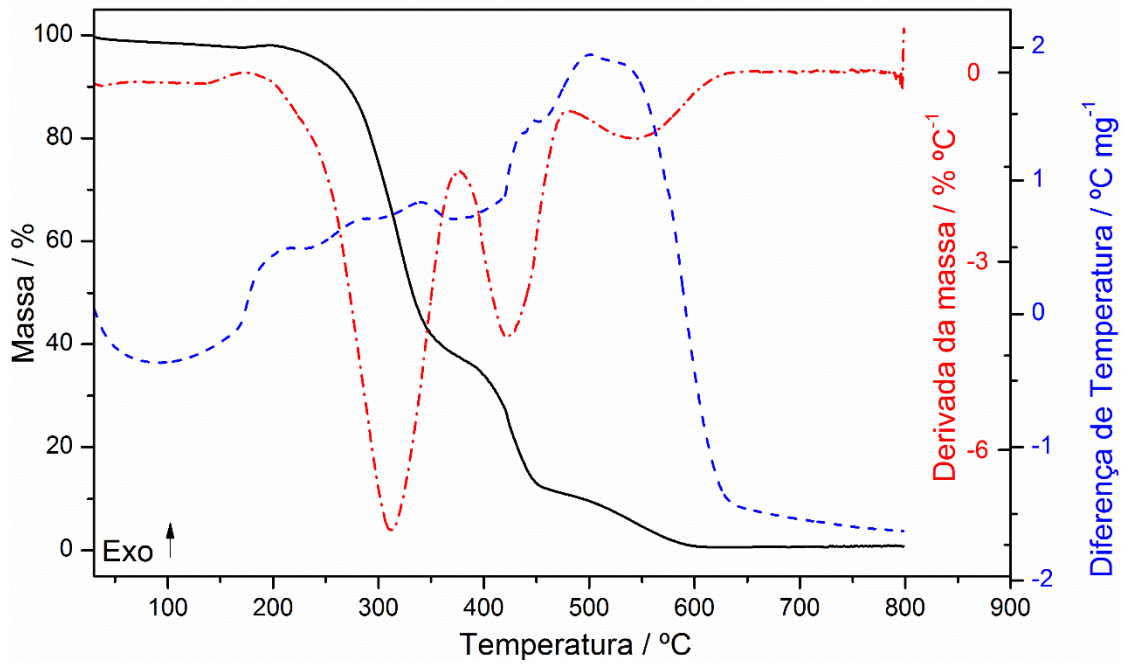
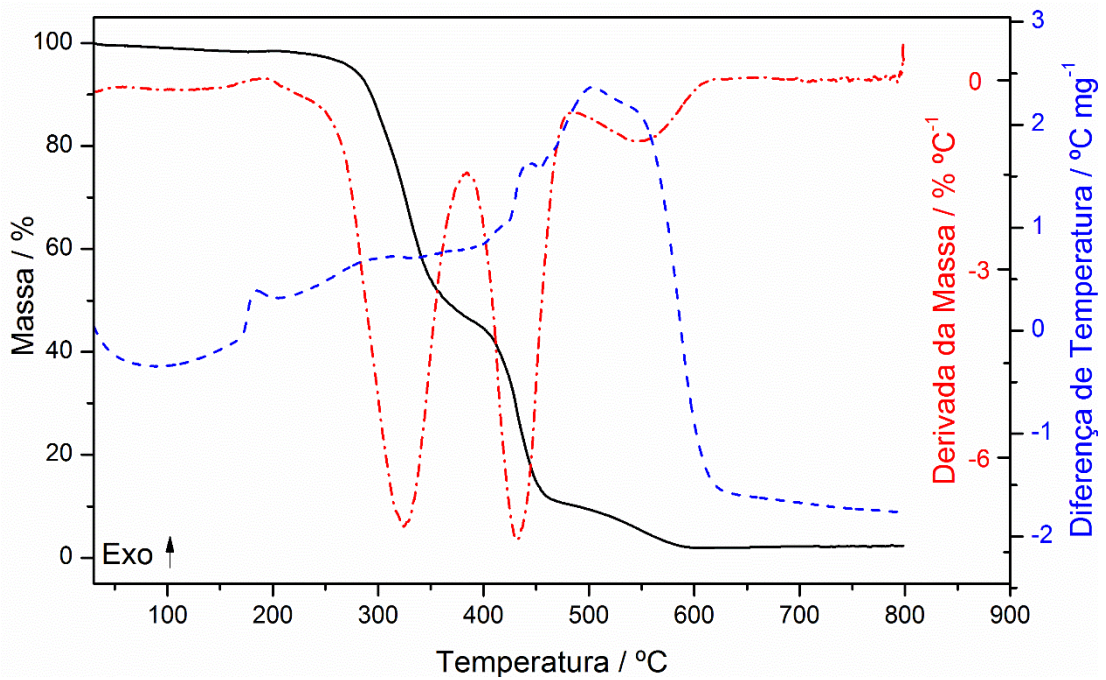


Figura 41: TG-DTA e DTG do polímero com o sistema 4f.



Atividades realizadas e discussão dos resultados

Tabela 20: Temperatura dos eventos térmicos (θ °C) e perdas de massa observadas em cada etapa da curva TG-DTA dos polímeros.

Etapas de volatilização e de decomposição térmica					
Polímeros com diferentes iniciadores	Etapa de volatilização	Primeira decomposição	Segunda decomposição	Terceira decomposição	
1a	θ °C	30,0-180,6	180,6-380,8	380,8-473,4	473,4-652,6
	Perda/%	0,89	70,91	12,95	12,37
	Pico/°C	-	210,8 \uparrow ; 244,5-300,8*; 331,6 \uparrow	442,8 \uparrow	511,6 \uparrow
1b	θ °C	30,0-187,7	187,7-379,7	379,7-473,3	473,3-637,7
	Perda/%	3,44	64,88	15,84	11,99
	Pico/°C	-	252,0-303,1*; 334,3 \uparrow	420,3-445,9*; 452,7 \uparrow	522,5 \uparrow
1c	θ °C	30,0-203,4	203,4-376,0	376,0-488,5	488,5-642,0
	Perda/%	4,61	48,62	36,64	8,29
	Pico/°C	-	251,0-354,9*; 334,3 \uparrow	441,4 \uparrow	504,7 \uparrow
1d	θ °C	30,0-188,0	188,0-378,8	376,0-483,8	483,8-636,3
	Perda/%	2,14	63,40	23,82	10,11
	Pico/°C	-	256,8-305,4*; 315,9-365,5*	421,7-457,0*; 447,5 \uparrow	504,9 \uparrow
1e	θ °C	30,0-188,0	188,0-375,0	375,0-482,8	482,8-647,7
	Perda/%	2,01	60,32	26,99	10,06
	Pico/°C	-	190,0-236,7*; 262,5-306,4*; 339,9 \uparrow	419,9-439,8*; 447,5 \uparrow	502,1 \uparrow
1f	θ °C	30,0-209,0	209,0-384,5	384,5-485,6	485,6-634,5
	Perda/%	1,57	51,77	36,47	8,19
	Pico/°C	-	257,7-336,8*	402,6-423,6*; 440,8 \uparrow	502,4 \uparrow

\uparrow =Pico exotérmico; *= exoterma

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Todos os polímeros apresentam 4 etapas de perda de massa, a primeira sendo de volatilização do etanol (usado para preparo da solução iniciadora) e outras 3 etapas de decomposição.

O polímero sintetizado através do sistema iniciador **4a**, apresentou 0,89% de perda de voláteis e estabilidade térmica até 180,6 °C. A partir da DTG foi possível determinar a taxa de decomposição térmica máxima (TDTM) de 8,73% min⁻¹ para a primeira etapa de decomposição. Ao término da análise é observado um resíduo de 2,91%.

Para o polímero com o sistema **4b**, foi observado uma perda de voláteis maior ($\Delta m=3,44\%$), estabilidade térmica até 187,7 °C e TDTM= 7,64% min⁻¹ na primeira etapa de decomposição. O resíduo encontrado foi de 3,85%.

A análise TG-DTA para o sistema **4c** mostra um pico exotérmico no DTA em 185,6 °C, tal evento é referente à polimerização dos monômeros residuais. Após este evento o polímero formado tem o mesmo comportamento térmico que os discutidos anteriormente, apresentando estabilidade até 203,4 °C e TDTM= 6,59% min⁻¹.

O polímero utilizando o sistema iniciador **4d**, apresentou 2,14% de perda de massa referente a volatilização do etanol, apresentou também estabilidade térmica até 188,0 °C e TDTM= 7,89 % min⁻¹, com resíduo final próximo de zero (0,53%).

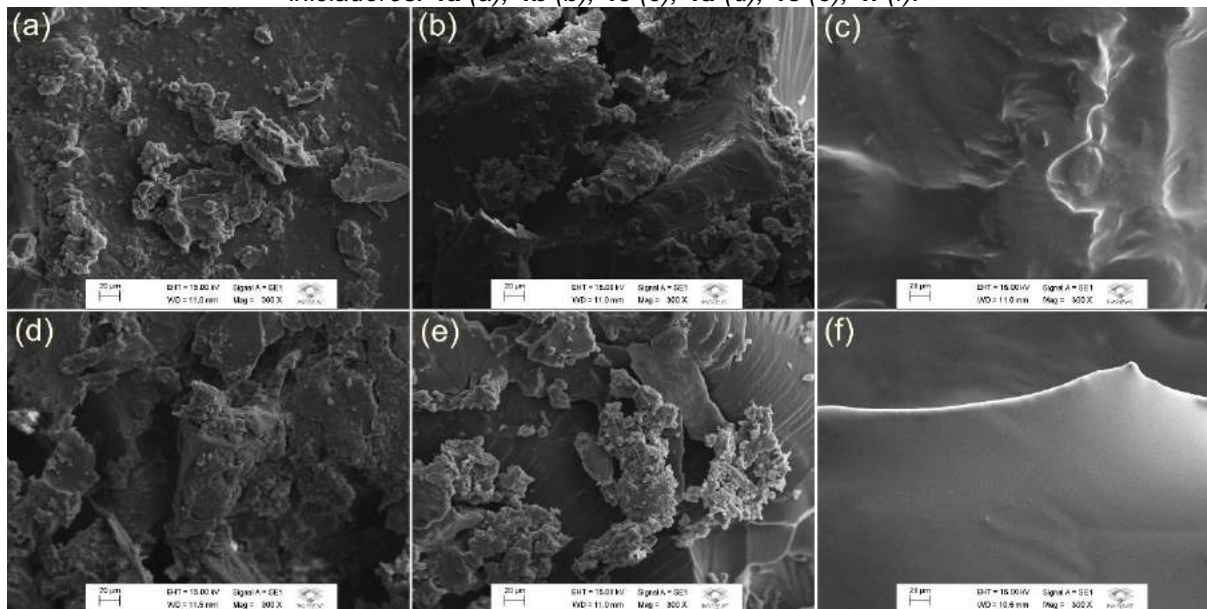
Para o polímero com o **4e**, evidencia-se 2,01 % de perda de massa na volatilização e estabilidade semelhante aos demais polímeros (188,0 °C). A taxa de degradação térmica máxima, também mostra o mesmo padrão com 7,77% min⁻¹ e novamente foi observado um resíduo próximo de zero (0,62%).

A análise do **4f** é semelhante com o **4c**, isto ocorre porque há uma grande quantidade de monômeros remanescentes, devido ao baixo grau de conversão. Também é observado um pico exotérmico em 184,8 °C referente a polimerização térmica dos monômeros. O polímero resultante teve estabilidade até 209,0 °C e para a primeira etapa de decomposição uma TDTM= 7,09% min⁻¹.

Os polímeros também foram submetidos a uma análise morfológica, através do microscópio eletrônico de varredura (MEV). As imagens do MEV são mostradas na figura 42.

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Figura 42: Imagens de MEV com ampliação 300X dos polímeros com diferentes sistemas iniciadores: **4a** (a), **4b** (b), **4c** (c), **4d** (d), **4e** (e), **4f** (f).

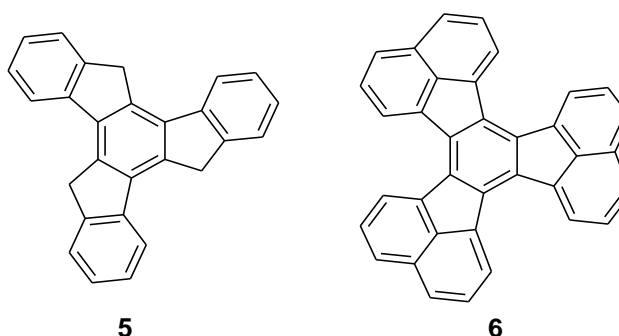


Analisando as imagens de MEV, podemos observar que os polímeros sintetizados utilizando os sistemas **4a**, **4b**, **4d** e **4e** apresentaram morfologias semelhantes. Podemos observar também a clivagem em alguns pontos devido a maceração, o que comprova a rigidez dos mesmos. Entretanto, os polímeros sintetizados a partir dos sistemas **4c** e **4f** não se apresentaram como polímeros sólidos rígidos, mas sim como polímeros gelatinosos, devido ao baixo grau de conversão e a grande quantidade de monômeros no meio. Este fato fica ainda mais evidente para o **4f** que teve uma conversão quase nula, dificultando a análise de MEV.

3.6. Síntese e acilação dos HAPs

Dando continuidade aos nossos estudos sobre as reações de acilação de Friedel Crafts, iniciamos os nossos estudos de síntese e acilação dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs). Os HAPs que propomos estudar foram o truxeno (**5**) e o decaciclono (**6**). (Figura 43)

Figura 43: Estruturas do truxeno e decaciclono.



Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) são um dos principais materiais para a preparação de nanoestruturas cristalinas por possuírem boas propriedades semicondutoras e de fotoluminescência (PAWIN, 2013; WANG, 2011; SEO, 2006; BOCK, 2006). Filmes finos de decaciclono (**4**) (Figura 43) foram utilizados para desenvolver dispositivos emissores de luz, sensores químicos e cristais líquidos discóticos.

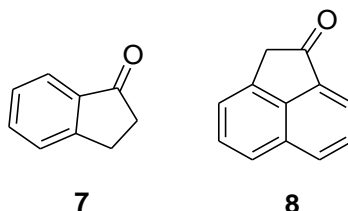
Devido à característica eletro-retiradora da carbonila, a acilação da estrutura do decaciclono promove uma diminuição da energia do seu orbital LUMO (HIROTA, 2007), modificando a sua distribuição eletrônica, alterando a sua polarizabilidade, aumentando a sua solubilidade e até mesmo seu ponto de fusão, características estas que proporcionam a estes compostos atuarem como semicondutores do tipo-n (HIROTA, 2007). O desenvolvimento de semicondutores orgânicos do tipo-n é de grande interesse, pois, estes atuam promovendo o transporte de elétrons na banda de condução, e também uma maior estabilidade térmica dos mesmos (LI, 2007). Outra característica relevante é que

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

semicondutores do tipo-n apresentam uma maior resistência a oxidação pelo ar (LI, 2007). O aumento da solubilidade dos derivados de HAP em solventes orgânicos também é outro fator determinante para a sua aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos, pois, um dos objetivos no desenvolvimento de novos materiais, é que estes possam ser depositados mais facilmente na forma de filmes finos flexíveis, e de preferência em temperaturas mais baixas.

Ambos os HAPs mostrados na figura 43, podem ser sintetizados através da reação de aldolciclotrimerização de cetonas cíclicas, em meio ácido (AMICK, 2007). Entretanto, as cetonas cíclicas precursoras desses HAPs, a 1-indanona (**7**) e 1-acenaftenona (**8**), são caras e difíceis de serem adquiridas comercialmente. (Figura 44)

Figura 44: Estruturas dos precursores dos HAPs.

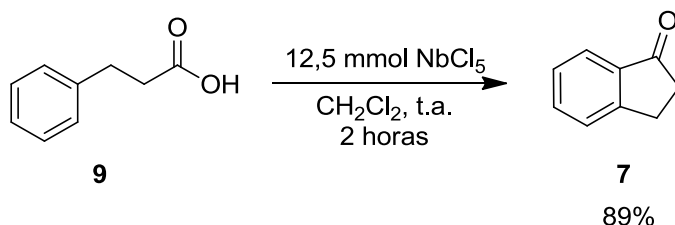


Portanto, visando realizar a síntese dos HAPs, primeiramente sintetizamos as cetonas cíclicas a partir de moléculas mais simples, para posteriormente sintetizar os HAPs através das reações de aldolciclotrimerização.

3.6.1. Síntese e acilação do Truxeno.

Iniciando os estudos sobre o truxeno, buscamos primeiramente a síntese da acetona cíclica precursora desse HAP, a 1-indanona (**7**). A 1-indanona pode ser sintetizada a partir do ácido 3-fenilpropanóico (**9**), em um mecanismo típico de uma reação de acilação de Friedel-Crafts, como descrito na literatura (POLO, 2008). Portanto, reagiu-se 5,0 mmols do ácido 3-fenilpropanóico (**9**), na presença de 12,5 mmols de NbCl_5 , utilizando CH_2Cl_2 como solvente, em temperatura ambiente e atmosfera inerte de N_2 . A reação se processou em 2 horas com rendimento de 89%. (Esquema 27)

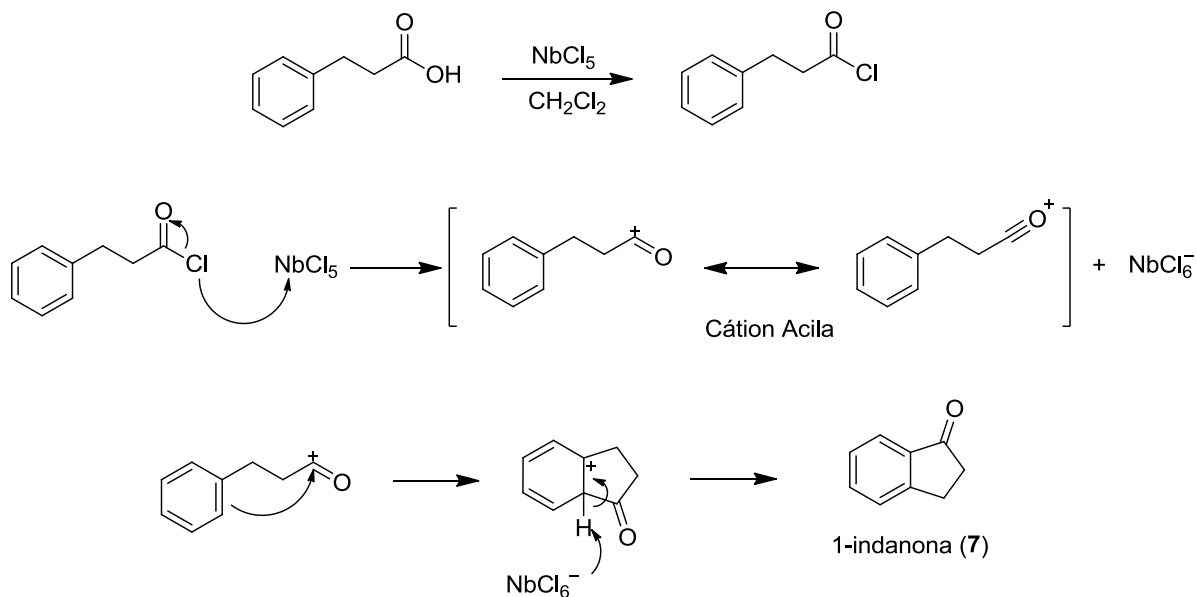
Esquema 27: Síntese da 1-indanona.



Mecanicamente, o pentacloreto de nióbio atua produzindo *in situ* o cloreto de acilo, e este reage com o ácido de Lewis produzindo o cátion acila. O cátion acila por sua vez, sofre um ataque nucleofílico promovendo a formação da 1-indanona. (POLO, 2008; McMURRY, 2005). (Esquema 28)

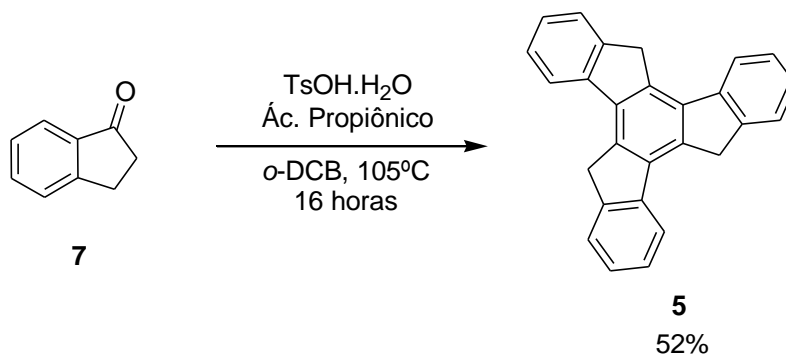
Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Esquema 28: Mecanismo proposto para a síntese da 1-indanona.



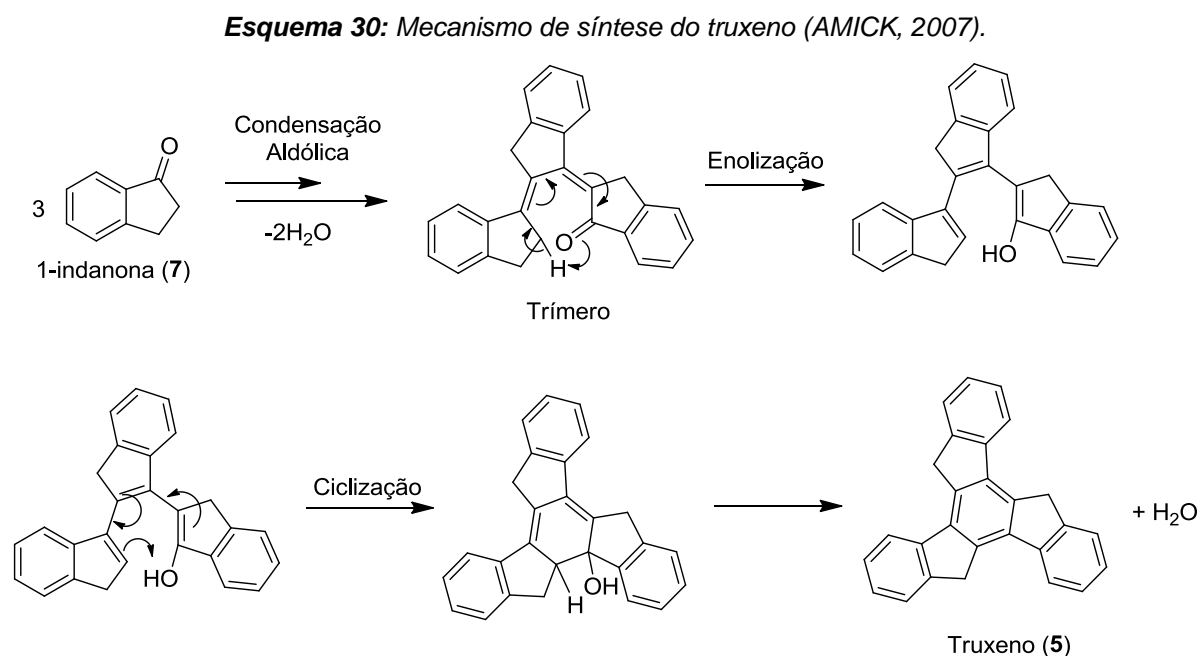
Dando sequência, partimos para a síntese do truxeno, a partir da 1-indanona (7), como descrito na literatura por Amick (AMICK, 2007). Reagiu-se 0,810 mmols da 1-indanona (7), com 2,83 mmols do ácido *p*-toluenossulfônico monohidratado ($\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), 2,8 mmols de ácido propiônico e 0,69 mL de *o*-diclorobenzeno. A reação foi colocada sob aquecimento a 105 °C por 16 horas. Foi observado a formação do truxeno (5), com rendimento de 52%. A reação de síntese do truxeno é mostrada no Esquema 29.

Esquema 29: Síntese do truxeno.



Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

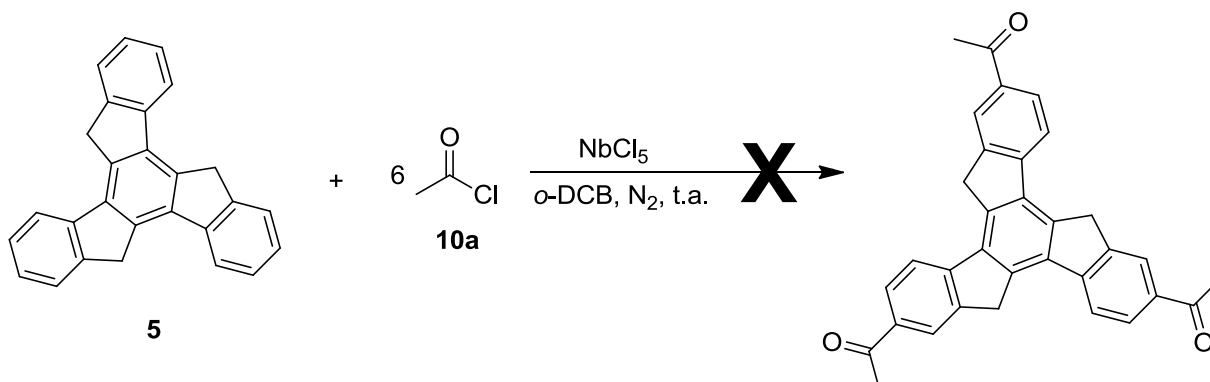
No mecanismo reacional para a síntese do truxeno (**5**), ocorrem duas típicas condensações aldólicas com 3 moléculas de 1-indanona, levando a formação do trímero. Este composto sofre uma enolização, seguida de uma ciclização com perda de água, formando então o produto de interesse **5** (AMICK, 2007), como mostrado no Esquema 30.



Com o truxeno sintetizado, voltamos então nossas atenções para reação de acilação do mesmo na presença do NbCl_5 . Em um teste preliminar, reagiu-se 1 equivalente de truxeno (**5**), com 6 equivalentes de cloreto de acila (**10a**), na presença de 1 equivalente de NbCl_5 . A reação foi processada em temperatura ambiente, em atmosfera inerte de N_2 e usando *o*-diclorobenzeno como solvente, como descrito no Esquema 31. Contudo, mesmo após 48 horas, não foi observado à formação do produto acilado.

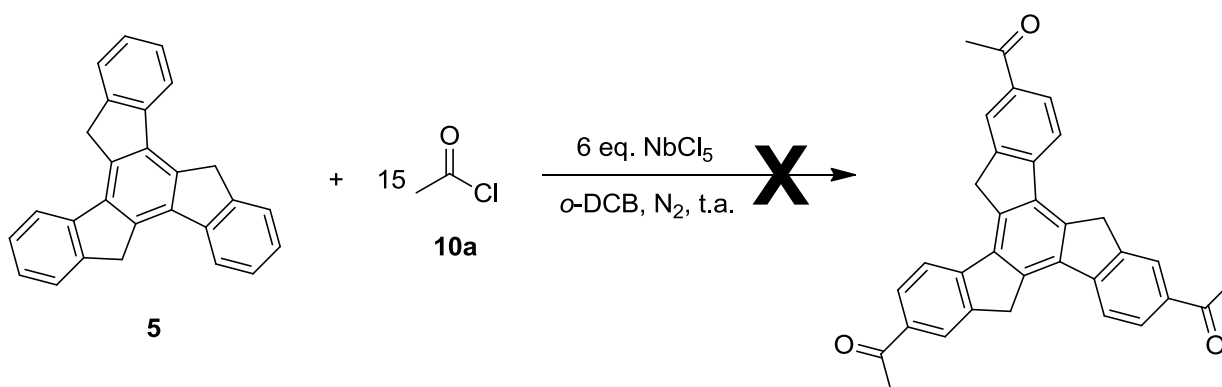
Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Esquema 31: Primeiro teste reacional para acilação do truxeno.



Visando favorecer a ocorrência dessa reação, propomos aumentar a concentração do cloreto de acila e do NbCl_5 no meio reacional. Portanto, reagiu-se 1 equivalente de truxeno (5), com 15 equivalentes de cloreto de acila (10a), na presença de 6 equivalentes de NbCl_5 . A reação foi processada nas mesmas condições do teste anterior. Contudo, novamente após 48 horas não foi constatado a formação do produto de interesse. (Esquema 32)

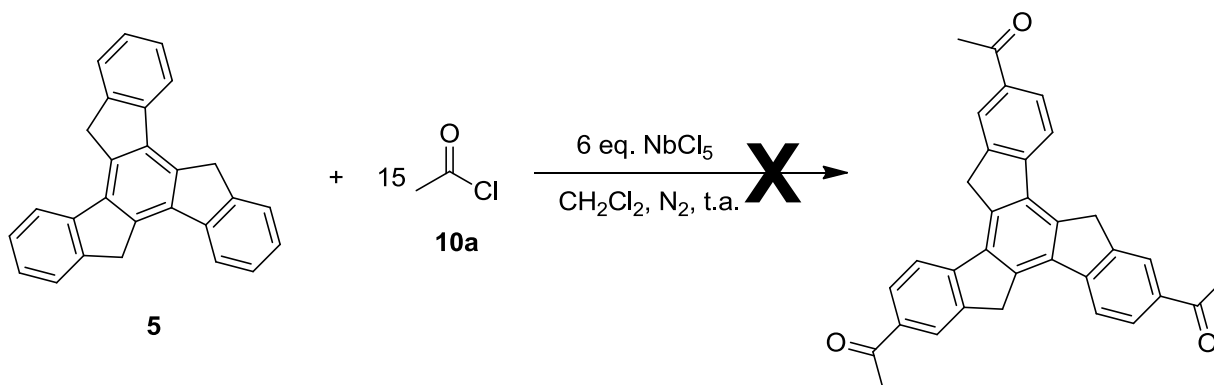
Esquema 32: Segundo teste reacional para acilação do truxeno.



Propomos então trocar o solvente utilizado, substituindo o o -diclobenzeno por CH_2Cl_2 anidro. Portanto, reagiu-se 1 equivalente de truxeno (5), com 15 equivalentes de cloreto de acila (10a), na presença de 6 equivalentes de NbCl_5 , utilizando CH_2Cl_2 anidro como solvente. Entretanto, mesmo após longo tempo reacional, não foi observado a formação do produto acilado. (Esquema 33)

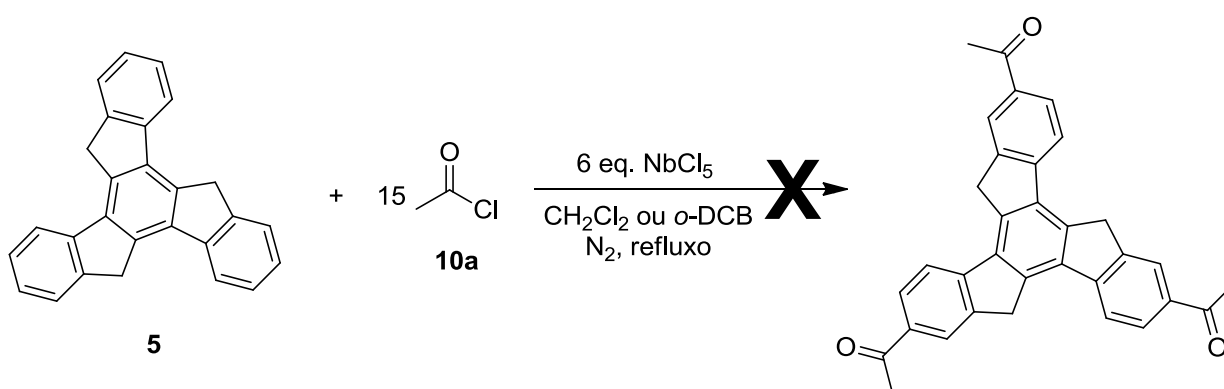
Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Esquema 33: Teste reacional utilizando CH_2Cl_2 como solvente.



Frente a esses resultados negativos, propomos realizar novamente os testes descritos nos esquemas 29 e 30, porém em refluxo dos solventes utilizados. Portanto, reagiu-se 1 equivalente de truxeno (**5**), com 15 equivalentes de cloreto de acila (**10a**), na presença de 6 equivalentes de NbCl_5 , utilizando *o*-diclorobenzeno ou CH_2Cl_2 anidro, em refluxo e sob atmosfera inerte de N_2 . No entanto, mesmo após 48 horas de refluxo, não foi observada a formação do produto de interesse, como pode ser visualizado no Esquema 34. Os materiais de partida foram recuperados ao término do teste reacional.

Esquema 34: Tentativa de acilação utilizando refluxo de solvente.

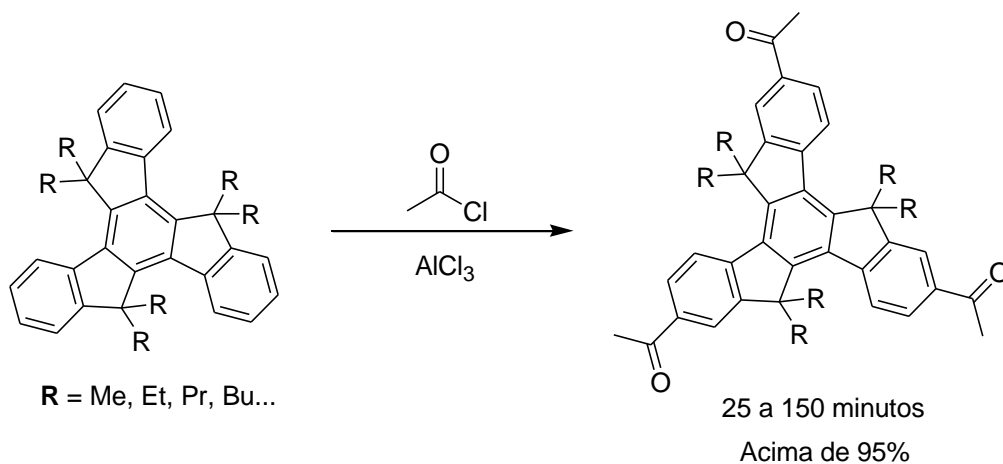


Em nova pesquisa bibliográfica, encontramos uma nova reação, aonde Liu e Telfer descrevem a acilação de um derivado alquilado truxeno utilizando AlCl_3 ,

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

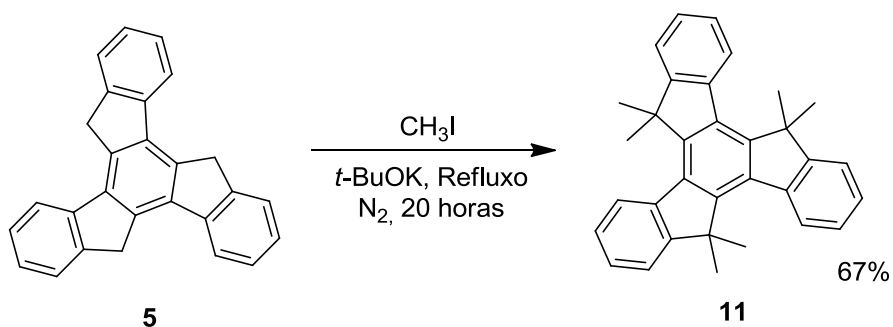
obtendo o produto com excelentes rendimentos e bons tempos reacionais, como pode ser observado no Esquema 35 (LIU, 2015).

Esquema 35: Síntese realizada por Liu e Telfer (LIU, 2015).



Com base nesses resultados obtidos por Liu e Telfer, propomos primeiramente promover a alquilação do truxeno (**5**). Para isso, reagiu-se 1,0 mmol do truxeno (**5**), com 20,0 mmols de *tert*-butóxido de potássio e 15,0 mmols de CH₃I, utilizando THF anidro como solvente, atmosfera inerte de N₂ e refluxo (LIU, 2015). Foi obtido o derivado hexalquilado do truxeno, 5,5',10,10',15,15'-hexametiltruxeno (**11**), após 20 horas de reação com rendimento de 67%. (Esquema 36)

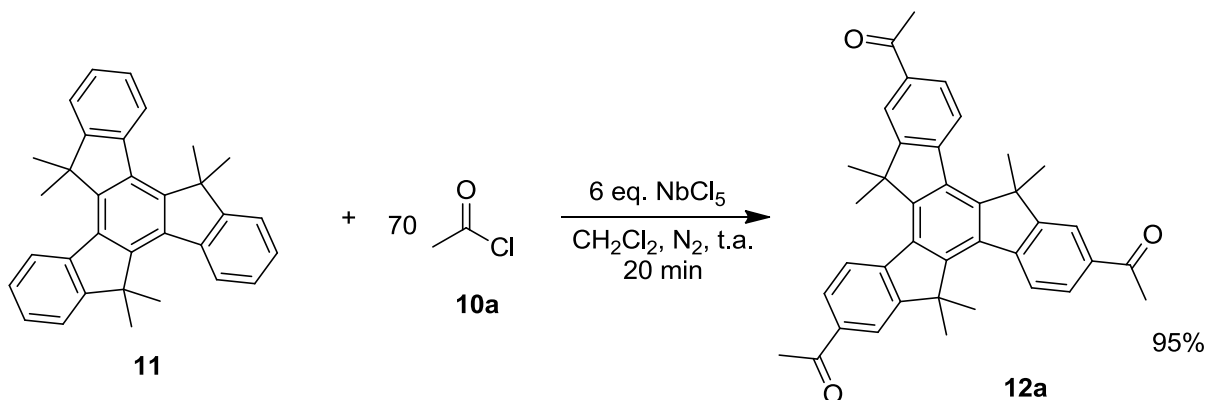
Esquema 36: Alquilação do truxeno.



Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Dando sequência ao projeto, realizamos então a reação de acilação do composto **11**. Portanto, reagiu-se 1 equivalente do composto **11**, com 70 equivalentes do cloreto de acila (**10a**) e 6 equivalentes de NbCl_5 , utilizando CH_2Cl_2 como solvente, atmosfera inerte de N_2 e temperatura ambiente. (Esquema 37)

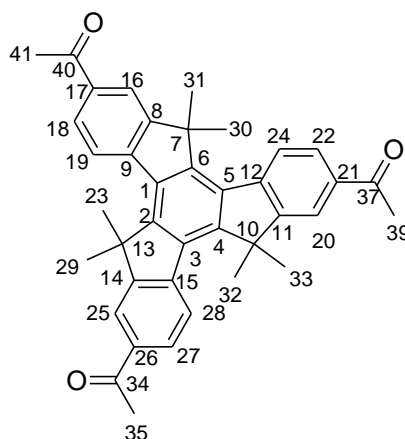
Esquema 37: Reação de acilação de Friedel-Crafts do Truxeno.



A reação foi monitorada por cromatografia em camada delgada (TLC), e com 20 minutos todo o material de partida já havia sido consumido. O produto da reação (**12a**) foi purificado por recristalização obtendo um rendimento de 95%. A adição dos 6 grupos metila ao truxeno (**5**) para a obtenção do 5,5',10,10',15,15'-hexametiltruxeno (**11**), promove uma planarização do sistema, favorecendo a reação de acilação de Friedel-Crafts.

Na Figura 45, a estrutura do composto **12a** é numerada para fins de atribuição de sinais.

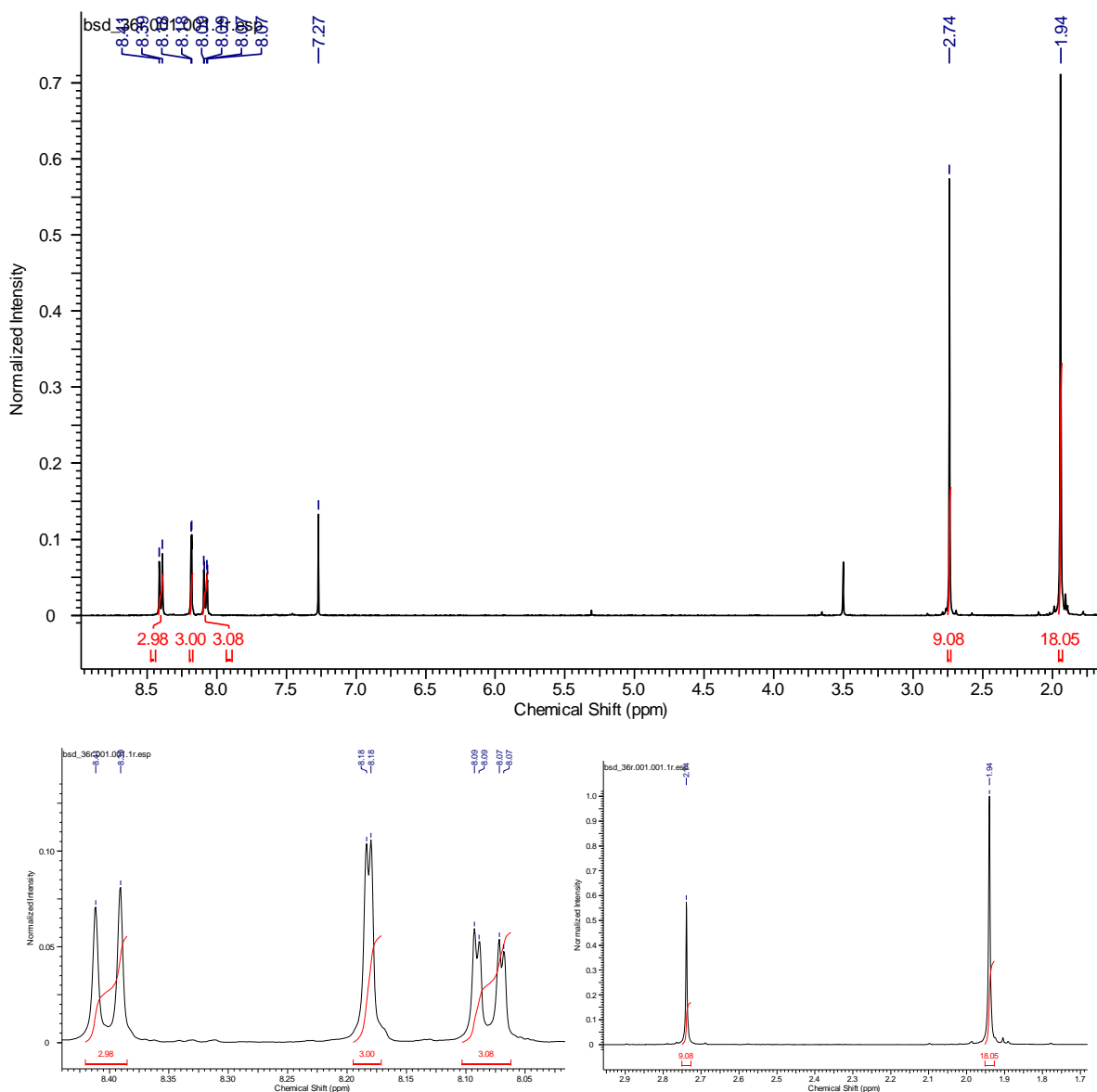
Figura 45: Numeração do composto **12a** para fins de atribuição de sinais de RMN.



Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

O espectro de RMN de ^1H do composto **12a** é descrito na Figura 46.

Figura 46: Espectro de RMN de ^1H do composto **12a** (CDCl_3 , 400 MHz).



Analisando o espectro de RMN de ^1H do composto **12a**, observa-se no deslocamento de 8,40 ppm um duplete com integral para 3 hidrogênios, referente aos hidrogênios H19, H23 e H28. No deslocamento de 8,18 ppm, observa-se outro duplete com baixo valor de J , muito provavelmente devido a um acoplamento a longa distancia, com integral para 3 hidrogênios, referente aos hidrogênios H16,

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

H20 e H29. Já no deslocamento de 8,08 ppm observa-se um duplo-dublete com integral para 3 hidrogênios (H18, H22 e H27). Em 2,74 ppm, observa-se um singlete com integral para 9 hidrogênios, referente aos prótons provenientes da metila do cloreto de acila (H35, H35', H35'', H39, H39', H39'', H41, H41' e H41''). E por fim, em 1,94 ppm, com integral para 18 hidrogênios, tem-se os prótons H24, H24', H24'', H25, H25', H25'', H30, H30', H30'', H31, H31', H31'', H32, H32', H32'', H33, H33' e H33''. Na Tabela a seguir são descritos os dados espectroscópicos de RMN de ^1H para o composto **12a**.

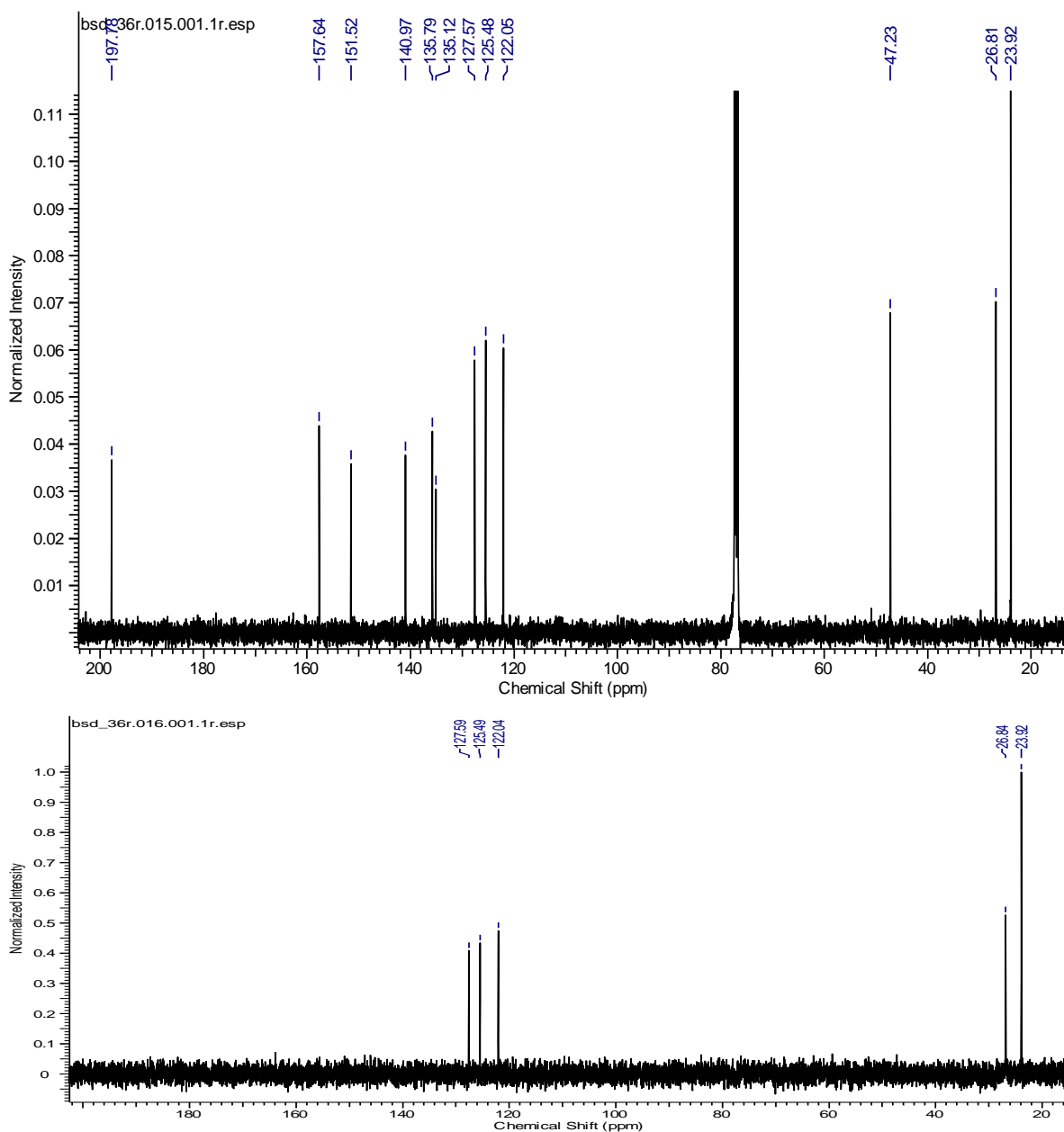
Tabela 21: Dados espectroscópicos de RMN de ^1H para o composto **12a**.

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
8,40	H19, H24 e H28	d	$J = 8,3$
8,18	H16, H20 e H25	d	$J = 1,5$
8,08	H18, H22 e H27	dd	$J_1 = 8,3$ e $J_2 = 1,5$
2,74	H35, H35', H35'', H39, H39', H39'', H41, H41' e H41''	s	
1,94	H23, H23', H23'', H29, H29', H29'', H30, H30', H30'', H31, H31', H31'', H32, H32', H32'', H33, H33' e H33''	s	

O espectro de RMN de ^{13}C do composto **12a** é apresentado na Figura 47.

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Figura 47: Espectro de RMN de ^{13}C e DEPT do composto **12a** (CDCl_3 , 100 MHz).



Analisando a Figura 47, podemos observar em 197,8 ppm, o sinal referente aos 3 carbonos carbonílicos (C34, C37 e C40). Em 157,6 ppm, têm-se o sinal para 3 carbonos quaternários referente aos carbonos C8, C11 e C14. Já em 151,5 ppm, tem-se os 3 carbonos quaternários C9, C12 e C15. No deslocamento de 140,9 ppm, tem o sinal dos carbonos quaternários C17, C21 e C26. Já nos deslocamentos de 135,8 e 135,1 ppm tem-se os 6 carbonos quaternários do anel aromático central, C2, C4, C6 e C1, C4, C5, respectivamente. Já no deslocamento

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

de 127,6 ppm tem-se o sinal de 3 CHs, referentes aos carbonos C16, C20 e C29. No deslocamento de 125,5 ppm, observa-se outro sinal equivalente a 3 CHs, referente aos carbonos C19, C23 e C28. Os últimos 3 CHs (C18, C22 e C27), são observados no sinal em 122,0 ppm. Em 47,2 ppm, observa-se os últimos 3 carbonos quaternários do composto **9a**, C7, C10 e C13. Em 26,8 ppm observa-se o sinal referente aos 3 carbonos: C35, C39 e C41. E por fim, em 23,9 ppm, observa-se o sinal referente aos 6CH₃ (C24, C25, C30, C31, C32 e C33).

Na tabela 22 a seguir são descritos os dados espectroscópicos de RMN de ¹³C para o composto **12a**.

Tabela 22: Dados espectroscópicos de RMN de ¹³C para o composto **12a**.

δ (ppm)	Atribuição
197,8	C34, C37 e C40
157,6	C8, C11 e C14
151,1	C9, C12 e C15
140,9	C17, C21 e C26
135,8	C2, C4 e C6
135,1	C1, C4 e C5
127,6	C16, C20 e C29
125,5	C19, C23 e C28
122,0	C18, C22 e C27
47,2	C7, C10 e C13
26,8	C35, C39 e C41
23,9	C24, C25, C30, C31, C32 e C33

Dando sequência aos nossos estudos de acilação do 5,5',10,10',15,15'-hexametiltruxeno (**11**), variamos o cloreto de acila utilizado nas reações. Para a obtenção dos produtos de interesse [**12(b-f)**] foram utilizadas as mesmas condições utilizadas para a reação de acilação do composto **11**, onde reagiu-se 1 equivalente do 5,5',10,10',15,15'-hexametiltruxeno (**11**) com 70 equivalentes do

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

cloreto de acila [**12(b-f)**], na presença de 6 equivalentes de NbCl_5 e utilizando CH_2Cl_2 como solvente, atmosfera inerte de N_2 e temperatura ambiente.

No Esquema 38 e na Tabela 23, são mostrados os resultados obtidos para todas as acilações do 5,5',10,10',15,15'-hexametiltruxeno realizadas em nosso estudo.

Esquema 38: Acilação de Friedel-Crafts do 5,5',10,10',15,15'-hexametiltruxeno (**11**).

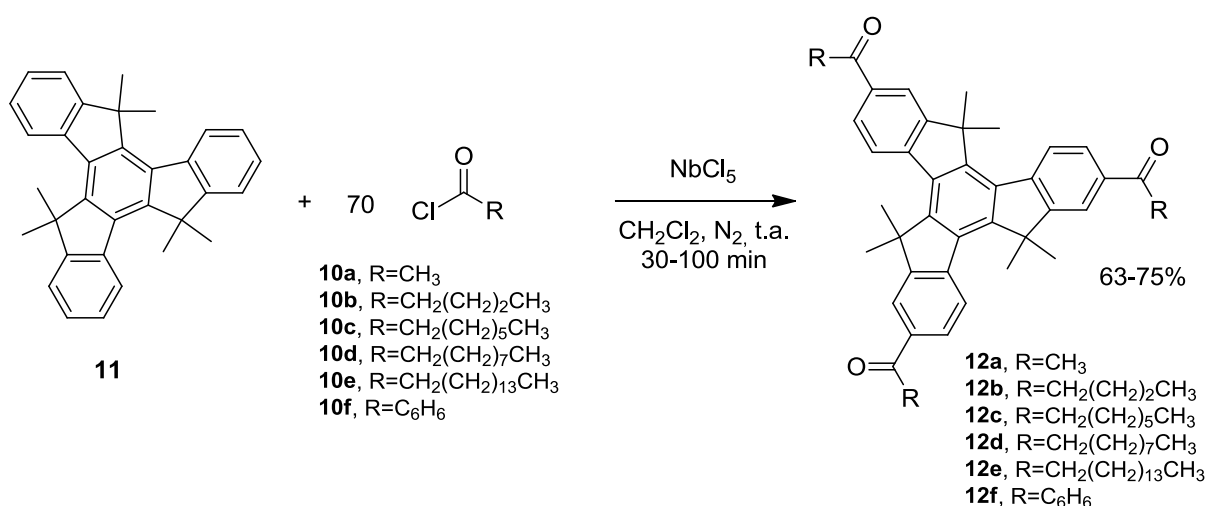


Tabela 23: Resultados obtidos para as reações de acilação de Friedel-Crafts do composto **11**.

Aduto da acilação	R	Tempo reacional (min)	Rendimento (%)
10a	CH ₃	30	95
10b	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	50	92
10c	CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	60	71
10d	CH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃	60	65
10e	CH ₂ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	100	63
10f	C ₆ H ₆	60	66

Analisando os resultados obtidos, podemos concluir que o NbCl_5 é um bom ácido de Lewis para a reação de acilação de Friedel-Crafts do 5,5',10,10',15,15'-

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

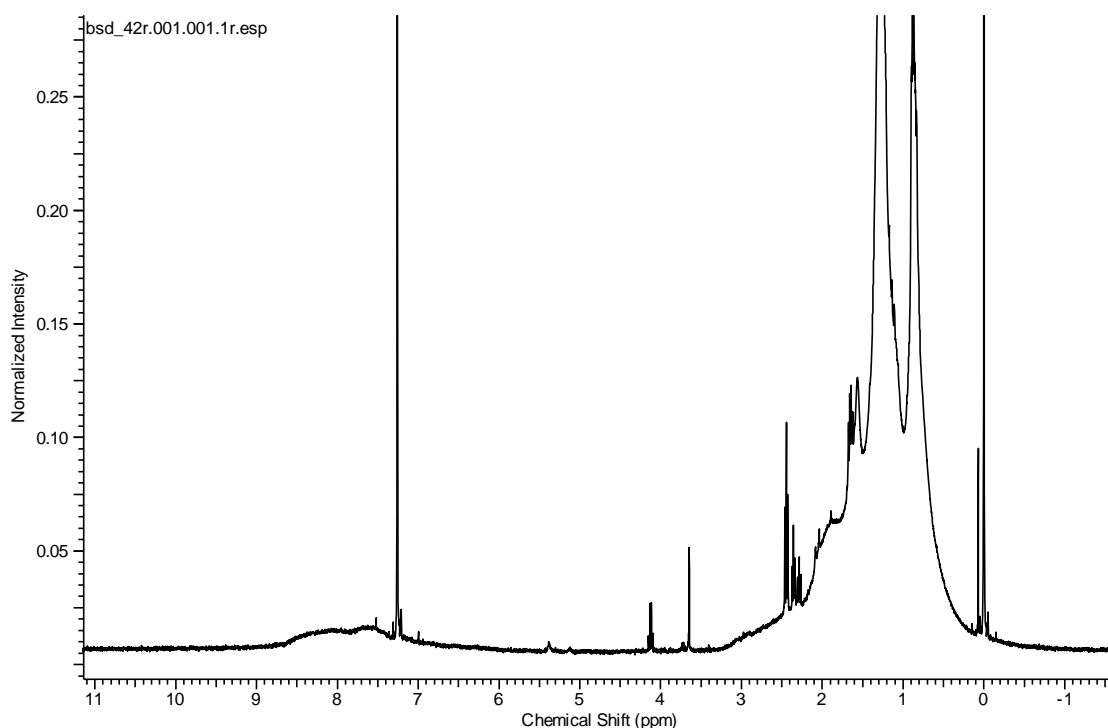
hexametiltruxeno (**11**), onde os produtos de interesse foram obtidos em curtos tempos reacionais e com bom rendimentos.

Para a purificação dos compostos **12(a-f)** foram necessárias recristalizações (utilizando $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ou etanol) e/ou cromatografia em coluna (utilizando hexano e acetato nas proporções, 8:2, 9:1 ou 9,5:0,5) dependendo do produto do formado. Quanto maior o grupo R, mais difícil a purificação dos compostos, sendo necessário varias recristalizações e cromatografias em coluna para obtenção de um único produto puro.

Mecanicamente a reação se processa em um típico mecanismo de Friedel-Crafts, como descrito anteriormente no esquema 6 (ver pagina 16).

Além das dificuldades encontradas na purificação dos produtos dessas reações, encontramos também dificuldades na aquisição dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos compostos **12(b-f)**, devido ao efeito de agregação que essas moléculas possuem quando solubilizadas em determinado solvente (KEINAN, 1991). Na figura a seguir é mostrado o espectro de RMN de ^1H obtido para o composto **12d**, os espectros dos demais compostos não serão mostrados, uma vez que são semelhantes ao obtido para este derivado.

Figura 48: Espectro de RMN de ^1H do composto **12d** (CDCl_3 , 400 MHz).

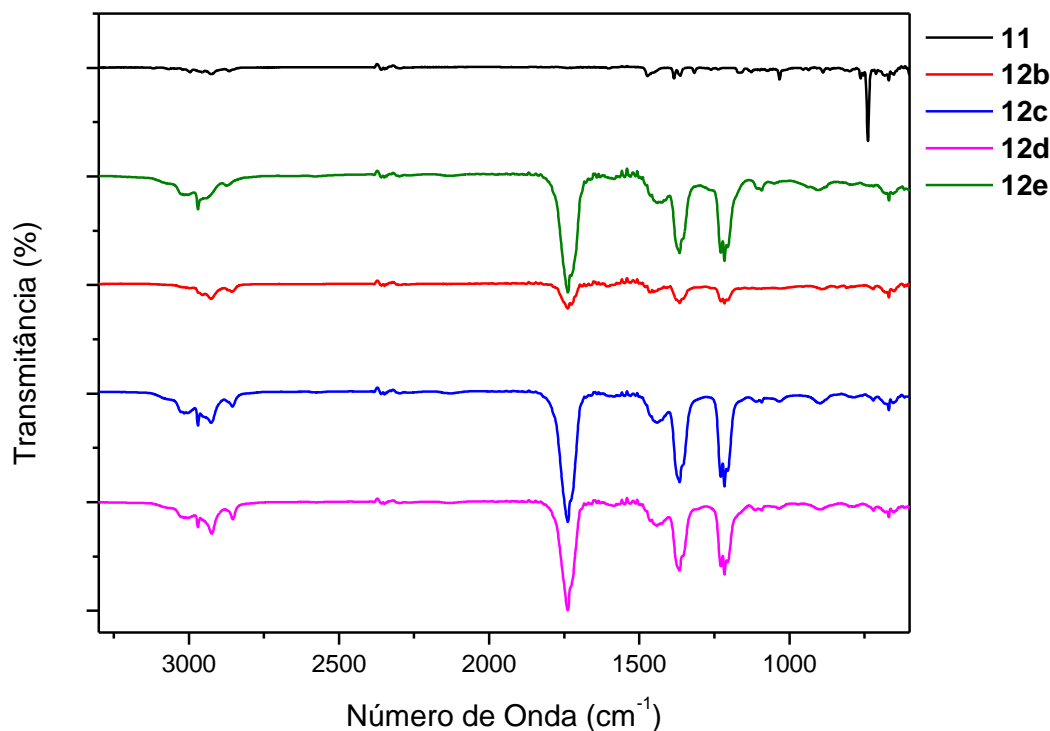


Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Analisando o espectro obtido para o composto **12d**, podemos observar duas regiões no espectro características de agregação, próximo a 8 e 2 ppm, regiões do espectro de RMN de ^1H onde deveriam aparecer os sinais deste composto. O fenômeno da agregação para HAPs similares aos estudados neste trabalho foi relatado por Keinan (KEINAN, 1991), sendo necessário a realização de testes adicionais, procurando a concentração e o solvente ideal para a realização dos espectros de RMN.

Contudo, foram realizadas análises de IV dos produtos reacionais **12b**, **12c**, **12d** e **12e** (Figura 49), e os espectros obtidos indicam que os produtos formados são os compostos acilados de interesse, uma vez que é possível verificar o aparecimento de bandas no espectro de IV em aproximadamente 1720 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$.

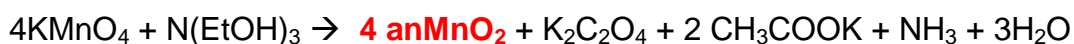
Figura 49: Espectro de IV dos compostos **9b**, **9c**, **9d** e **9e**.



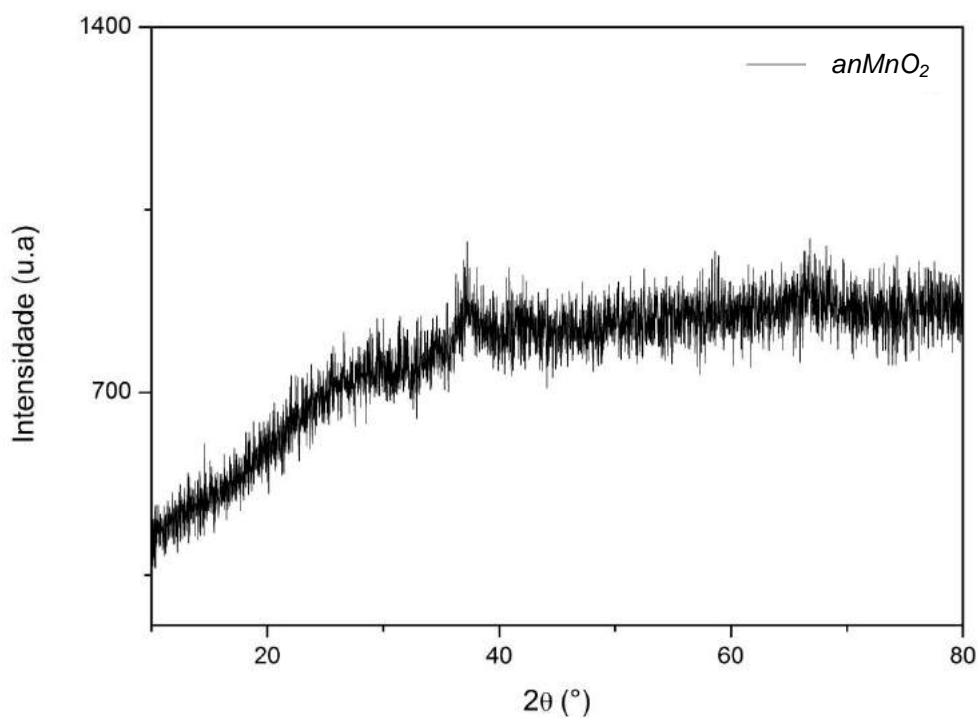
3.6.2. Síntese e acilação do Decaciclono

Paralelamente ao estudo de síntese e acilação do truxeno, realizamos o estudo da síntese e acilação do outro HAP previsto inicialmente em nosso projeto de pesquisa, o decaciclono (**6**). Em um primeiro momento, realizamos a síntese a 1-acenaftenona (**8**), precursora deste HAP, como descrito na literatura por Burange e colaboradores (BURANGE, 2012). A acenaftenona (**8**), pode ser sintetizada a partir da oxidação do acenafteno (**13**), na presença do nano óxido amorfo de manganês (anMnO₂) e sobre aquecimento de 80° C (BURANGE, 2012).

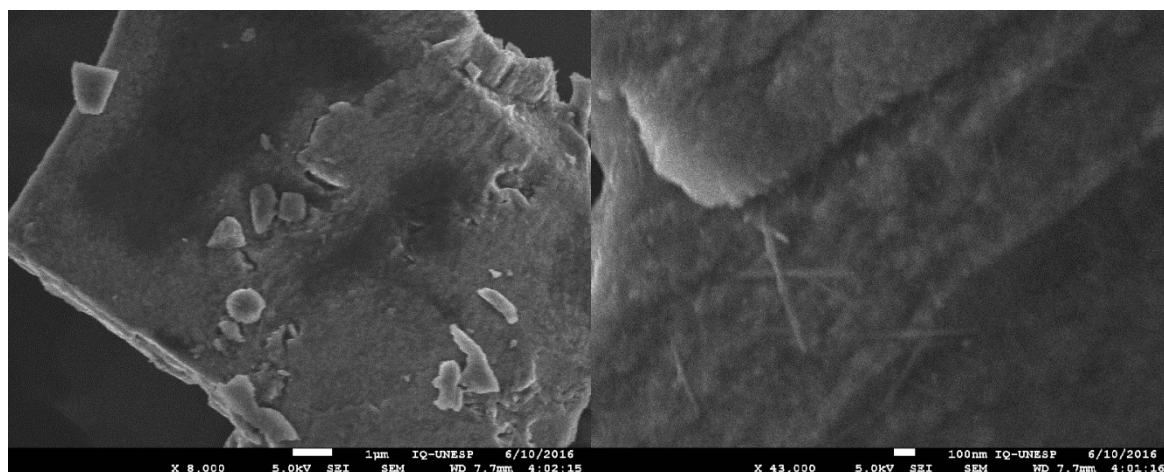
Primeiramente, voltamos nossa atenção para a síntese do anMnO₂. O oxidante foi preparado através da reação entre trietanolamina com permanganato de potássio, seguido dos processos adequados de purificação e calcinação (BURANGE, 2012; YANG, 2010). A síntese do anMnO₂, pode ser descrita pela seguinte equação:



Na Figura 50 a seguir, é mostrado o difratograma de raio X (DRX) da amostra anMnO₂, onde é possível observar o halo de difração característico para materiais amorfos. Entretanto, é possível observar um início da cristalização devido à presença do pico largo e de baixa intensidade em $2\theta = 37,19^\circ$. O plano pode ser atribuído a fase δ -MnO₂ (JCPDS 18-0802). A fase δ -MnO₂ é uma estrutura em camadas 2D com uma distância de separação entre camadas de aproximadamente $\sim 7 \text{ \AA}$ entre os octaedros MnO₆, onde uma grande quantidade de cátions podem ser empregados para o preenchimento desse espaço (JI, 2015).

Figura 50: DRX do $anMnO_2$.

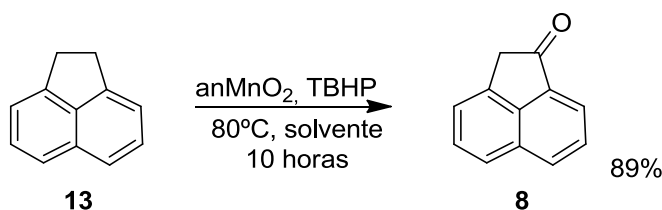
Na Figura 51 a seguir, é mostrado uma imagem do microscópio eletrônico de varredura (MEV) onde é possível observar que as partículas estão agregadas, o que dificulta quantificar o tamanho médio das partículas formadas. Ainda, é possível observar a presença de estruturas alongadas, como nanofios, na superfície do aglomerado.

Figura 51: Imagens de MEV do $anMnO_2$.

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

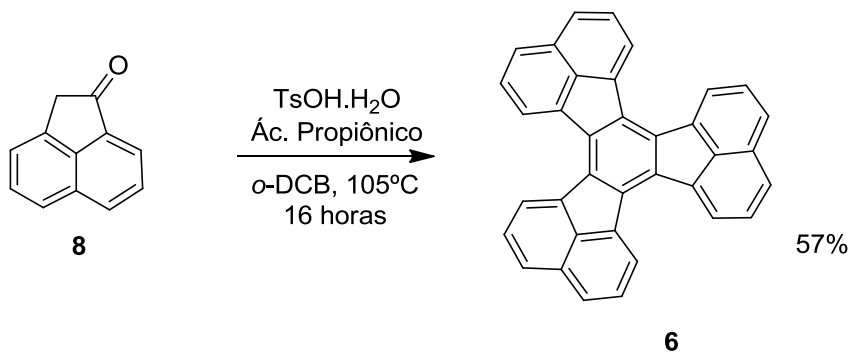
Com o catalisador anMnO_2 sintetizado, partimos para a síntese do 1-acenaftenona (**8**), como descrito por Burange e colaboradores (BURANGE, 2012). Reagiu-se 1,0 mmol de acenafteno (**13**) com 3,0 mmols de *tert*-butil-hidroperóxido (TBHP), na presença de 10 mol % de anMnO_2 , utilizando CH_3CN como solvente e aquecimento de 80 °C. O tempo reacional foi de 10 horas, e a 1-acenaftenona (**8**) foi obtida com rendimento de 89%. (Esquema 39)

Esquema 39: Síntese da 1-acenaftenona (**8**).



Dando sequência a rota sintética, partimos para realizar a síntese do decaciclono (**6**) a partir da 1-acenaftenona (**8**). Reagiu-se 0,810 mmols de 1-acenaftenona (**8**), na presença do ácido *p*-toluenosulfônico monohidratado, ácido propiônico e *o*-diclorobenzeno. A mistura reacional foi mantida a 105 °C por 16 horas como descrito por Amick e Scott (AMICK, 2007). O decaciclono (**6**) foi obtido com rendimento de 57%. (Esquema 40)

Esquema 40: Síntese do decaciclono (**6**).

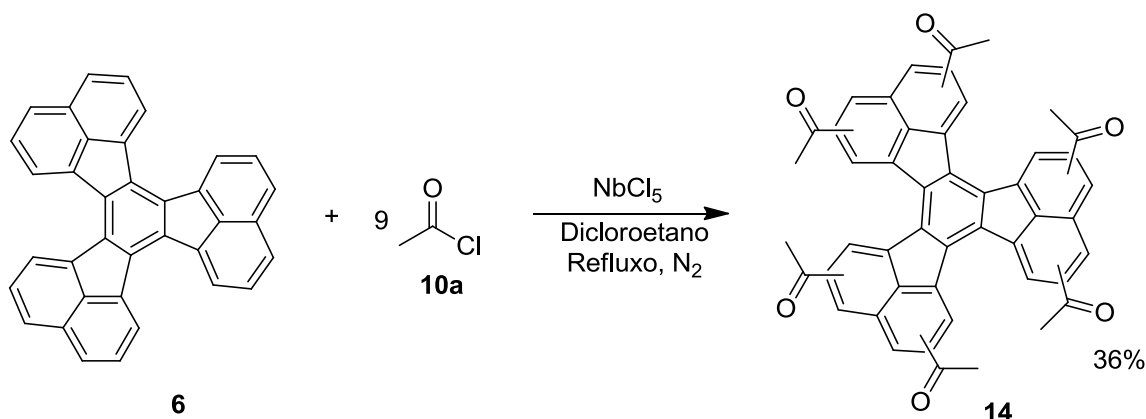


Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

O mecanismo sintético desta reação é semelhante ao descrito no esquema 30, onde ocorrem duas típicas condensações aldólicas levando a formação do trímero, com posterior ciclização.

Com o decaciclano sintetizado, realizamos o primeiro teste visando a acilação deste HAP, tomando como base o artigo descrito por Keinan e colaboradores (KEINAN, 1991), reagindo-se 1 mmol do decaciclano (**6**), com 6 mmol do cloreto de acila (**10a**) na presença de 9 mmols de NbCl_5 . A reação foi realizada utilizando dicloroetano anidro como solvente, refluxo e em atmosfera inerte de N_2 . (Esquema 41)

Esquema 41: Acilação de Friedel-Crafts do decaciclano (**6**).

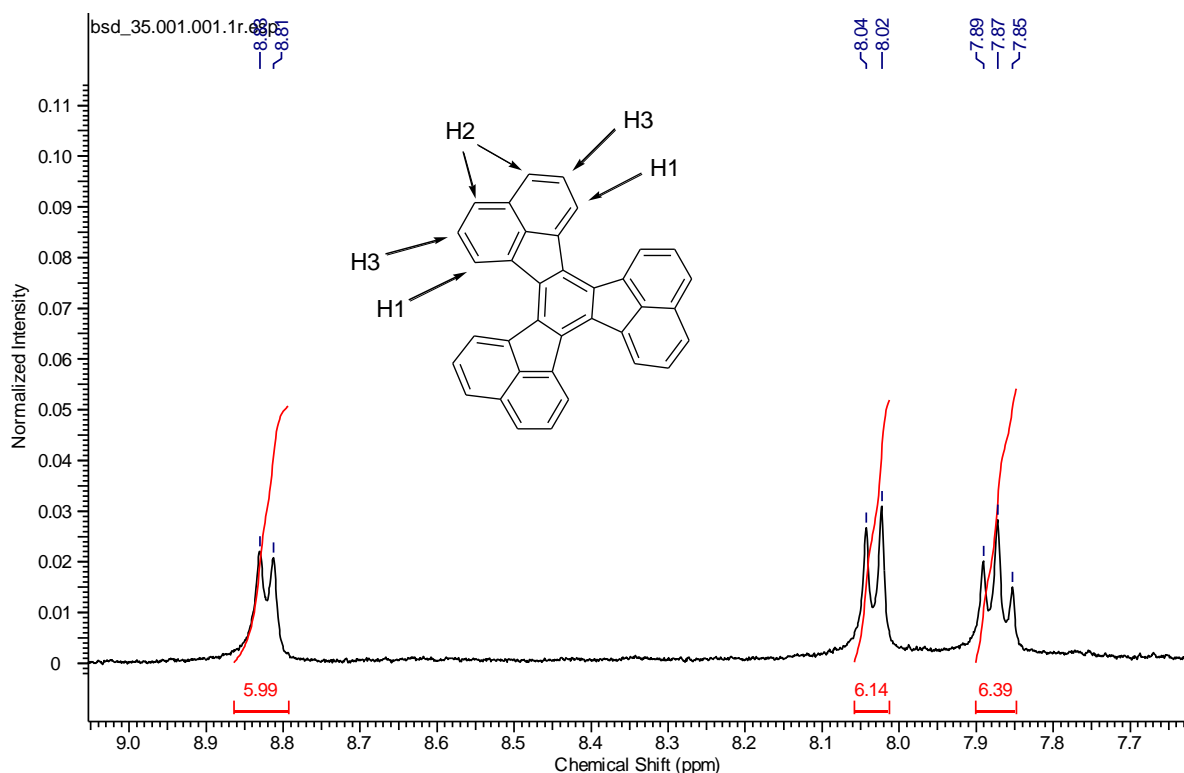


A reação foi monitorada por TLC e cessada após 20 horas, obtendo um rendimento de 36% do produto reacional.

Nas Figuras 52 e 53, são mostrados os espectros de RMN de ^1H do decaciclano (**6**) e do produto obtido na reação de acilação do decaciclano (**14**).

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Figura 52: Espectro de RMN de ^1H do decaciclono (CDCl_3 , 400 MHz).



Analisando a Figura 52, podemos notar apenas três sinais no espectro de RMN de ^1H para o decaciclono (**6**), isso pode ser explicado com base na simetria que esta molécula possui, existindo apenas 3 tipos de hidrogênios. No deslocamento de 8,82 ppm observa-se um dupletto ($J=7,1$ Hz) com integral para 6 hidrogênios referente aos H1. Já no deslocamento de 8,03 ppm, tem-se outro dupletto ($J=8,1$ Hz) com integral para 6 hidrogênios H2. E por fim, tem-se um tripleto em 7,87 ($J_1=8,1$ e $J_2=7,1$ Hz) referente aos 6 hidrogênios H3.

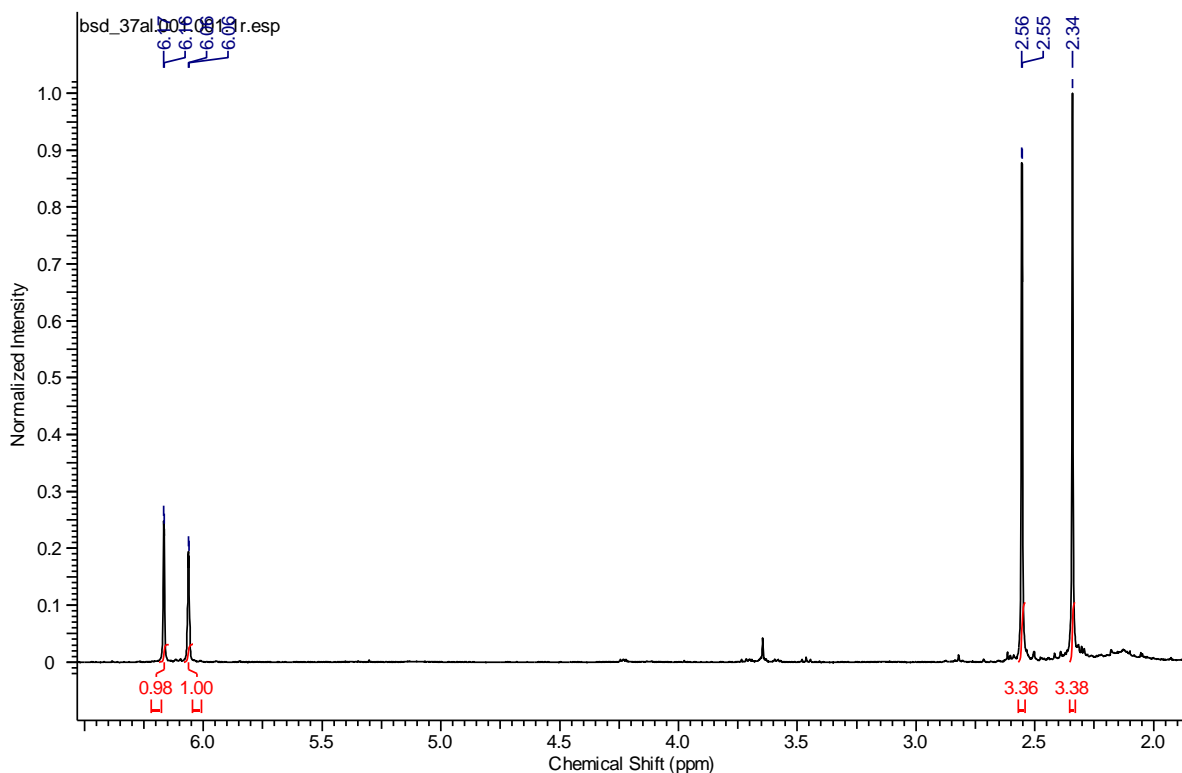
Na Tabela 24 a seguir são descritos os dados espectroscópicos de RMN- ^1H do decaciclono.

Tabela 24: Dados espectroscópicos de RMN de ^1H do decaciclono (**6**).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
8,82	6 H1	d	$J = 7,1$
8,03	6 H2	d	$J = 8,1$
7,87	6 H3	t	$J_1 = 8,1$ e $J_2 = 7,1$

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Figura 53: Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do produto **14** obtido a partir da reação de acilação do decaciclono (**6**).

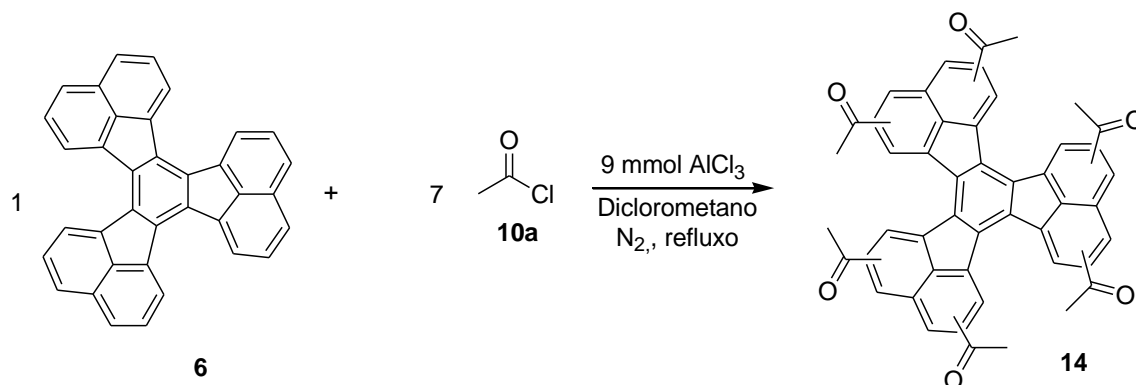


Comparando os espectros de RMN de ^1H mostrados nas Figuras 52 e 53 acima, podemos observar alguns indicativos sobre a ocorrência da reação de acilação de Friedel-Crafts. Contudo, até o momento não conseguimos elucidar a sua estrutura, bem como determinar quantas acilações ocorreram durante a reação, sendo necessárias investigações adicionais para determinar a real estrutura obtida. No espectro da Figura 53, observa-se efeito de agregação descrito por Keinan, onde soluções concentradas dos derivados acilados do decaciclono podem ter seus sinais deslocados em até 2 ppm (KEINAN, 1991). Esse efeito fica evidente nos 2 sinais observados próximos a 6 ppm no espectro da Figura 53, onde o esperado era que esses sinais viessem próximos a 8 ppm. As proporções das integrais dos picos indicam que provavelmente foi obtido o produto com várias acilações, talvez até mais de uma por anel aromático. Já os 2 sinais próximos a 2 ppm, provavelmente referente aos hidrogênios metílicos (CH_3) do grupo acetil, nos indicam que acilação pode ter ocorrido em diferentes posições aromáticas, não havendo seletividade nestas condições reacionais.

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Com o intuito de confirmar a acilação do decaciclono, resolvemos reproduzir a reação descrita na literatura para a síntese desses derivados, utilizando o AlCl_3 ao invés do NbCl_5 como ácido de Lewis (KEINAN, 1991). Portanto, reagiu-se 1,0 mmol do decaciclono (**6**) com 7,0 mmols cloreto de acila (**10a**), na presença de 9,0 mmols de AlCl_3 como ácido de Lewis, utilizando dicloroetano como solvente, sob atmosfera inerte de N_2 e refluxo. (Esquema 42)

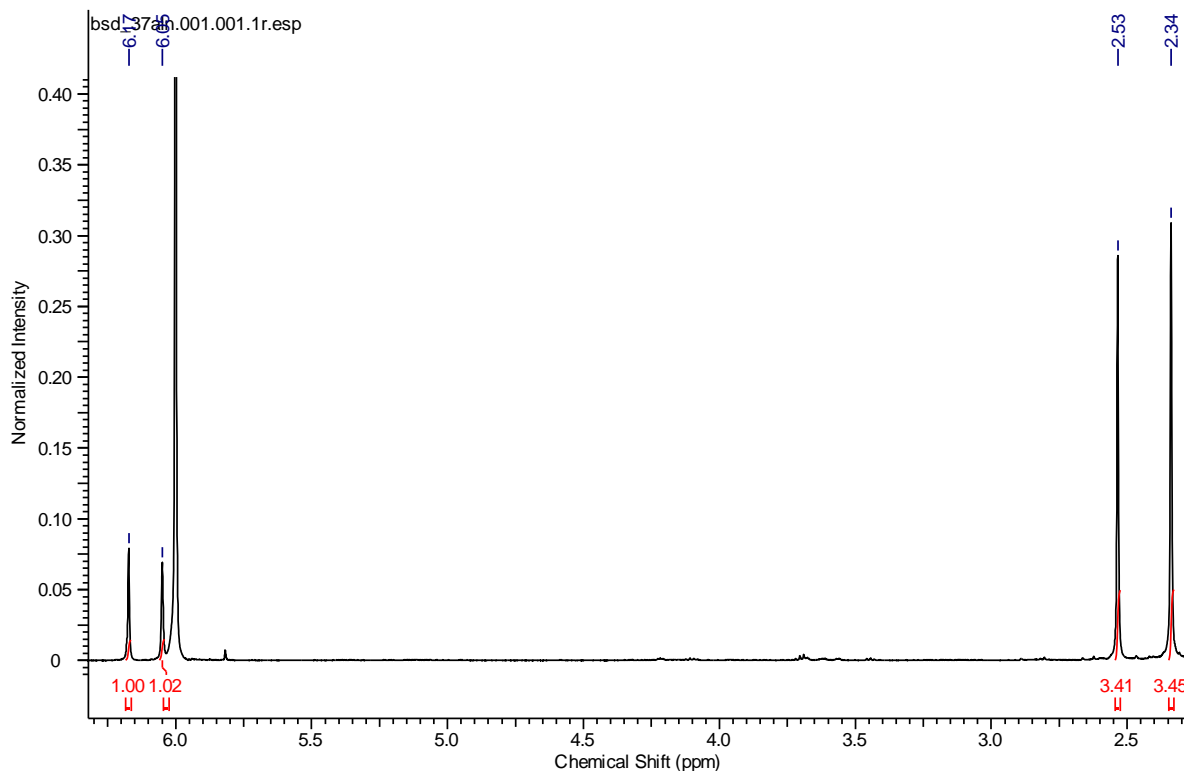
Esquema 42: Teste reacional utilizando AlCl_3 .



A reação foi monitorada por CCD, e após 20 horas de reação foi constatado a formação do mesmo produto obtido na reação utilizando o NbCl_5 , com 48% de rendimento. Na figura 54 é mostrado o espectro de RMN de ^1H do produto obtido nesta reação, o espectro foi obtido em D_2 -1,1,2,2-tetracloroetano de acordo com os procedimentos descritos por Keinan, para tentar evitar a formação dos agregados (KEINAN, 1991).

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Figura 54: Espectro de RMN de ^1H em $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ do produto obtido a partir da reação de acilação do decaciclono utilizando AlCl_3 (400 MHz).

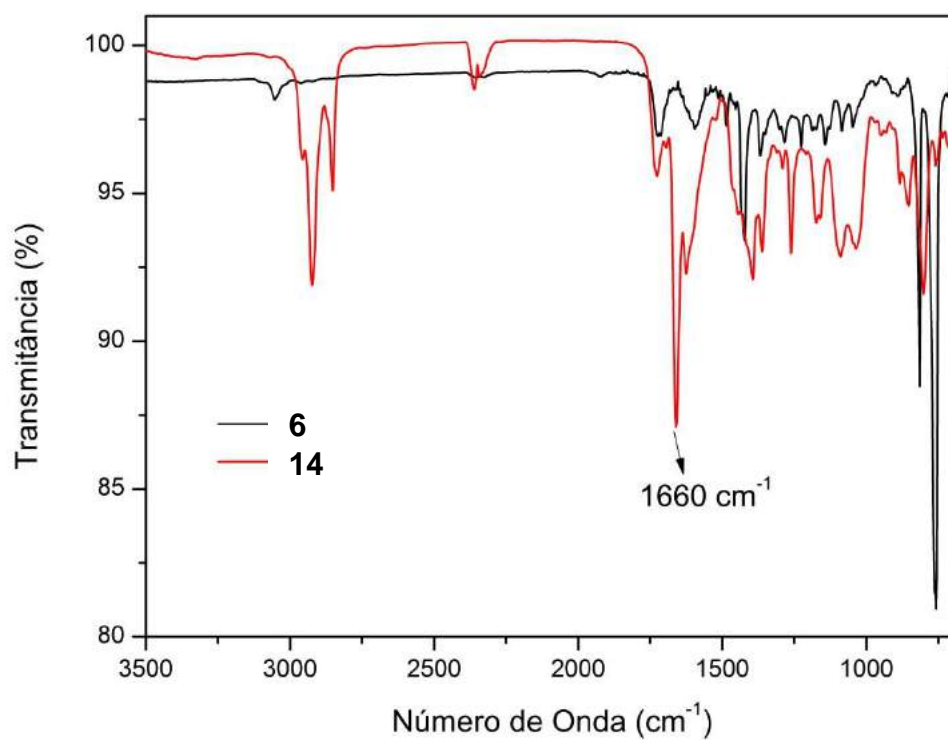


Comparando os espectros obtidos para a reação de acilação de Friedel-Crafts do decaciclono realizada com NbCl_5 (Figura 53) e com AlCl_3 (Figura 54) podemos concluir que obtivemos o mesmo composto, uma vez que são obtidos os mesmos sinais, com as mesmas proporções.

Portanto, com base nos espectros de RMN de ^1H do decaciclono, e dos espectros dos produtos obtidos após a reação de acilação do decaciclono (com NbCl_5 e AlCl_3) podemos verificar que a reação de acilação ocorre, contudo até o momento não podemos afirmar qual é o grau de acetilação, nem quais são as posições do anel do decaciclono que foram aciladas, sendo necessário maiores estudos relacionados a elucidação estrutural destes compostos. O espectro de IV do deste composto, também corrobora com essa nossa afirmação, devido à presença de uma banda próximo a 1680 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ (Figura 55).

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Figura 55: Espectros de infravermelho dos compostos **6** e **14**, aonde é possível observar o aparecimento de um sinal referente a ligação C=O.



3.6.3. Acilação do grafite visando obtenção do grafeno funcionalizado.

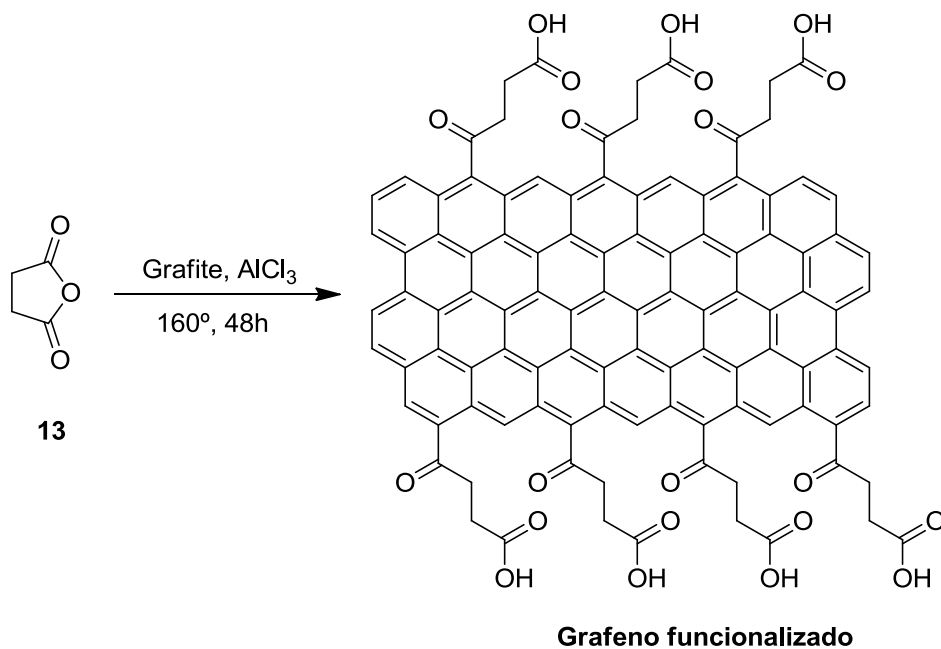
Dando sequência aos nossos estudos sobre a reação de acilação de Friedel-Crafts dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) usando NbCl_5 como ácido Lewis, e com base nos novos objetivos de nosso grupo de pesquisa, que são promover modificações estruturais no Grafeno e seus derivados oxidados (GO) e reduzidos (RGO), propomos estudar a reação de acilação de Friedel-Crafts do Grafeno e seus derivados promovida pelo NbCl_5 .

O grafeno é uma forma nanoalotrópica 2D do carbono. É composto por uma folha de espessura um átomo de carbono com ligações sp^2 entre si, com estrutura do tipo favo de mel (CHEN, 2017; CHEN, 2013; CHANG, 2013; CHUA, 2012; LIU, 2012). O estudo desse material vem atraindo o interesse de muitos grupos de pesquisa nos últimos anos, devidos as suas excelentes propriedades, como por exemplo, alta mobilidade de carga, band-gap ajustável e alta elasticidade, tornando o grafeno um material promissor para uma vasta gama de aplicações na química, física e nanotecnologia. Contudo, mesmo detendo boas propriedades, o grafeno ainda apresenta algumas desvantagens, dentre elas, podemos citar a sua baixa solubilidade em solventes orgânicos, portanto, diversos estudos são realizados, visando funcionalizar o grafeno e minimizar essas desvantagens (CHEN, 2017; CHEN, 2013; CHANG, 2013; CHUA, 2012; LIU, 2012).

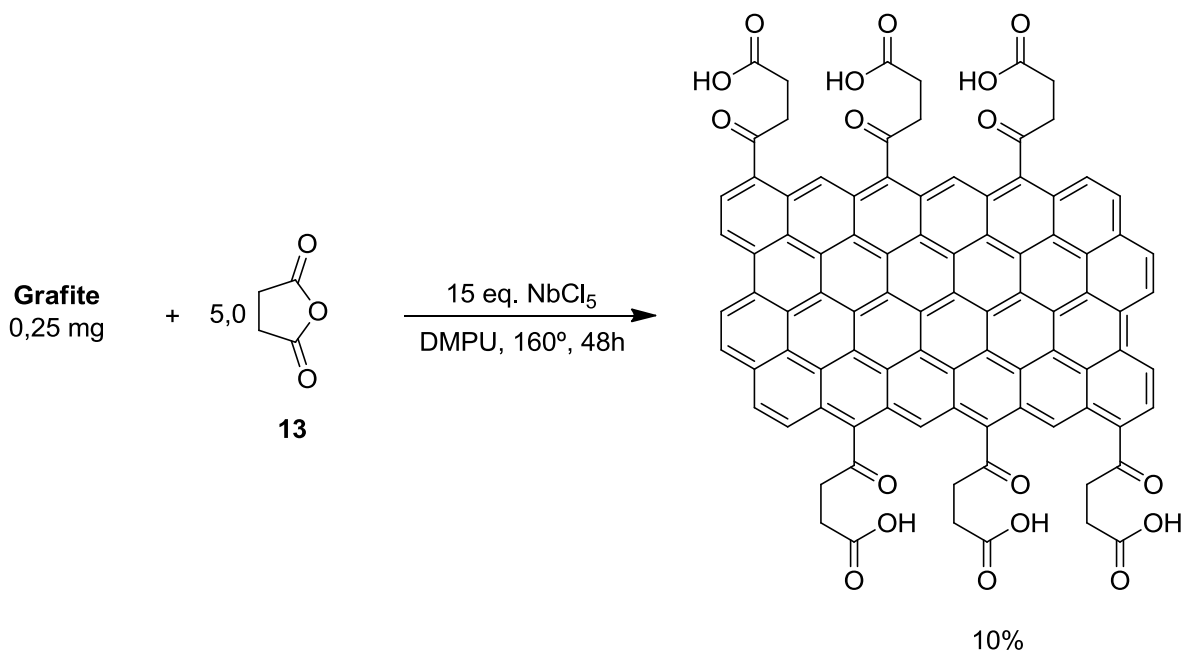
Recentemente, Chen e colaboradores promoveram a funcionalização do grafeno a partir da reação entre o grafite e anidrido succínico (**13**) na presença do AlCl_3 , em uma reação de acilação de Friedel-Crafts, aumentando consideravelmente a solubilidade do grafeno em água (CHEN, 2013). (Esquema 43)

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

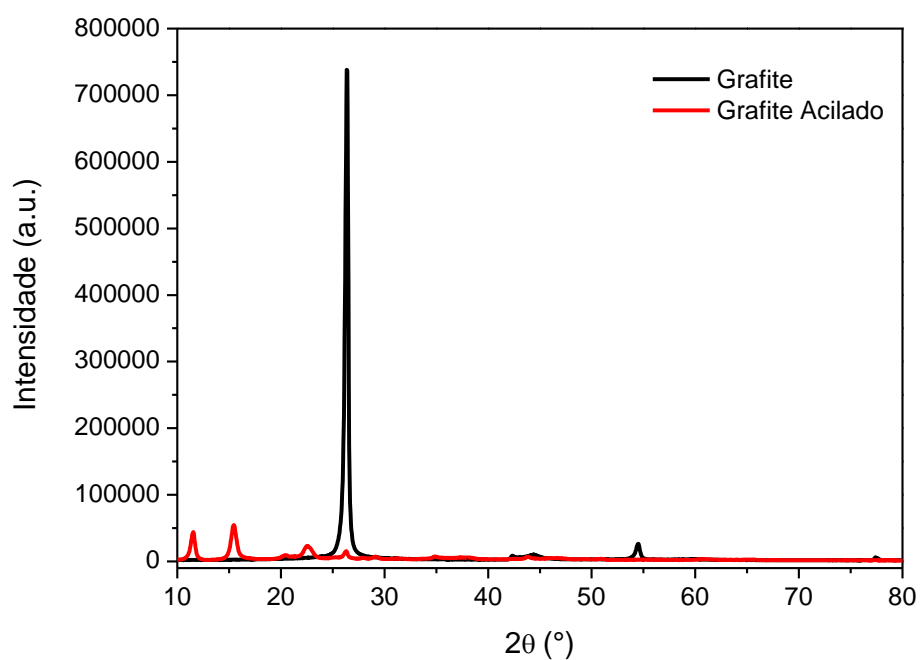
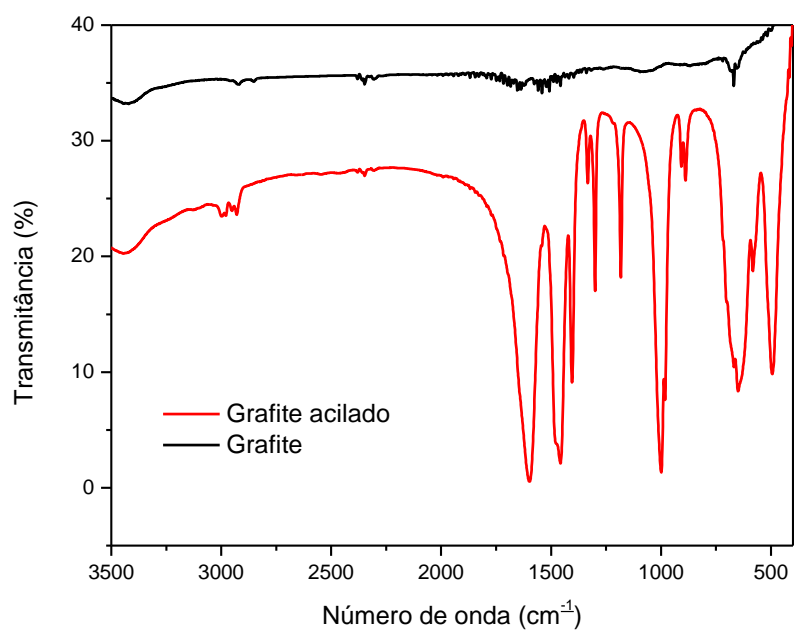
Esquema 43: Obtenção do grafeno funcionalizado descrito por Chen e colaboradores (CHEN, 2013).



Portanto, com base nas diferentes aplicações do grafeno e seus derivados e nos resultados obtidos até o momento em nossos estudos de doutoramento, voltamos nossas atenções para o estudo da aplicação do NbCl₅, como ácido de Lewis, na reação de acilação de Friedel-Crafts do grafite, visando à obtenção do grafeno poli-acilado e funcionalizado. O primeiro teste reacional foi realizado através da reação entre 25 mg de grafite com 5,0 mmols de anidrido succínico (**13**), utilizando DMPU (1,3-dimetil-3,4,5,6-tetraidro-2(1H)-pirimidinona) como solvente, na presença de 15,0 mmols de NbCl₅ e aquecimento de 160°C, como mostrado no Esquema 44 a seguir. O tempo reacional foi fixado em 48 horas.

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados**Esquema 44:** Primeiro teste para a reação de acilação do grafite.

Após as 48 horas a reação foi submetida aos devidos processos de extração, e foi constatada a formação de um produto, com um rendimento de 10%. O produto foi submetido a difração de raios-X (DRX) e infravermelho (FTIR). O difratograma e o espectro de FTIR são mostrados nas Figuras 56 e 57 respectivamente.

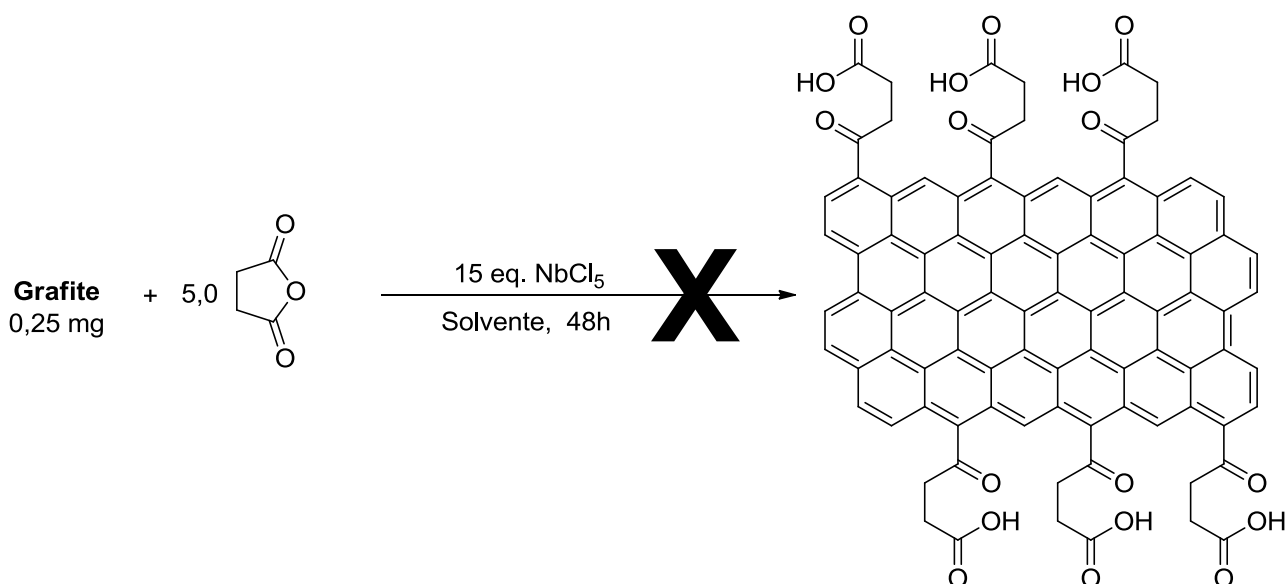
Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados**Figura 56:** DRX do produto obtido por meio da reação de acilação de Friedel-Crafts do grafite.**Figura 57:** FTIR do produto obtido por meio da reação de acilação de Friedel-Crafts do grafite.

Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Analisando as Figuras 56 e 57, encontram-se indícios da formação do produto oriundo da reação de acilação de Friedel-Crafts. No difratograma da Figura 56, é possível observar o desaparecimento do pico próximo a 25° do grafite, se comparado ao difratograma do produto obtido, o que indica que o produto obtido é diferente do material de partida. Além disso, no espectro de FTIR (Figura 57) também é possível constatar a formação do produto acilado, devido a presença da banda acima de 1600 cm^{-1} referente à presença do grupo carbonila.

A fim de se obter o grafeno funcionalizado com o maior rendimento possível, realizou-se a otimização desta síntese. Para isso, manteve-se a concentração do anidrido succínico e do NbCl_5 em excesso e variou-se o solvente utilizado. Contudo, em nenhum dos testes reacionais foi obtido o produto de interesse. As condições reacionais utilizadas nestes testes são apresentados no Esquema 45 e na Tabela 25.

Esquema 45: Otimização da acilação do grafite.



Atividades Realizadas e Discussão dos Resultados

Tabela 25: Condições reacionais utilizados na otimização da acilação do grafite.

Solventes	Temperaturas (°C)
NMP	160
DMSO	160
DMF	Refluxo
<i>o</i> -DCB	160
DCE	Refluxo
MeCN	Refluxo

Com base nos resultados obtidos, pode-se observar que o pentacloreto de nióbio promove a reação de acilação do grafite, levando a formação de um derivado do grafeno funcionalizado. Contudo o produto é obtido em baixa quantidade e somente quando o DMPU é utilizado como solvente. Portanto são necessários estudos adicionais, para verificar as melhores condições para a ocorrência desta reação.

Como atividades futuras a esta tese, propomos variar as condições reacionais desta reação (temperatura, concentração dos reagentes, tempo reacional), bem como variar os agentes acilantes (cloretos de acila e anidridos) e utilizar o grafeno como material de partida no lugar do grafite.

É importante ressaltar que o grafeno pode ser sintetizado a partir do grafite por meio do método de Hammers ou de Staudenmaier, que incluem basicamente etapas de oxidação, esfoliação e redução (CHANG, 2013; CHUA, 2012; LIU, 2012).

4. Parte Experimental

4. Parte Experimental

4.1. Materiais e métodos.

4.1.1. Reagentes e processos cromatográficos.

- Todos os reagentes usados foram adquiridos comercialmente da Sigma-Aldrich®.
- O pentacloroeto de nióbio e os demais compostos de nióbio utilizados, foram obtidos por doação da Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM).
- Para cromatografia em coluna, utilizou-se como fase estacionária sílica gel 60 SIGMA 80-230. As Cromatografia em camada delgada (TLC) foram realizadas em sílica gel 0,2 mm SIGMA depositada em alumínio. As amostras foram reveladas em uma lanterna de UV de emissão (da marca Boiton) com comprimentos de onda de 254nm e 365 nm. Em alguns casos as amostras também foram reveladas em uma solução ácida de vanilina ou molibdato,

4.1.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN de ^1H , 400 MHz; RMN de ^{13}C , 100 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX-400 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 = singlete, d = dubleto, dd = duplo dubleto, ddd = duplo duplo dubleto, t = tripleto, td = triplo dubleto, m = multiplete, etc.), a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz) e o número de hidrogênios deduzido da integral relativa.

4.1.3. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

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).

4.1.4. Espectrometria de massas de alta resolução (EMAR).

Os espectros de massa de alta resolução (EMAR) foram obtidos em um espectrômetro Bruker spectrometer DAltonics micrOTOF-Q II, com detector ESI-TOF (electron spray ionization – time of flight) na Central de Espectrometria de Massas de Micromoléculas Orgânicas (CEMMO) da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo (USP).

4.1.5. UV-vis.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis apresentados no texto foram obtidos em um equipamento da Agilent Technologies (Cary2848) utilizando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico à temperatura ambiente, no laboratório de síntese orgânica e processos (UNESP).

4.1.6. Fluorescência.

Os espectros de fluorescência apresentados no texto foram obtidos em um equipamento da Molecular Devices (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).

Os rendimentos quânticos foram calculados através das dissoluções dos compostos a serem analisados, em solução de NaOH 0,1M. As soluções foram diluídas de forma a manter a intensidade de absorção próximas a 0,05, com comprimentos máximos que variaram de 476 a 511 nm. Foi utilizado a fluoresceína comercial (Sigma-Aldrich), como padrão de fluorescência ($\Phi=0,93$).

4.1.7. Termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas (TG-DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

As curvas TG-DTA foram realizadas simultaneamente para cada polímero usando um equipamento da Netzsch (modelo STA 449 F3). Foram usados aproximadamente 10mg das amostras e colocadas em um cadinho aberto de α -alumina. Os parâmetros foram ajustados em uma razão de aquecimento de 10,0 °C min⁻¹ com uma fluxo de 50,0 mL min⁻¹ em um atmosfera de ar seco. A temperatura dos experimentos foi de 30,0 °C a 800,0 °C.

Para a determinação do ponto de fusão, foi utilizado um aparelho da Mettler-Toledo DSC1 Stare system. Foram pesados aproximadamente 10 mg da amostra em um cadinho fechado de alumínio. A razão de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹ e fluxo de 50 mL min⁻¹ em uma atmosfera de ar seco .

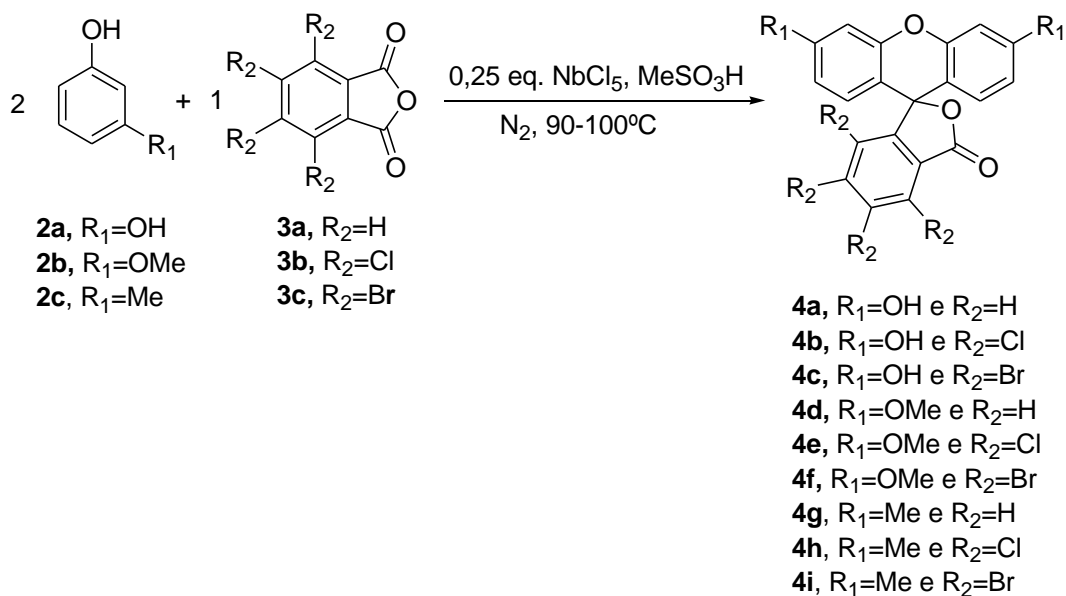
4.1.8. Fabricação das células solares sensibilizadas por corante.

As células solares sensibilizadas por corante foram fabricadas usando vidro revestido com FTO (Sigma-Aldrich $\sim 7\Omega$) como substrato transparente. Os substratos foram limpos através de várias sonificações em Extran (Merck), acetona e álcool isopropílico em um banho de ultrassom (Unique), e secos em nitrogênio. O filme do fotoanodo foi feito com pasta transparente comercial de TiO₂ (DYERS) depositado pelo método *Screen Printing*, usando um molde com $\sim 20\mu\text{m}$ de grossura. Os filmes foram sinterizados a 450 °C durante 30 minutos, e então

Parte Experimental

mergulhados na solução do corante durante 1 hora para as soluções em MeCN e em 12 horas para as soluções em etanol. O contra eletrodo usado foi uma solução alcoólica de H_2PtCl_6 depositado em FTO e sinterizado a 200 °C por 30 minutos. Os eletrodos foram ensanduichados e o eletrólito (DYERS BV12) foi colocado entre os eletrodos. A caracterização solar dos dispositivos foi feita em atmosfera ambiente, usando um medidor de fonte Keithley 2400 e uma Lâmpada Xenon (450W) acoplado com um filtro AM1.5. A intensidade de luz foi de 100 mWcm^{-2} em todas as medidas. As medidas foram realizadas todas em triplicada.

4.2. Procedimento geral para as reações de acilação de Friedel-Crafts para a preparação de derivados de fluoresceínas, utilizando NbCl_5 como catalisador.



Para uma solução de NbCl_5 [25 mol %, 0,068 g] dissolvidos em 10,0 mL de ácido metanossulfônico (MeSO_3H) foram adicionados os respectivos derivados fenólicos utilizados (**2a-c**) (2,0 mmols) juntamente com os derivados de anidrido (**3a-c**) (1,0 mmol). A reação foi realizada em atmosfera inerte de N_2 , sob refluxo e em constante agitação. Os tempos reacionais variaram de 50 a 200 minutos, dependendo do derivado fenólico utilizado. O término da reação foi verificado monitorando o consumo do fenol utilizado. A reação foi vertida água destilada gelada, e o precipitado formado foi filtrado sob pressão reduzida, e lavado com água gelada. O produto formado na reação foi purificado por cromatografia de coluna em sílica gel (eluindo-se com acetato de etila:hexano, 8:2) ou por recristalização (acetona/água), dependendo do produto obtido.

Dados espectroscópicos:

Composto **4a**: Fluoresceína. Rendimento 0,2825 g (85%). Sólido vermelho. PF 343,9 °C. **RMN de ^1H** (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 8,02 (d, 1H, $J = 7,6$ Hz); 7,82 (td, 1H, $J_1 = 7,6$ e $J_2 = 1,0$ Hz); 7,74 (td, 1H, $J_1 = 7,6$ e $J_2 = 1,0$ Hz); 7,29 (d, 1H, $J = 7,6$ Hz); 6,78-6,75 (m, 2H); 6,59 (d, 4H, $J = 1,3$ Hz). **RMN de ^{13}C** (100 MHz, DMSO): δ (ppm) 168,8 (C=O); 160,0 (2C); 152,2 (2C); 135,5 (CH); 130,1 (CH); 129,2 (2CH);

Parte Experimental

126,3 (2C); 124,9 (CH); 124,3 (CH); 113,0 (2CH); 109,8 (2C); 102,2 (2CH); 79,7 (C). **IV_vmax**: 3308; 1725; 1600; 1466; 1212; 1112; 847 cm⁻¹. **EMAR** (ESI, *m/z*): Encontrado, 333,0305 [M+H]⁺. C₂₀H₁₂O₅. Calculado, 333,0763.

Composto **4b**: 4,5,6,7-Tetraclorofluoresceína. Rendimento 0,3556 g (76%). Sólido preto. PF 309,8 °C. **RMN de ¹H** (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 6,94 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 6,67 (d, 2H, *J* = 2,3 Hz); 6,55 (dd, 2H, *J*₁ = 8,6 e *J*₂ = 2,3 Hz). **RMN de ¹³C** (100 MHz, DMSO): δ (ppm) 164,7 (C=O); 159,9 (2C); 152,0 (2C); 148,3 (C); 138,8 (C); 134,8 (C); 130,3 (C); 128,9 (2CH); 127,1 (C); 124,1 (C); 112,6 (2CH); 106,5 (2C); 102,3 (2CH); 81,6 (C). **IV_vmax**: 3367; 1745; 1610; 1450; 1172; 1120; 853; 723 cm⁻¹. **EMAR** (ESI, *m/z*): Encontrado, 468,8460 [M+H]⁺. C₂₀H₉Cl₄O₅. Calculado, 468,9204.

Composto **4c**: 4,5,6,7-Tetrabromofluoresceína. Rendimento 0,5670 g (84%). Sólido laranja escuro. PF 272,9 °C. **RMN de ¹H** (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 6,86 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 6,65 (d, 2H, *J* = 2,3 Hz); 6,54 (dd, 2H, *J*₁ = 8,8 e *J*₂ = 2,3 Hz). **RMN de ¹³C** (100 MHz, DMSO): δ (ppm) 165,8 (C=O); 159,7 (2C); 152,3 (2C); 151,2 (C); 137,0 (C); 136,0 (C); 130,6 (C); 128,8 (2CH); 126,5 (C); 121,7 (C); 112,7 (2CH); 106,7 (2C); 102,2 (2CH); 82,1 (C). **IV_vmax**: 3322; 1762; 1610; 1448; 1341; 1199; 1112; 923 cm⁻¹. **EMAR** (ESI, *m/z*): Encontrado, 644,6002 [M+H]⁺. C₂₀H₉Br₄O₅. Calculado, 644,7183.

Composto **4d**: 3',6'-Dimetoxifluoresceína. Rendimento 0,3207 g (89%). Sólido amarelo. PF 181,6 °C. **RMN de ¹H** (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 8,05-8,00 (m, 1H); 7,84-7,71 (m, 2H); 7,28 (d, 1H, *J* = 7,6 Hz); 6,94 (d, 2H, *J* = 2,5 Hz); 6,76-6,64 (m, 4H); 3,83 (s, 6H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, DMSO): δ (ppm) 168,6 (C=O); 161,0 (2C); 152,4 (C); 151,7 (2C); 135,7 (CH); 130,2 (CH); 129,1 (2CH); 125,8 (C); 124,7 (CH); 123,9 (CH); 111,9 (2CH); 110,8 (2C); 100,7 (2CH); 82,3 (C); 55,6 (2CH₃). **IV_vmax**: 1764; 1615; 1438; 1250; 1172; 1128; 1110; 838 cm⁻¹. **EMAR** (ESI, *m/z*): Encontrado, 361,0545 [M+H]⁺. C₂₂H₁₇O₅. Calculado, 361,1076.

Composto **4e**: 4,5,6,7-Tetracloro-3',6'-Dimetoxifluoresceína. Rendimento 0,3935 g (79%). Sólido amarelo escuro. PF 274,0 °C. **RMN de ¹H** (400 MHz, DMSO): δ

Parte Experimental

(ppm) 7,07 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 6,96 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 6,93 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz); 3,82 (s, 6H). **RMN de ^{13}C** (100 MHz, DMSO): δ (ppm) 163,4 (C=O); 161,4 (C); 160,0 (C); 152,0 (2C); 148,2 (C); 138,8 (C); 134,9 (C); 130,4 (C); 128,9 (2CH); 127,1 (C); 124,1 (C); 112,8 (CH); 111,7 (CH); 108,0 (C); 106,5 (C); 102,2 (CH); 101,0 (CH); 81,3 (C); 55,6 (2CH₃). **IVvmax**: 1760; 1440; 1382; 1220; 1174; 852 cm^{-1} . **EMAR** (ESI, m/z): Encontrado, 496.8683 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{O}_5$. Calculado, 496,9517.

Composto **4f**: 4,5,6,7-Tetrabromo-3',6'-Dimetoxifluoresceína. Rendimento 0,6083 g (90%). Sólido laranja. PF 287,2 °C. **RMN de ^1H** (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 7,01 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 6,92 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz); 6,88 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 3,83 (s, 6H). **RMN de ^{13}C** (100 MHz, DMSO): δ (ppm) 163,8 (C=O); 161,3 (C); 159,8 (C); 152,3 (2C); 151,0 (C); 137,0 (C); 132,5 (C); 128,8 (2CH); 126,6 (C); 123,2 (C); 121,2 (C); 112,8 (CH); 111,8 (CH); 108,2 (C); 106,6 (C); 102,1 (CH); 100,6 (CH); 81,9 (C); 55,6 (2CH₃). **IVvmax**: 1765; 1611; 1505; 1201; 1172; 842 cm^{-1} . **EMAR** (ESI, m/z): Encontrado, 672,6369 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{Br}_4\text{O}_5$. Calculado, 672,7496.

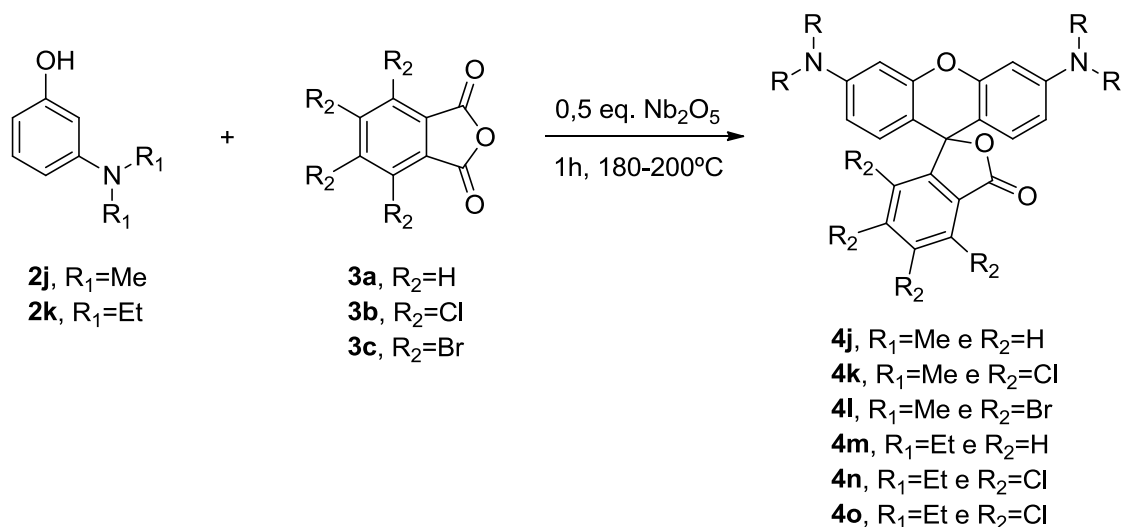
Composto **4g**: 3',6'-Dimetilfluoresceína. Rendimento 0,2708 g (76 %). Sólido amarelo pálido. PF 210,4°C. **RMN de ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8,04 (d, 1H, $J = 6,6$ Hz); 7,69-7,58 (m, 2H); 7,19-7,09 (m, 3H); 6,85 (d, 2H, $J = 7,6$ Hz); 6,70 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz); 2,39 (s, 6H). **RMN de ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 169,9 (C=O); 153,7 (2C); 151,8 (2C); 141,2 (2C); 135,0 (CH); 129,6 (2CH); 127,8 (2CH); 126,5 (C); 124,7 (2CH); 123,8 (CH); 117,3 (2CH) 116,5 (C); 82,7 (C); 21,3 (2CH₃). **IVvmax**: 1761, 1617, 1415, 1243, 1174, 1109, 891, 872 cm^{-1} .

Composto **4h**: 4,5,6,7-Tetracloro-3',6'-Dimetilfluoresceína. Rendimento 0,2668 g (54 %). Sólido branco. PF 248,6 °C. **RMN de ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7,11 (s, 2H); 6,90 (d, 2H, $J=8,1\text{Hz}$); 6,75 (d, 2H, $J=7,8$ Hz); 2,41 (s, 6H); **RMN de ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 164,2 (C=O); 151,3 (2C); 149,7 (2C); 141,9 (2C); 140,3 (C); 136,1 (C); 130,8 (C); 128,5 (C); 126,7 (2CH); 125,0 (2CH); 123,0 (C); 117,5 (2CH); 112,7 (C); 81,1 (C); 21,4 (2CH₃). **IVvmax**: 1775, 1617, 1564, 1500, 1411, 1381, 1233, 1171, 1121, 969, 810 cm^{-1} .

Parte Experimental

Composto **4i**: 4,5,6,7-Tetrabromo-3',6'-Dimetilfluoresceína. Rendimento 0,3695 g (55 %). Sólido branco. PF 305,1 °C. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,09 (s, 2H); 6,89 (d, 2H, *J*=8,1 Hz); 6,72 (d, 2H, *J*=8,1Hz); 2,40 (s, 6H); **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 164,4 (C=O); 152,4 (2C); 151,6 (2C); 141,9 (2C); 137,7 (C); 133,0 (C); 126,8 (2CH); 126,1 (C); 124,9 (2CH); 123,1 (C); 121,9 (C); 117,3 (2CH); 112,7 (C); 81,0 (C); 21,2 (2CH₃). **IVvmax**: 1755, 1612, 1502, 1412, 1354, 1254, 1221, 1196, 1107, 930, 821 cm⁻¹.

4.3. Procedimento geral para as reações de acilação de Friedel-Crafts para a preparação de derivados de rodamina B, utilizando Nb₂O₅ como catalisador.



Em um balão reacional de 10 mL, foram adicionados 0,5 equivalentes de Nb₂O₅, juntamente com os respectivos derivados fenólicos (**2j** e **2k**) (2,0 mmols) e com os derivados de anidrido (**3a-c**) (1,0 mmol). A reação foi realizada em atmosfera ambiente, sob aquecimento de 180 a 200 °C e em constante agitação. Os tempos reacionais foram de 60 minutos. A reação foi extraída com diclorometano (DCM) (3 x 20 mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica lavada com soluções saturadas de NaHCO₃ (1 x 10 mL) e NaCl (1 x 10 mL). Os produtos formados na reação foram separados por cromatografia de coluna em sílica gel, eluindo-se com acetona:hexano, 9:1, ou só acetona dependendo do produto obtido.

Dados espectroscópicos:

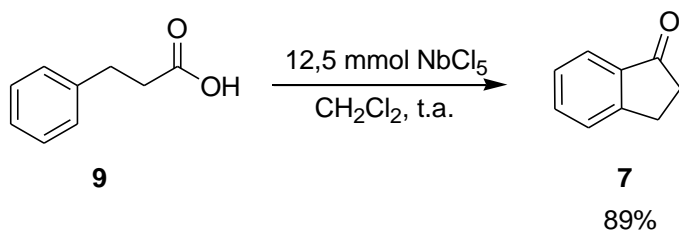
Composto **4j**: 3',6'-bis(dimetilamino)-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanten]-3-ona. Sólido roxo. Rendimento 0,3478 g (90%). **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃): 8,01 (d, 1H, *J* = 7,3 Hz); 7,66-7,56 (m, 2H); 7,19 (d, 1H, *J* = 7,6 Hz); 6,61 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 6,49 (d, 2H, *J* = 2,5 Hz); 6,40 (dd, 2H, *J*₁ = 8,8 e *J*₂ = 2,5 Hz); 2,98 (s, 12H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): 169,9 (C=O); 153,0 (2C); 152,1 (2C); 134,5 (CH); 129,2 (CH); 128,8 (2CH); 127,7 (2C); 124,8 (CH); 124,1 (CH); 108,7 (2CH); 106,9 (2C); 98,6 (2CH); 86,2 (C); 40,3 (4CH₃).

Parte Experimental

Composto **4k**: 4,5,6,7-tetracloro-3',6'-bis(dimetilamino)-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanten]-3-ona. Sólido roxo. Rendimento 0,4298 (82%). **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃): 6,68 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 6,47 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz); 6,43 (dd, 2H, $J_1 = 8,8$ e $J_2 = 2,5$ Hz); 3,01 (s, 12H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): 169,1 (C=O); 153,0 (2C); 152,3 (2C); 149,6 (C); 139,8 (C); 135,4 (C); 128,6 (C); 127,6 (2CH); 123,9 (C); 108,7 (2CH); 103,3 (2C); 98,5 (2CH); 91,7 (C); 78,0 (C); 40,2 (4CH₃)

Composto **4l**: 4,5,6,7-tetrabromo-3',6'-bis(dimetilamino)-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanten]-3-ona. Sólido roxo. Rendimento 0,5967 (85%). **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃): 6,64 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 6,46 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz); 6,42 (dd, 2H, $J_1 = 8,8$ e $J_2 = 2,5$ Hz); 3,00 (s, 12H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): 164,8 (C=O); 153,2 (2C); 152,2 (2C); 149,9 (C); 137,6 (C); 137,2 (C); 132,3 (C); 129,0 (C); 127,6 (2CH); 126,4 (C); 108,6 (2CH); 103,3 (2C); 98,4 (2CH); 78,0 (C); 40,2 (4CH₃)

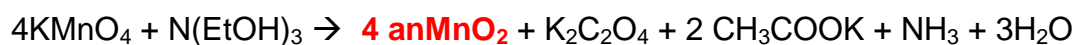
Composto **4m**: 3',6'-bis(dietilamino)-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanten]-3-ona. Sólido roxo. Rendimento 0,3761 g (85%). **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃): (400 MHz, CDCl₃): 8,01 (d, 1H, $J = 7,3$ Hz); 7,66-7,55 (m, 2H); 7,22 (d, 1H, $J = 7,6$ Hz); 6,59 (d, 2H, $J = 9,1$ Hz); 6,45 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz); 6,35 (dd, 2H, $J_1 = 8,9$ e $J_2 = 2,5$ Hz); 3,37 (q, 8H, $J_1 = J_2 = J_3 = 7,1$ Hz); 1,18 (t, 12H, $J_1 = J_2 = 7,1$ Hz). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): 169,9 (C=O); 153,5 (2C); 152,7 (C); 149,6 (2C); 134,3 (2CH); 129,2 (2C); 129,0 (2CH); 128,1 (C); 124,8 (CH); 124,3 (CH); 108,2 (2CH); 106,2 (2C); 97,6 (2CH); 44,5 (4CH₂); 12,6 (4CH₃).

4.4. Procedimento geral para a síntese da 1-indanona a partir do ácido 3-fenilpropanóico.

O procedimento de síntese da 1-indanona é similar ao descrito por Polo e colaboradores (POLO, 2008). Para uma solução de NbCl_5 [12,5 mmols, 3,375 g] dissolvidos em 50,0mL diclorometano anidro (CH_2Cl_2) foi adicionado o ácido 3-fenilpropanóico [5,0 mmols, 0,7508 g]. A reação foi realizada em atmosfera inerte de N_2 , em temperatura ambiente e em constante agitação. O tempo reacional foi de 2 horas. O término da reação foi verificado monitorando o consumo do material de partida. A reação foi cessada com água destilada, e deixada sobre agitação por mais 30 minutos. O produto foi extraído com CH_2Cl_2 (3x30mL), e a fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaHCO_3 e NaCl (2x30mL cada). O produto formado na reação foi purificado por cromatografia de coluna em sílica gel (eluindo-se com hexano:acetato de etila, 8:2).

Dados espectroscópicos:

Composto **7**: 1-indanona. Sólido amarelo pálido. Rendimento 0,5881 g (89%). PF = 39°C. **RMN de ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7,75 (d, 1H, $J = 7,6$ Hz); 7,58 (t, 1H, $J = 7,6$); 7,47 (d, 1H, $J = 7,6$ Hz); 7,36 (t, 1H, $J = 7,8$ Hz); 3,14 (t, 2H, $J = 5,8$ Hz); 2,71-2,66 (m, 2H). **RMN de ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 206,4 (C=O); 155,3 (C); 136,6 (C); 134,6 (CH); 127,2 (CH); 127,0 (CH); 122,9 (CH); 35,8 (CH₂); 25,4 (CH₂).

4.5. Procedimento geral para a síntese do anMnO₂.

O catalisador foi preparado como descrito por Yang e colaboradores (YANG, 2010). Para a síntese do óxido de manganês nano amorfo, 1,7 mL de trietanolamina foi diluído em 100 mL de H₂O destilada, seguida da adição de 200 mL de uma solução 0,03 M de KMnO₄ gota-a-gota, sobre agitação vigorosa. O sólido obtido foi filtrado, e lavado com água destilada até o pH da água ficasse próximo a 7. O produto foi então seco a 100 °C por 24 horas e calcinado a 300 °C por 2 horas.

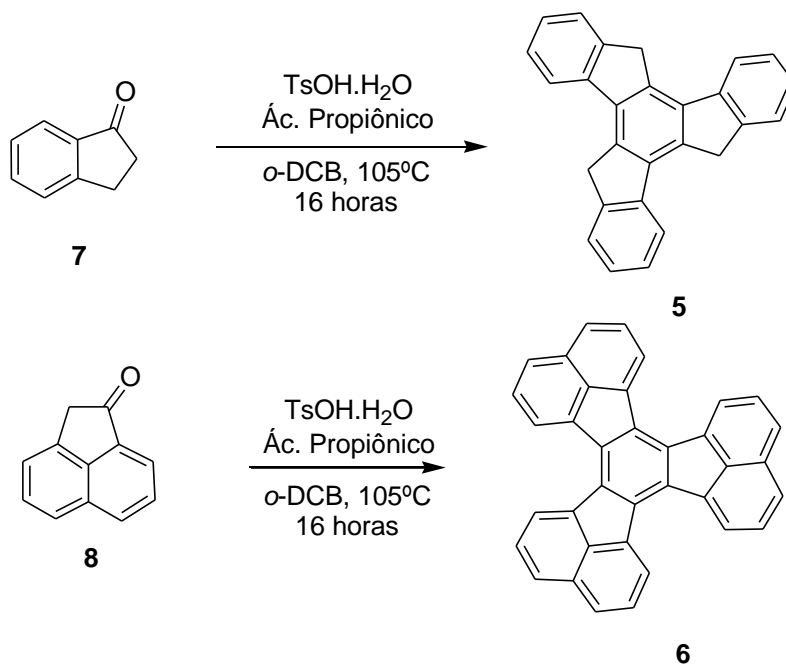
4.6. Procedimento geral para a síntese da 1-acenaftenona a partir do acenafteno.

O procedimento de oxidação do acenafteno é similar ao descrito por Burange e colaboradores (BURANGE, 2012). Em um balão reacional foram adicionados: o acenafteno [1,0 mmol, 0,1542g], o *tert*-butil hidroperóxido [3,0 mmol, 0,3862g], o catalisador [anMnO₂, MnO₂ ou Nb₂O₅ - 10 mol %] e 2 mL de CH₃CN anidra. O óxido catalisador foi ativado previamente, sendo aquecido por 100 °C de 15 a 20 minutos. A mistura reacional foi sonicada por 10 minutos e então agitada a 80 °C por 10 horas. Após o término da reação, a mistura reacional foi esfriada até a temperatura ambiente, filtrada para remover o catalisador e o solvente remanescente foi removido. O produto foi purificado por cromatografia de coluna em sílica gel (eluindo-se com hexano:acetato de etila, 8:2).

Dados espectroscópicos:

Composto **8**: 1-acenaftenona. Sólido branco. Rendimento 0,1495 g (89%). **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃): 8,11 (d, 1H, *J* = 8,3 Hz); 7,98 (d, 1H, *J* = 7,1 Hz); 7,84 (d, 1H, *J* = 8,3 Hz); 7,73 (dd, 1H, *J*₁ = 8,1 e *J*₂ = 7,1 Hz); 7,62 (dd, 1H, *J*₁ = 8,6 e *J*₂ = 7,1 Hz); 7,49 (d, 1H, *J* = 6,8 Hz); 3,85 (s, 2H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): 203,0 (C=O); 142,9 (C); 135,0 (C); 134,7 (C); 131,5 (CH); 130,9 (C); 128,4 (CH); 128,0 (CH); 123,9 (CH); 121,5 (CH); 121,1 (CH); 42,0 (CH₂).

4.7. Procedimento geral para as reações de síntese dos HAPs.



Os HAPs foram preparados pelo método descrito por Amick e colaboradores (AMICK, 2007). Em um balão reacional foram adicionados: a cetona cíclica [7 ou 8, 0,810mmol], ácido *p*-toluenosulfônico monohidratado [2,83 mmol, 0,538g], ácido propiônico [2,8 mmol, 0,21 mL] e *o*-diclorobenzeno [0,70 mL]. A mistura reacional foi aquecida a 105 °C por 16 horas. Após o termino da reação, a mistura reacional foi vertida em metanol e o pH foi neutralizado com uma solução de NaOH 10M. O precipitado formado foi filtrado e lavado sucessivas vezes com metanol e etanol.

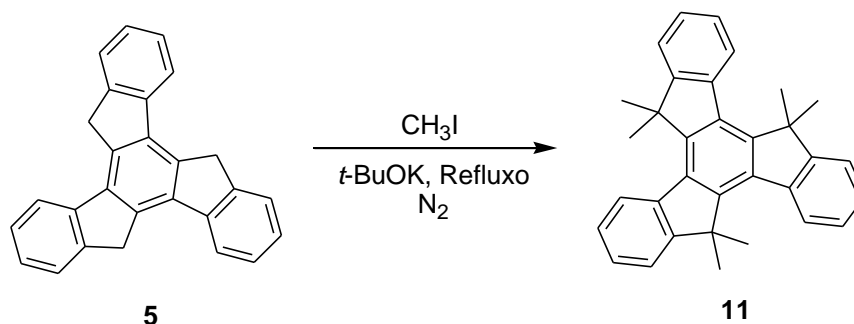
Dados espectroscópicos:

Composto **5**: truxeno. Sólido marrom claro. Rendimento 0,1443 g (52%). **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃): 7,96 (d, 3H, *J* = 7,6 Hz); 7,70 (d, 3H, *J* = 7,6 Hz); 7,50 (t, 3H, *J* = 7,6 Hz); 7,40 (t, 3H, *J* = 7,3 Hz); 4,29 (s, 6H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): 143,8 (3C); 141,7 (3C); 137,1 (3C); 135,3 (3C); 129,6 (3CH); 126,3 (3CH); 125,2 (3CH); 121,9 (3CH); 36,6 (3CH₂).

Composto **6**: decaciclono. Sólido marrom escuro. Rendimento 0,2080 g (57%). **RMN de ¹H** (400 MHz, [D₂]1,1,2,2-tetracloroetano): 8,82, (d, 6H, *J* = 7,1 Hz); 8,03

Parte Experimental

(d, 6H, $J = 8,1$ Hz); 7,87 (t, 6H, $J_1 = 8,1$ e $J_2 = 7,1$). **RMN de ^{13}C** (100 MHz, $[\text{D}_2]1,1,2,2$ -tetracloroetano): 137,8 (6C); 136,6 (6C); 130,8 (6C); 128,5 (6CH); 127,8 (6CH); 124,2 (6CH).

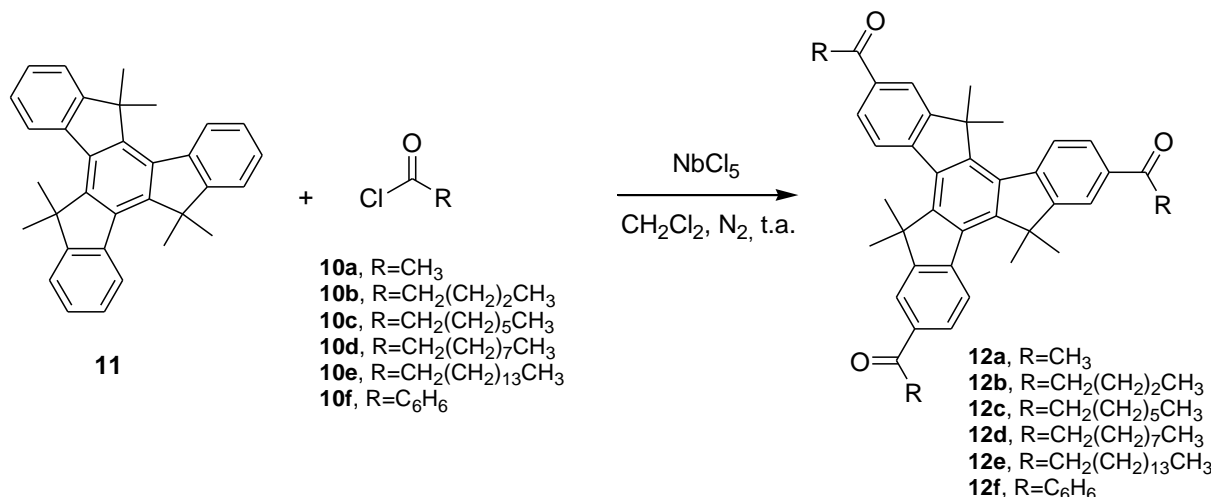
4.8. Procedimento geral para a reação de alquilação truxeno.

A reação de alquilação foi conduzida com base no procedimento descrito por Liu e Telfer (LIU, 2015). Em um balão reacional foram adicionados: o truxeno [**5**, 1,0 mmol], *tert*-butóxido de potássio [20 mmol] e 50 mL de THF anidro. A mistura reacional foi resfriada a 0 °C e o iodometano [15 mmol] foi adicionado gota-a-gota. Após adição, a suspensão foi aquecida até o refluxo durante aproximadamente 20 horas sob atmosfera inerte de N₂. Após o fim da reação, o solvente foi evaporado, e o produto foi extraído com CH₂Cl₂ (3x20mL) e lavado com solução saturada de NaCl (2x20mL). O solvente foi evaporado, e o produto foi purificado por cromatografia de coluna em sílica gel (eluindo-se com hexano:benzeno:diclorometano, 8:1:1).

Dados espectroscópicos:

Composto **11**: 5,5',10,10',15,15'-hexametiltruxeno. Sólido branco. Rendimento 0,2858 g (67%). **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃): 8,32 (d, 3H, *J* = 7,1 Hz); 7,57 (d, 3H, *J* = 7,1 Hz); 7,46-7,38 (m, 6H); 1,91 (s, 18H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): 157,6 (3C); 148,3 (3C); 136,7 (3C); 135,7 (3C); 126,8 (3CH); 126,3 (3CH); 125,6 (3CH); 122,5 (3CH); 46,8 (3C); 24,1 (6CH₃).

4.9. Procedimento geral para as reações de acilação de Friedel-Crafts do truxeno hexa-alkilado.

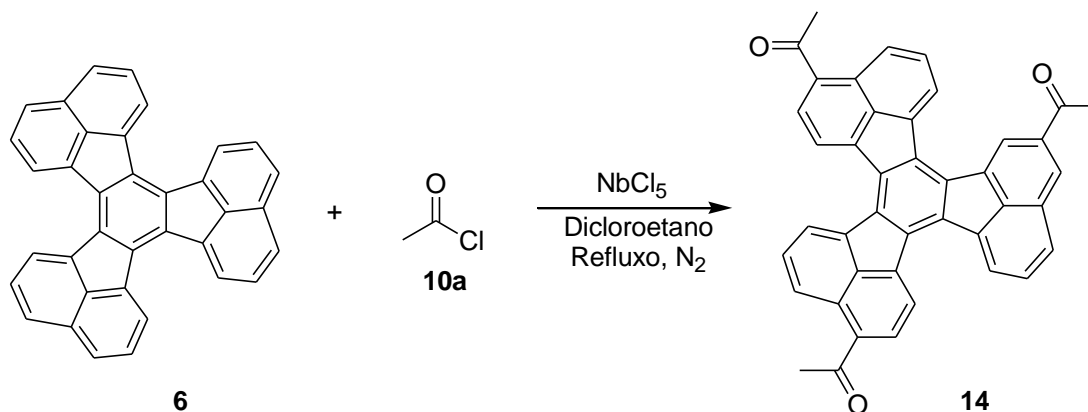


A reação de acilação de Friedel-Crafts foi conduzida com base no procedimento descrito por Liu e Telfer (LIU, 2015). Em um balão reacional foram adicionados: o NbCl₅ [70 mmols] e cloreto de acila [**10(a-f)**, 6 mmols], sobre agitação vigorosa e atmosfera de N₂. A mistura foi resfriada a 0 °C, e uma solução de 5,5',10,10',15,15'-hexametiltruxeno [**11**, 1,0 mmol] em 10 mL de CH₂Cl₂ anidro foi adicionado gota-a-gota. Após adição, a suspensão foi aquecida até a temperatura ambiente. O fim da reação foi monitorado por cromatografia em camada delgada. A reação foi cessada em água gelada, e o sólido obtido foi filtrado lavado com água. O produto de interesse foi purificado por recristalização utilizando CHCl₃/CH₃OH.

Dados espectroscópicos:

Composto **12a**: 2,7,12-Triacetil-5,5',10,10',15,15'-hexametiltruxeno. Sólido branco. Rendimento 0,5250 g (95%). **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃): 8,40 (d, 3H, *J* = 8,3 Hz); 8,18 (d, 3H, *J* = 1,5 Hz); 8,08 (dd, 3H, *J*₁ = 8,3 e *J*₂ = 1,5 Hz); 2,74 (s, 9H); 1,94 (s, 18H). **RMN de ¹³C** (100 MHz, CDCl₃): 197,8 (3C=O); 157,6 (3C); 151,1 (3C); 140,9 (3C); 135,8 (3C); 135,1 (3C); 127,6 (3CH); 125,5 (3CH); 122,0 (3CH); 47,2 (3C); 26,8 (3CH₃); 23,9 (6CH₃).

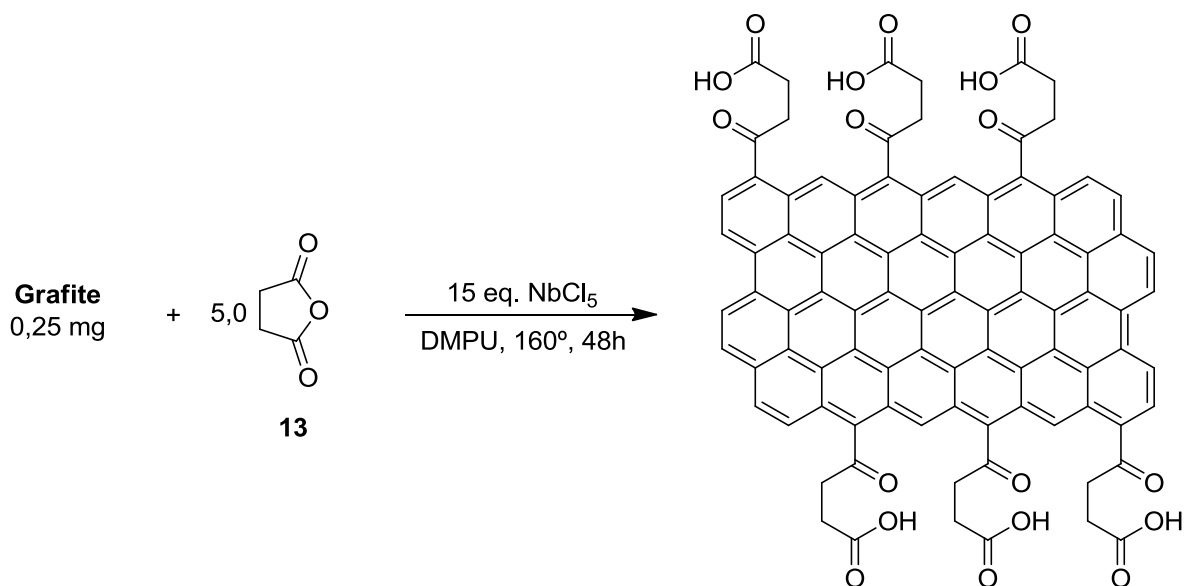
OBS: Como descrito no texto, não foi possível a obtenção dos espectros de RMN de ¹H dos produtos **12(b-f)**, devido ao forte efeito de agregação que essas moléculas sofrem quando solubilizadas em determinado solvente.

4.10. Procedimento geral para as reações de acilação de Friedel-Crafts do decaciclono.

A primeira reação de acilação de Friedel-Crafts do decaciclono foi conduzida com base no procedimento descrito por Keinan (KEINAN, 1991). Em um balão reacional foram adicionados: o decaciclono [1 mmol], NbCl₅ [9,0 mmols] e 10 mL de dicloroetano anidro, sobre agitação vigorosa e atmosfera de N₂. À essa mistura, foi adiciona gota-a-gota o cloreto de acila [**10a**, 6,0 mmol]. A mistura reacional foi refluxada por 20 horas. O produto obtido foi extraído com dicloroetano (3x20mL) e lavado com solução saturada de NaHCO₃ (2x20mL) e NaCl (2x20mL) e purificado por cromatografia de coluna em sílica gel (eluindo-se com hexano:acetato de etila, 9:1).

Parte Experimental

4.11. Procedimento geral para as reações de acilação de Friedel-Crafts do grafite.



Em uma solução de solução de anidrido succínico [5,0 mmol, 0,5 g] dissolvidos em 20 mL de DMPU anidro, foi adicionado o NbCl₅ (15,0 mmol) sob atmosfera inerte de N₂. A mistura reacional foi aquecida a 90 °C, sob agitação constante por 3 horas. Após as 3 horas, foi adicionado grafite (25 mg dissolvidos em 5 mL de DMPU) a mistura reacional. A solução resultante foi aquecida a 160 °C por 48 horas. Após o término do tempo, reação foi filtrada a pressão reduzida, e lavada com água destilada e metanol.

5. Proposta de atividades futuras

5. Proposta de atividades futuras

- Buscar as condições ideais para a realização dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , dos adutos de Friedel-Crafts obtidos a partir do hexaalquiltruxeno [12(b-f)], visando diminuir o efeito de agregação e consequentemente melhorar a resolução dos espectros. Para este fim, propomos realizar um teste de diluição, mantendo as soluções com concentrações entre 2×10^{-2} a 2×10^{-5} mol/L, além de utilizar outros solventes, como: 1,1',2,2'-tetracloroetano, DMSO, Benzeno e ácido trifluoroacético.
- Estudar as melhores condições para promover a acilação do grafite, variando as condições reacionais, dentre elas: solvente, concentração do catalisador e temperatura. Propomos também variar os cloretos de acila e anidridos utilizados, assim como utilizar o próprio grafeno como material de partida.
- Realizar toda a caracterização fotofísica dos derivados de rodamina B sintetizados, assim como foi feito para os derivados de fluoresceína. Assim como realizar um estudo de solvatocromismo dos derivados de rodamina B, verificando detalhadamente o efeito dos solventes, sejam eles polares, apolares, próticos ou apróticos, nos máximos de absorção e emissão destes compostos.

6. Conclusões

6. Conclusões

Conclui-se que o NbCl_5 não promove a síntese dos derivados de antraquinonas, mesmo após um tempo reacional muito alto, com elevadas temperaturas e em diversos solventes.

Contudo, através desta tentativa de síntese dos derivados de antraquinonas, foi possível descobrir a eficácia do NbCl_5 na reação de acilação de Friedel-Crafts na síntese de uma outra classe de moléculas a partir dos mesmos materiais de partida, os derivados de fluoresceínas. Os derivados de fluoresceínas foram sintetizados por meio da reação entre 2 equivalentes dos derivados fenólicos com 1 equivalente dos derivados de anidridos, utilizando NbCl_5 como catalisador, ácido metanosulfônico como solvente e aquecimento de 90 °C. O pentacloreto de nióbio promoveu a síntese dos derivados de fluoresceínas em curtos tempos reacionais e com altos rendimentos. Pode-se concluir também, que a ocorrência destas reações está relacionada com os grupos substituintes ligados ao anel fenólico, onde a mesma se processa somente com grupos que exercem efeito ativante no anel aromático e *orto/para* dirigentes ligados ao carbono 3 do anel fenólico.

O NbCl_5 não promove a síntese dos derivados de rodamina B, a partir da reação entre derivados de fenóis *meta*-nitrogenados com anidrido ftálico na presença de ácido metanosulfônico e NbCl_5 , mesmo após longos tempos reacionais e aquecimento. Esse resultado se deve a elevada acidez do meio reacional que protona e desativa o grupo $-\text{NR}_2$. Contudo os derivados de rodamina B podem ser sintetizados a partir do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) por meio da reação entre 2 equivalente dos derivados aminofenólicos com 1 equivalente dos derivados de anidridos, sob aquecimento de 180-200 °C e sem solvente.

Através da análise fotofísica dos derivados de fluoresceína, pode-se concluir que esses compostos possuem boas propriedades óticas, tendo bandas de absorção e emissão em comprimentos de onda dentro da região do visível e elevados rendimentos quânticos, o que os torna bons corantes para o uso em dispositivos eletrônicos. É possível observar também, que os derivados de fluoresceína, tem uma imensa dependência com o pH, obtendo os melhores

Conclusões

resultados quando submetidos às soluções alcalinas, devido a forma dianiônica que essas moléculas assumem nestes meios.

Ao analisar os resultados obtidos na célula de Grätzel para os derivados de fluoresceína (**4a**, **4b** e **4c**), é possível concluir que foi obtido um bom resultado, pois os valores de eficiência da célula estão próximos aos encontrados na literatura para estruturas análogas. É importante frisar, que as células feitas com solução de MeCN se mostraram melhores do que as feitas com solução EtOH, obtendo maiores de adsorção do corante no filme de TiO₂.

Por meio do estudo de fotopolimerização, é possível notar que os derivados de fluoresceína são bons iniciadores para a polimerização do UDMA, obtendo bons graus de conversão polimérica (variando de 52,36% até 78,73%), exceto para os derivados bromados **4c** e **4f**, aonde foram obtidos respectivamente 21,18% e 1,21% de grau de conversão.

Nos estudos sobre a acilação de Friedel-Crafts do 5,5',10,10',15,15'-hexametiltruxeno, pode-se afirmar que o NbCl₅ é um bom ácido de Lewis para as reações de acilação de HAPs, onde os produtos foram obtidos com bons rendimentos e em curtos tempos reacionais. Contudo, para os produtos com grandes cadeias alquílicas, foram encontradas dificuldades tanto na purificação quanto na obtenção dos espectros de RMN de ¹H e ¹³C, devido ao efeito de agregação que ocorre nestes compostos quando solubilizados, sendo necessário uma investigação adicional para descobrir as melhores condições para a realização dos espectros de RMN destes compostos.

O NbCl₅ também promove a acilação de Friedel-Crafts do decaciclono em um baixo tempo reacional em condições brandas. Entretanto, ainda precisamos encontrar as condições ideais de síntese dos derivados do decaciclono acilados, bem como realizarmos o processo de caracterização estrutural do produto obtido, visando identificar o grau de acilação e a posição onde ocorrem as acilações no anel do decaciclono. Os espectros de IV e RMN do produto reacional obtido também contribuem para a afirmação de que a reação de acilação de Friedel-Crafts ocorreu.

Por fim, pode-se concluir que o grafite pode ser acilado em certas condições (160 °C ou refluxo, dependendo do solvente utilizado) com o auxílio do NbCl₅. Todavia o aduto da acilação é obtido em baixa quantidade, indicando a necessidade de estudos adicionais para determinar as melhores condições para esta reação.

7. REFERÊNCIAS

7. Referências

ADULOJU, K. A.; SHITTA, M. B. Dye sensitized solar cell using natural dyes extracted from red leave onion. **International Journal of Physical Sciences**, Victoria Island, v.7, p.709, 2012.

ALABA, A. K. Utilization of Natural Morinda lucida as photosensitizers for dyesensitized solar cell. **Archives of Applied Science Research**, [s.l.], v.4, p.419, 2012.

ALBUQUERQUE, P. P. A. C. et al. Color stability, conversion, water sorption and solubility of dental composites formulated with different photoinitiator systems. **Journal of Dentistry**, Oxford, v.41, p.e67, 2013.

ALBUQUERQUE, P. P. A. C. et al. Degree of conversion, depth of cure, and color stability of experimental dental composite formulated with camphorquinone and phenanthrenequinone photoinitiators. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, West Sussex, v.27, p.S49, 2015.

AMICK, A.; SCOTT, L. T. Trisannulated Benzene Derivatives by Acid Catalyzed Aldol Cyclotrimerizations of Cyclic Ketones. Methodology Development and Mechanistic Insight. **The Journal of Organic Chemistry**, Washington, v.72, p.3412, 2007.

ANDRADE, C. K. Z. Niobium Pentachloride in Organic Synthesis: Applications and Perspectives. **Current Organic Synthesis**, Bussum. v.1, p. 333, 2004.

ANDRADE, C. K.. Z. et al. Recent Applications of Niobium Catalysts in Organic Synthesis. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, Bussum,v. 3, p. 271, 2006.

ANEEL - **Agência Nacional de Energia Elétrica**. Disponível em:
<www.aneel.gov.br>. Acesso em 25 de janeiro de 2017.

Referências

ANTHONI, U. et. al. Structure of Red and Orange Fluorescein. **Structural Chemistry**, Nova Iorque, v.6, p.161, 1995.

AZUMA, E. et. al. Exhaustive Syntheses of Naphthofluoresceins and Their Functions. **The Journal of Organic Chemistry**, Washington, v.77, p.3492, 2012.

BEIJA, M.; AFONSO, C. A. M.; MARTINHO, J. M. G. Synthesis and applications of Rhodamine derivatives as fluorescent probes. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 38, p.2410, 2009.

BIAN, J. et al. NbCl₅ mediated biomimetic cascade reaction: efficient and scalable one-pot synthesis of dunnione and nor- β -lapachone. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.56, p.397, 2015.

BOCK, H.; RAJAOARIVELO, M.; CLAVAGUERA, S.; GRELET, É. An Efficient Route to Stable Room-Temperature Liquid-Crystalline Triphenylenes. **European journal of organic chemistry**, Weinheim, v.13, p.2889, 2006.

BROWN, J. P. A review of the genetic effects of naturally occurring flavonoids, anthraquinones and related compounds. **Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology**, Amsterdam, v.75, p.243, 1980.

BURANGE, A. S.; KALE, S. R.; JAYARAM, R. V. Oxidation of alkyl aromatics to ketones by tert-butyl hydroperoxide on manganese dioxide catalyst. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.53, p.2989, 2012.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry**. 5^a ed., v.1, 2007.

CHANG, D. W. et al. Edge-Selectively Functionalized Graphene Nanoplatelets **The Chemical Record**, Weinheim, v.13, p.224, 2013.

CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. **Journal of Applied Physics**, Melville, v.25, p.676, 1954.

Referências

CHEN, F. et. al. Near-infrared and multicolored electrochromism of solution processable triphenylamine-anthraquinone imide hybrid systems. **Electrochimica Acta**, Oxford, v.99, p.211, 2013.

CHEN, F.; ZHANG, J.; WAN, X. Design and Synthesis of Piezochromic Materials Based on Push–Pull Chromophores: A Mechanistic Perspective. **Chemistry: A European Journal**, Weinheim, v.18, p.4558, 2012.

CHEN, H.-C. et al. Facile preparation of electroactive graphene derivative and its potential application in electrochemical detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v.240, p.1153, 2017.

CHEN, H.-C. et al. Preparation of highly conjugated water-dispersible graphene-butyric acid for the enhancement of electron transfer within polyamic acid-benzoxazole: Potential applications in electrochemical sensing. **Biosensors and Bioelectronics**, Amsterdam, v.46, p.84, 2013.

CHEN, Z.; SWAGER, T. M. Synthesis and Characterization of Fluorescent Acenequinones as Dyes for Guest–Host Liquid Crystal Displays. **Organic Letters**, Washington, v.9, p.997, 2007.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Friedel–Crafts Acylation on Graphene. **Chemistry - An Asian Journal**, Weinheim, v.7, p.1009, 2012.

CONSTANTINO, M. G. **Química Orgânica**, v. 1, 2004.

CRABTREE, G.; LEWIS, N. **Solar energy conversion**. Physics Today, Melville, v.60, p.37, 2007.

DIAS, C. A. C. et al. Processamento de filmes finos fotovoltaicos de CdTe para aplicação em células solares: microestrutura e propriedades de absorção. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, [s.l.], v.32, p.82, 2004.

Referências

DKFZ – **German Cancer Research Group**. Practical Course Biophysics Absorption and Fluorescence Spectroscopy. Disponível em: <<https://www.dkfz.de/Macromol/teaching>>. Acesso em 25 de janeiro de 2017.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), Nióbio, 2008. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976>. Acesso em 20 de janeiro 2017.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), Sumário Mineral 2015. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>>. Acesso em: 20 de janeiro de 2017.

ECKERT, J. et al. Niobium and Niobium Compounds. **Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Weinheim, v. A17, p. 251, 1996.

EISFELD, A.; BRIGGS, J. S. The J- and H-bands of organic dye aggregates. **Chemical Physics**, Amsterdam, v.324, p.376, 2006.

FAIRBROTHER, F. **The Chemistry of Niobium and Tantalum**, Elsevier Publishing Company: Amsterdam, London, New York, 1967.

FISCHER, J. P. et al. Photoinitiated polymerization of biomaterials. **Annual Review of Materials Research**, Palo Alto, v.31, p.171, 2001.

FLOYD, C. J. E., DICKENS, S. H. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. **Polymer**, Londres, v.22, p.1143, 2006.

FUNABIKI, K. et. al. Ring-fluorinated fluoresceins as an organic photosensitizer for dye-sensitized solar cells using nanocrystalline zinc oxide. **Journal of Fluorine Chemistry**, Amsterdam, v.127, p.257, 2006.

GRÄTZEL, M. J. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Review**, Amsterdam, v.4, p.145, 2003.

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

Referências

GREENWOOD, N. N. Vanadium to niobium: from confusion through clarity to complexity. **Catalysis Today**, Amsterdam, v.78, p.5, 2003.

GROSSE, A. V. et al. New metal halide catalysts for hydrocarbon reactions. **The Journal of Organic Chemistry**, Washington, v.1, p.559, 1937.

HAGFELDT, A. et al. Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemical Reviews**, Washington, v.110, p.6595, 2010.

HAGFELDT, A.; GRATZEL, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, p.49, 1995.

HARIKRISHNA, R. et al. Photopolymerization of bis-aromatic and alicyclic based solid urethane acrylate macromonomer in the presence of large excess of reactive diluent. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapeste, v.112, p.805, 2013.

HATCHETT, C. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, Londres, p. 49,1802. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/107114>>. Acesso em 19 janeiro 2017.

HIRAO, T. Vanadium in Modern Organic Synthesis. **Chemistry Reviews**, Tunbridge Wells, v.97, p. 2707, 1997.

HIROTA, K., Tajima, K., Hashimoto, K. Physicochemical study of discotic liquid crystal decacyclene derivative and utilization in polymer photovoltaic devices. **Synthetic Metals**, Lausana, v.157, p.290, 2007.

IEA – **International Energy Agency**. Key World Energy Statistics da International Energy Agency. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf>>. Acesso em 25 de janeiro de 2017.

IEA-Trens - **Trends in Photovoltaic**. Disponível em: <<http://www.iea-pvps.org/index.php?id=92>>. Acesso em 25 de janeiro de 2017.

Referências

INOKUCHI, H. The discovery of organic semiconductors. Its light and shadow. **Organic Electronics**, Amsterdam, v.7, p.62, 2006.

JAKUBIAK, J. et al. Crosslinking photocopolymerization of acrylic acid (and N-vinylpyrrolidone) with triethyleneglycol dimethacrylate initiated by camphorquinone/ethyl-4-dimethylaminobenzoate. **Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry**, Hoboken, v.38, p.876, 2000.

JANUZZI, G. M.; VARELLA, K. O. M.; GOMES, R. D. M.; **Sistemas Fotovoltaicos Conectados à Rede Elétrica no Brasil: Panorama da Atual Legislação**, International Energy Initiative para a América Latina (IEI-LA), 2009.

JI, C.; REN, H.; YANG, S. Control of Manganese Dioxide Crystallographic Structure in the Redox Reaction between Graphene and Permanganate Ions and Their Electrochemical Performance. **RSC Advances**, Cambridge, 2015 (DOI: 10.1039/C5RA01455G).

JIN, J.-Y. et. al. White light emission from a blue LED, combined with a sodium salt of fluorescein dye. **Synthetic Metals**, Lausana, v.157, p.138, 2007.

KANAPARTHI, R. K.; KANDHADI, J.; GIRIBABU, L. Metal-free organic dyes for dye sensitized solar cells: recent advances. **Tetrahedron**, Oxford, v.68, p.8383, 2012.

KEINAN, E. et al. Trisubstituted Decacyclene Derivatives: Bridging the Gap Between the Carbonaceous Mesophase and Discotic Liquid Crystals. **Advanced Materials**, Weinheim, v.5, p.251, 1991.

KIM, H. N. et. al. Study on various fluorescein derivatives as pH sensors. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.52, p.2340, 2011.

KLONIS, N.; SAWYER, W. H. Spectral Properties of the Prototropic Forms of Fluorescein in Aqueous Solution. **Journal of Fluorescence**, Nova Iorque, v.6, p.147, 1996.

Referências

LACERDA Jr. et al., V. The Growing Impact of Niobium in Organic Synthesis and Catalysis. **Aldrichimica Acta**, Milwaukee, v.45, p.19, 2012.

LACERDA, V. L. et al. Recent Advances in Using Niobium Compounds as Catalysts in Organic Chemistry. **Current Organic Synthesis**, Bussum, v.12, p.570, 2015.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, 3. ed. New York: Springer, 2006. 954p.

LANDUYT, K. L. M. et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. **Biomaterials**, Amsterdam, v.28, p.3757, 2007.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª Ed. Inglesa. Editora Blucher. p.352-359,1999.

LI, C., et al. Molecular Symmetry Breaking and Chiral Expression of Discotic Liquid Crystals in Two-Dimensional Systems. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v.106, p.13262, 2002.

LI, Y.; WU, Y.; LIU, P.; PROSTAN, Z.; GARDNER, S.; ONG, B. S. (2007). Stable solution-processed high-mobility substituted pentacene semiconductors. **Chemistry of materials**, v.19, p.418, 2007.

LIU, H. et al. Fabrication and characterization of polyamide 6-functionalized graphene nanocomposite fiber. **Journal of Materials Science**, Nova Iorque, v.47, p.8052, 2012.

LIU, L.; TELFER, S. G. Systematic Ligand Modulation Enhances the Moisture Stability and Gas Sorption Characteristics of Quaternary Metal–Organic Frameworks. **Journal of The American Chemical Society**, Washington, v.137, p.3901, 2015.

Referências

LU, H; LOVELL, L.G; BOWMAN, C.N. Exploiting the Heterogeneity of Cross-Linked Photopolymers To Create High-Tg Polymers from Polymerizations Performed at Ambient Conditions. **Macromolecules**, Washington, v.34, p.8021, 2001.

MADJE, B. R. et al. An efficient one-pot synthesis of anthraquinone derivatives catalyzed by alum in aqueous media. **Green Chemistry Letters and Reviews**, Oxfordshire, v.3, p.269, 2010.

MAI, X.-D. et al. Inverted Schottky quantum dot solar cells with enhanced carrier extraction and air-stability. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v.2, p.20799, 2014.

MANI, R. G. G.; AHAMED, M. B. Laser performance of rhodamine B and methyl violet B base dye mixture in solid and liquid media. **Journal of Nonlinear Optical Physics e Materials**, Singapura, v.23, p.1450053, 2014.

MARTIN, M. M. e LINDQVIST, L. The pH dependence of fluorescein fluorescence. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v.10, p.381, 1975.

MARTINS, L. M. et al. Improved synthesis of tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles a promising dye for organic electronic devices: An experimental and theoretical approach. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 148, p.81, 2018.

MARTSINOVICH, N.; TROISI, A. Theoretical studies of dye-sensitized solar cells: from electronic structure to elementary processes. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v.4, p.4473, 2011.

MISHRA, A.; FISCHER, M. K. R.; BÄUERLE, P. Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells From Structure: Property Relationships to Design Rules. **Angewandte Chemie (International Edition)**, Weinheim, v.48, p.2474, 2009.

Referências

MONASSIER, A. et al. Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂ under Mild Conditions Using a Simple, Highly Efficient Niobium-Based Catalyst. **Chemcatchem**, Weinheim, v.5, p.1321, 2013.

MORANCHO, J. M. et al. Isothermal kinetics of photopolymerization and thermal polymerization of bis-GMA/TEGDMA resins. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapeste, v.92, p.513, 2008.

MOSZNER, N; SALZ, U. New developments of polymeric dental composites. **Progress in Polymer Science**, Londres, v.26, p.535, 2001.

MOSZNER, N; SALZ, U; ZIMMERMANN, J. Chemical aspects of self-etching enamel–dentin adhesives: A systematic review. **Dental Materials**, Philadelphia, v.21, p.895, 2005.

NAEIMI, H.; NAMDARI, R. Rapid, efficient and one pot synthesis of anthraquinone derivatives catalyzed by Lewis acid/methanesulfonic acid under heterogeneous conditions. **Dyes and Pigments**, Oxford, v.81, p.259, 2009.

NAZEERUDDIN, M. K. et al. Conversion of Light to Electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium (II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. **Journal of The American Chemical Society**, Washington, v.115, p.6382, 1993.

NOGUEIRA, A. F.; LONGO, C.; DE PAOLI, M. Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v.248, p.1455, 2004.

OOYAMA, Y.; HARIMA, Y. Photophysical and Electrochemical Properties, and Molecular Structures of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. **Chempluschem**, Weinheim, 2012 (DOI: 10.1002/cphc.201200218).

Referências

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

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S., **Introduction Spectroscopy**, 3ª edição, Brooks/Cole, 2001.

PAWIN, G.; STIEG, A. Z.; SKIBO, C.; GRISOLIA, M.; SCHILITTLER, R. R.; LANGLAIS, V.; GIMZEWSKI, J. K. Amplification of Conformational Effects via tert-Butyl Groups: Hexa-tert-butyl Decacyclene on Cu (100) at Room Temperature. **Langmuir**, v.22, p.7309, 2013.

PFEIFER, C.S. et al. Bis-GMA co-polymerizations: Influence on conversion, flexural properties, fracture toughness and susceptibility to ethanol degradation of experimental composites. **Dental Materials**, Philadelphia, v.25, p.1136, 2009.

PODGÓRSKI, M. Synthesis and characterization of novel dimethacrylates of different chain lengths as possible dental resins. **Dental Materials**, Philadelphia, v.26, p.e188, 2010.

POLO, E. C. et. al. Síntese de 1-indanonas através da reação de acilação de friedel-crafts intramolecular utilizando NbCl₅ como ácido de Lewis. **Química Nova**, São Paulo, v.31, p.763, 2008.

PRAJAPATI, S.; MISHRA, A. P.; SRIVASTAVA, A. Friedel-Crafts reaction: a review. **International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences**, [s.l.], v.2, p.52, 2012.

QIAO, W. et al. Efficient synthesis and properties of novel near-infrared electrochromic anthraquinone imides. **Organic Letters**, Washington, v.10, p.641, 2008.

Referências

RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: princípios e métodos. *Polímeros Ciência e Tecnologia*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v.13, p.276, 2003.

RURACK, K.; SPIELES, M. Fluorescence Quantum Yields of a Series of Red and Near-Infrared Dyes Emitting at 600-1000 nm. **Analytical Chemistry**, Washington, v.83, p.1232, 2011.

SAHA, K. et al. Synthesis of damnacanthal, a naturally occurring 9,10-anthraquinone and its analogues, and its biological evaluation against five cancer cell lines. **Medicinal Chemistry Research**, Basel, v.22, p.2093, 2013.

SÁNCHEZ-DE-ARMAS, R. et al. Direct vs. indirect mechanisms for electron injection in DSSC: Catechol and alizarin. **Computational and Theoretical Chemistry**, Amsterdam, v.975, p.99, 2011.

SANTOS, W. H.; SILVA-FILHO, L. C. New method for the synthesis of chromeno[4,3-b]chromene derivatives via multicomponent reaction promoted by niobium pentachloride. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v. 58, p.894, 2017.

SARTORI, G.; MAGGI, R. Use of Solid Catalysts in Friedel-Crafts Acylation Reactions. **Chemical Reviews**, Washington, v.106, p.1077, 2006.

SAYAMA, K. et al. Efficient sensitization of nanocrystalline TiO₂ films with cyanine and merocyanine organic dyes. **Solar Energy Materials e Solar Cells**, Amsterdam, v.80, p.47, 2003.

SEO, S. H.; JONES, T. V.; SEYLER, H.; PETERS, J. O.; KIM, T. H.; CHANG, J. C.; TEW, G. N. J. Liquid crystalline order from ortho-phenylene ethynylene macrocycles. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.128, p.9264, 2006.

SCHLEWTIZ, J. H. Niobium and Niobium Compounds. **Encyclopedia of Chemical Technology**, [s.l.], v. 17, p. 43, 1996.

Referências

SEREVICIUS, T. et al. Photophysical properties of 2-phenylanthracene and its conformationally-stabilized derivatives. **Dyes and Pigments**, Oxford, v.98, p.304, 2013.

SHAW, P.-S. et. al. Ultraviolet characterization of integrating spheres. **Applied Optics**, Washington, v.46, p.5119, 2007.

SHIN, D. H.; RAWLS, H. R. Degree of conversion and color stability of the light curing resin with new photoinitiator systems. **Dental Materials**, Philadelphia, v.25, p.1030, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6^a edição, LTC. Rio de Janeiro, RJ, 2001.

SJÖBACK, R.; NYGREN, J.; KUBISTA, M. Absorption and fluorescence properties of fluorescein. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v.51, p.L7, 1995.

SONMEZOGLU, S.; AKYUREK, C.; AKIN, S. High-efficiency dye-sensitized solar cells using ferrocene-based electrolytes and natural photosensitizers. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v.45, p.425101, 2012.

STANSBURY, J. W., DICKENS, S. H. Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers. **Polymer**, Londres, v.42, p.6363, 2001.

SUN, W. et al. Synthesis of Fluorinated Fluoresceins. **The Journal of Organic Chemistry**, Washington, v.62, p.6469, 1997.

TAKANO, T.; KONDO, T.; NAKATSUBO, F. Facile synthesis of rubiadin by microwave heating. **Journal of Wood Science**, Tokyo, v.52, p.90, 2006.

Referências

TERRASSON, V.; FIGUEIREDO, R. M.; CAMPAGNE, J. M. Organocatalyzed Asymmetric Friedel–Crafts Reactions. **European Journal of Organic Chemistry**, Weinheim, p.2635, 2010.

UMADEVI, M. et al. Spectral Investigations of Solvatochromism and Preferential Solvation on 1,4-Dihydroxy-2,3-Dimethyl-9,10-Anthraquinone. **Journal of Fluorescence**, Nova Iorque, v.18, p.1139, 2008.

VREHEN, Q. H. F. Spectral distribution of the stimulated emission of a rhodamine B dye laser. **Optics Communications**, Amsterdam, v.3, p.3, 1971.

WANG, H.; XU, X.; LI, L.; YANG, C.; JI, H. F. Optoelectronic property and sensing applications of crystalline nano/microwires of decacyclene. **Micro & Nano Letters**, v.6, p.763, 2011.

WALL, K. P. et. al. Fluorescence quantum yield measurements of fluorescent proteins: A laboratory experiment for a biochemistry or molecular biophysics laboratory course. **Biochemistry and Molecular Biology Education**, Hoboken, p.52, 2014.

WENHAM, S. R; GREEN, M. A. Silicon Solar Cells. **Progress in Photovoltaics: research and applications**, West Sussex, v.4, p.3, 1996.

WURTH et al, Comparison of Methods and Achievable Uncertainties for the Relative and Absolute Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. **Analytical Chemistry**, Washington, v.83, p.3431, 2011.

XIAO, P. Blue LED light-sensitive benzo pyrazolo (or imidazo) isoquinolinone derivatives in high-performance photoinitiating systems for polymerization reactions. **Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry**, Hoboken, v.53, p.567, 2015.

Referências

XIAO, P. et al. Naphthalimide-phthalimide derivative based photoinitiating systems for polymerization reactions under blue lights. **Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry**, Hoboken, v.53, p.665, 2015.

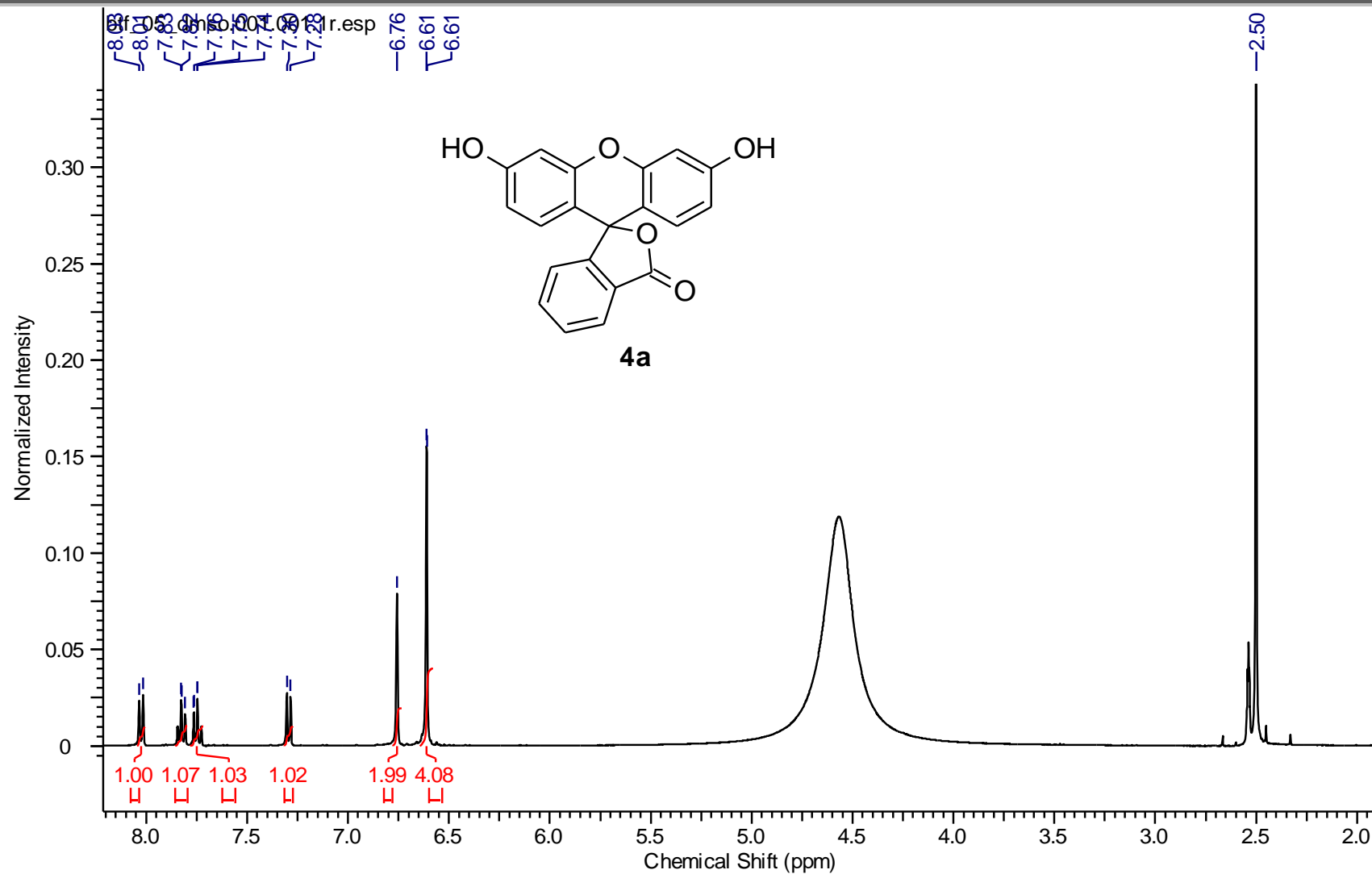
YANG, Y-j. et. al. Nanostructured amorphous MnO₂ prepared by reaction of KMnO₄ with triethanolamine. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v.505, p.555, 2010.

YE Q. et al. Relationship of solvent to the photopolymerization process, properties, and structure in model dentin adhesives. **Journal of Biomedical Materials Research. Part A**, Hoboken, v.80, p.342, 2007.

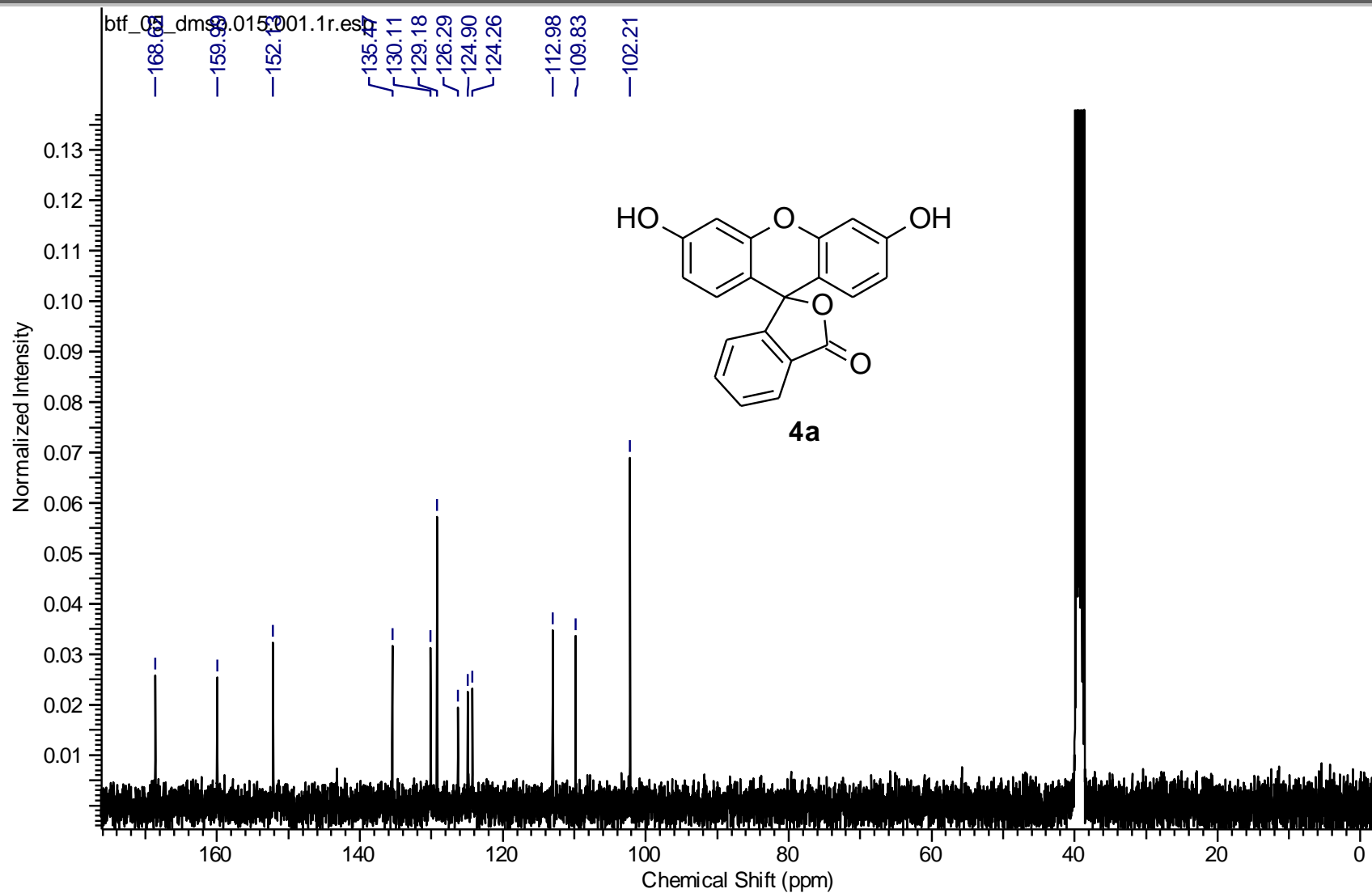
ZHANG, J. et al. A Benzophenone-Naphthalimide Derivative as Versatile Photoinitiator of Polymerization Under Near UV and Visible Lights. **Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry**, Hoboken, v.53, p.445, 2015.

8. SEÇÃO DE ESPECTROS

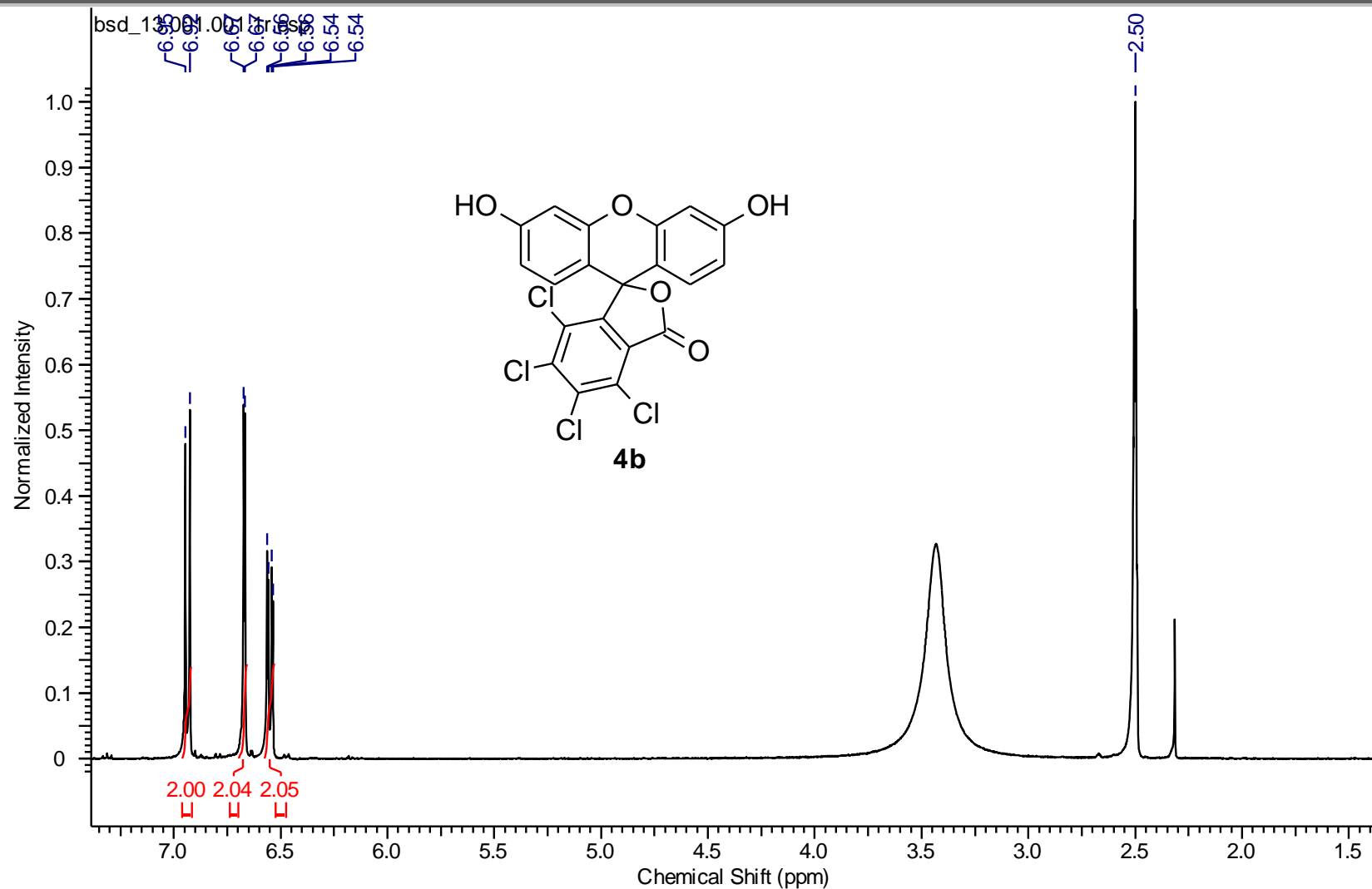
Seção de espectros

Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do composto **4a**.

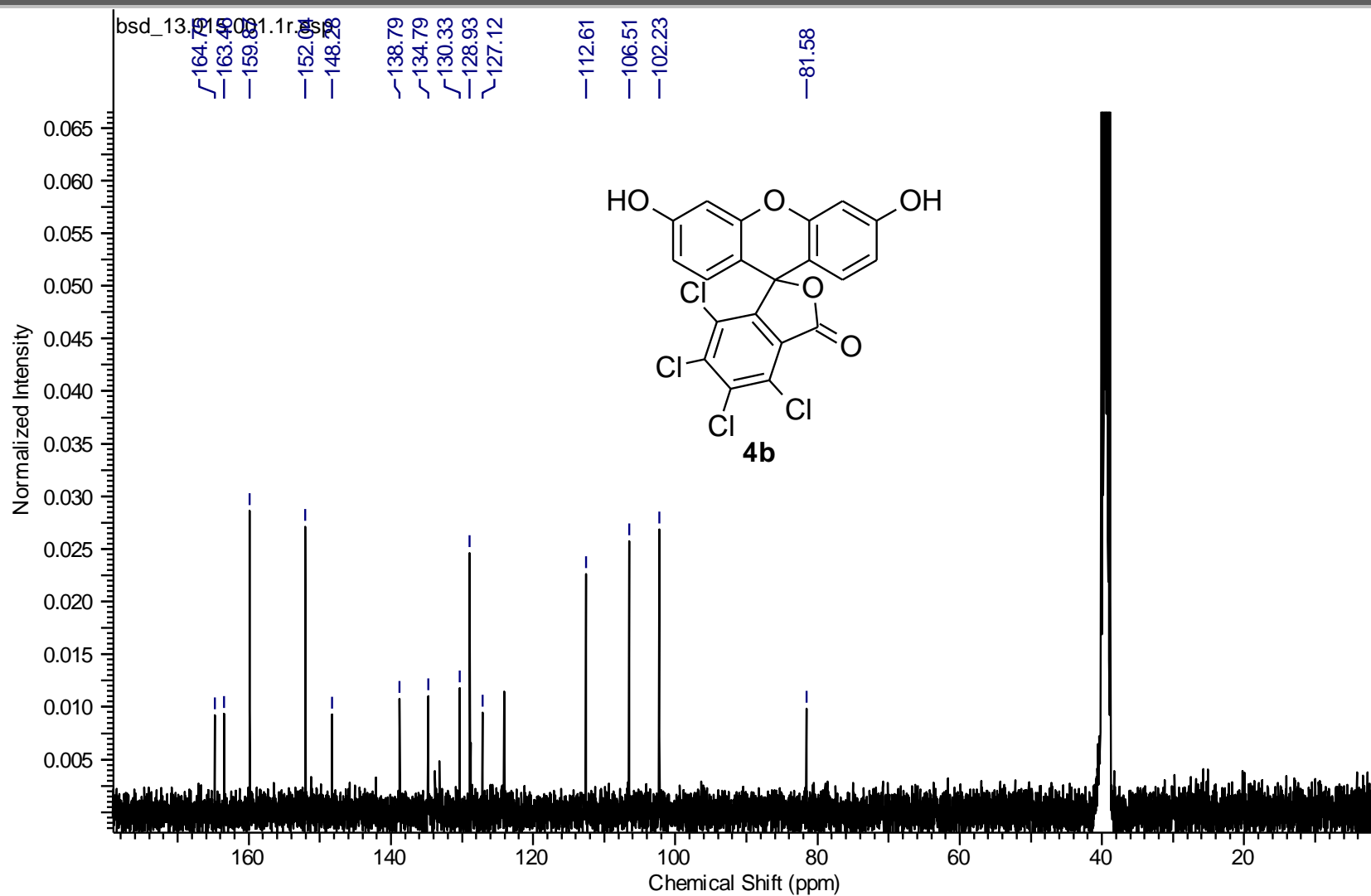
Seção de espectros



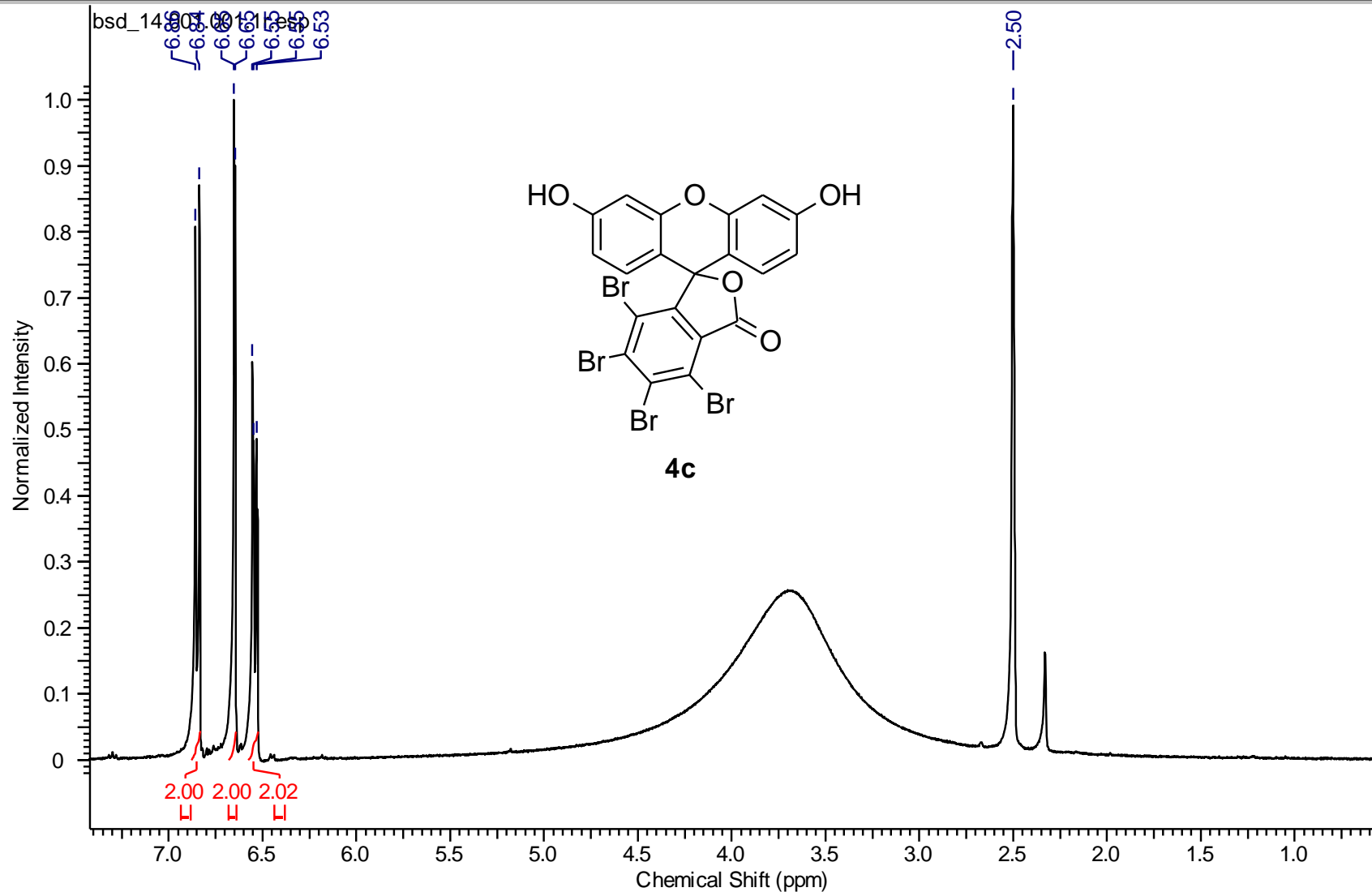
Seção de espectros

Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do composto **4b**.

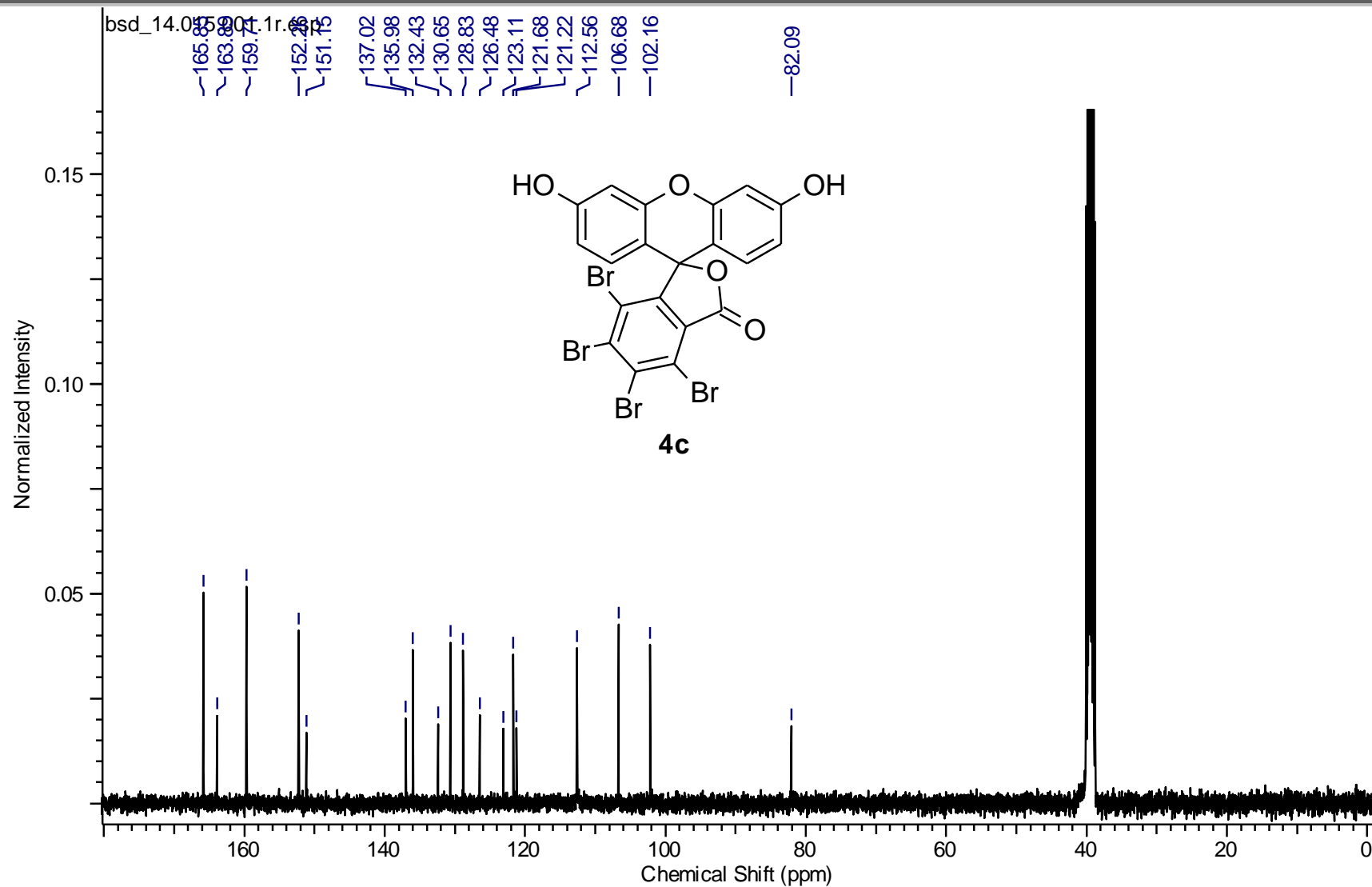
Seção de espectros



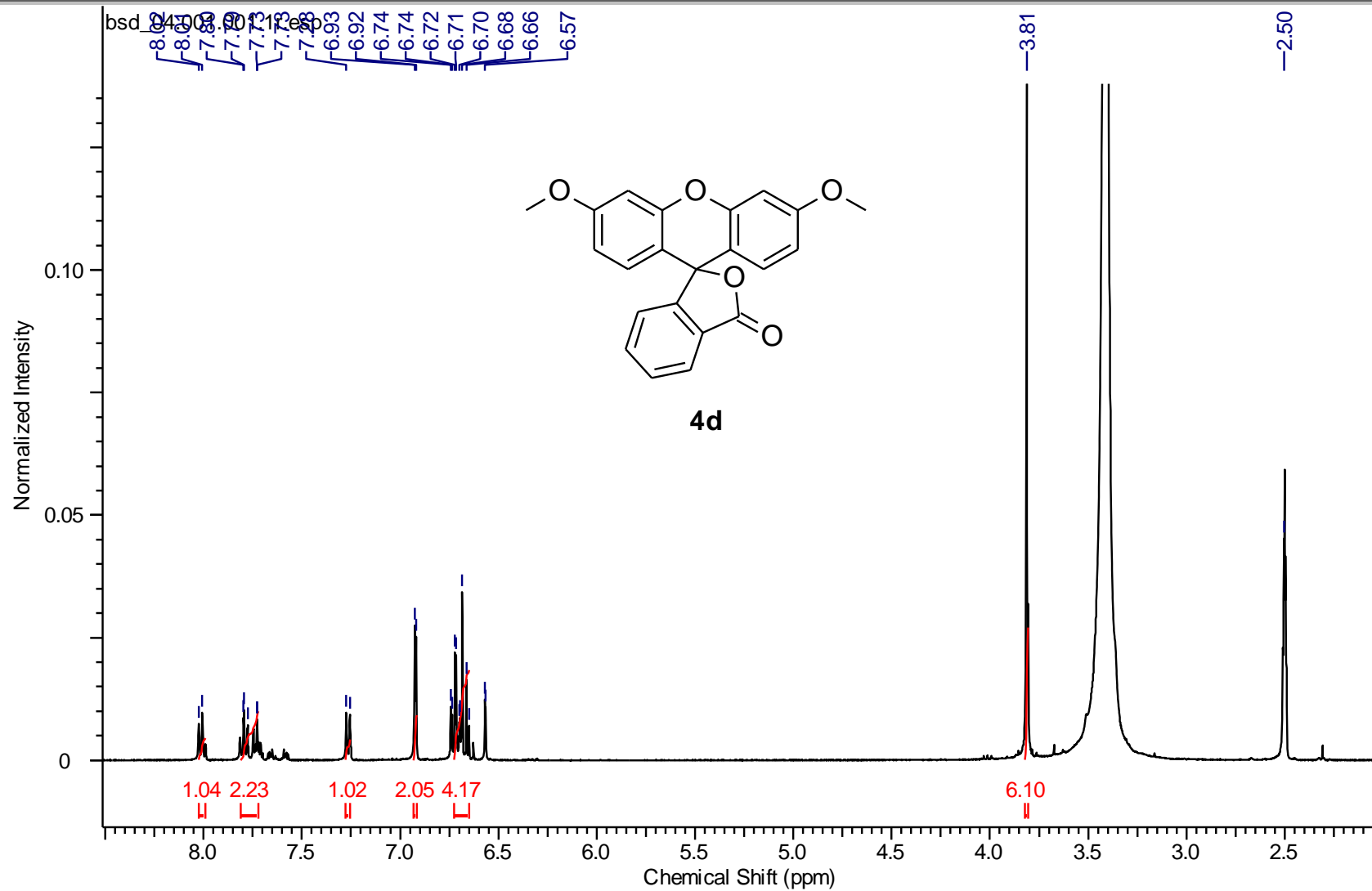
Seção de espectros



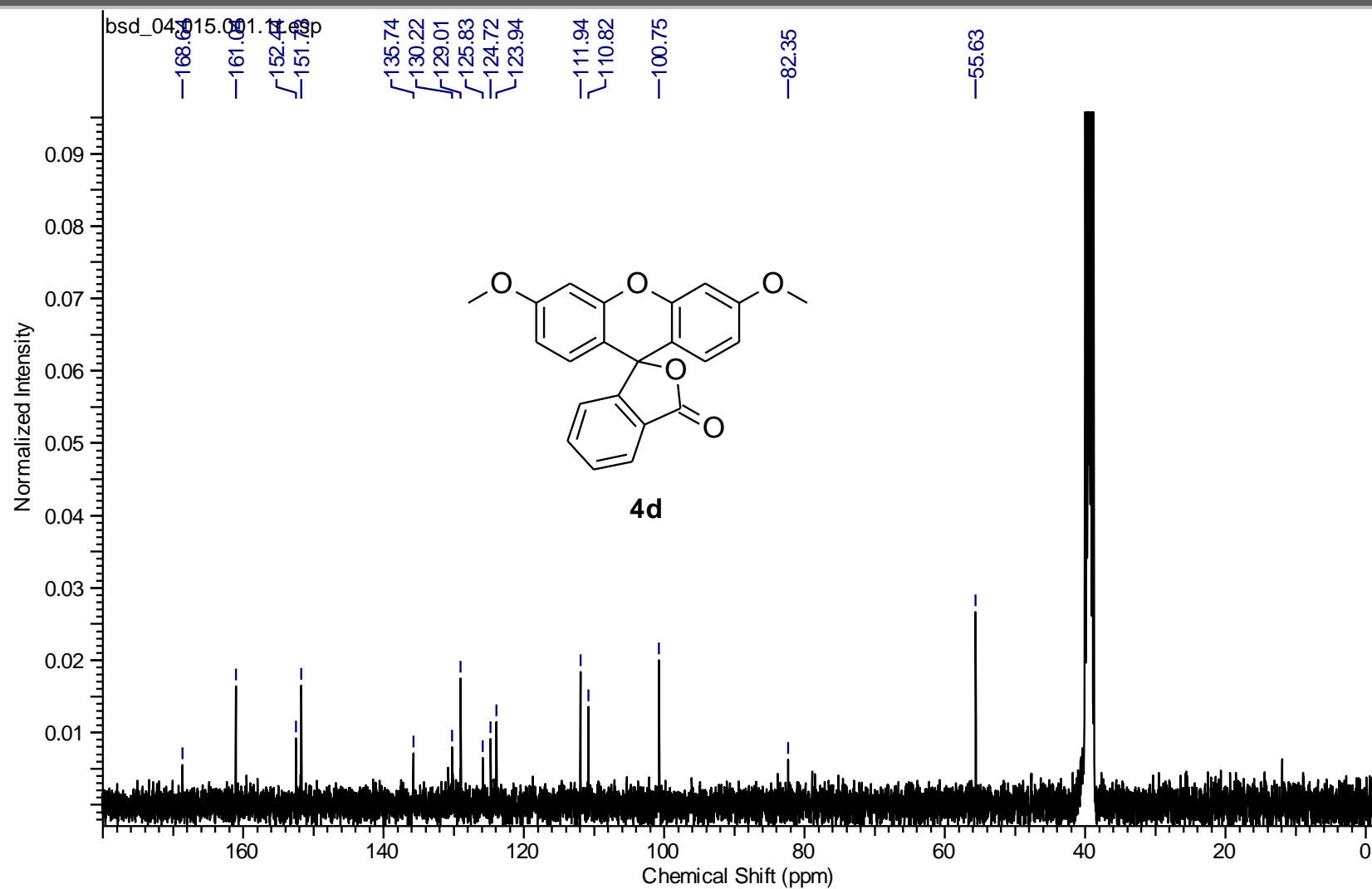
Seção de espectros



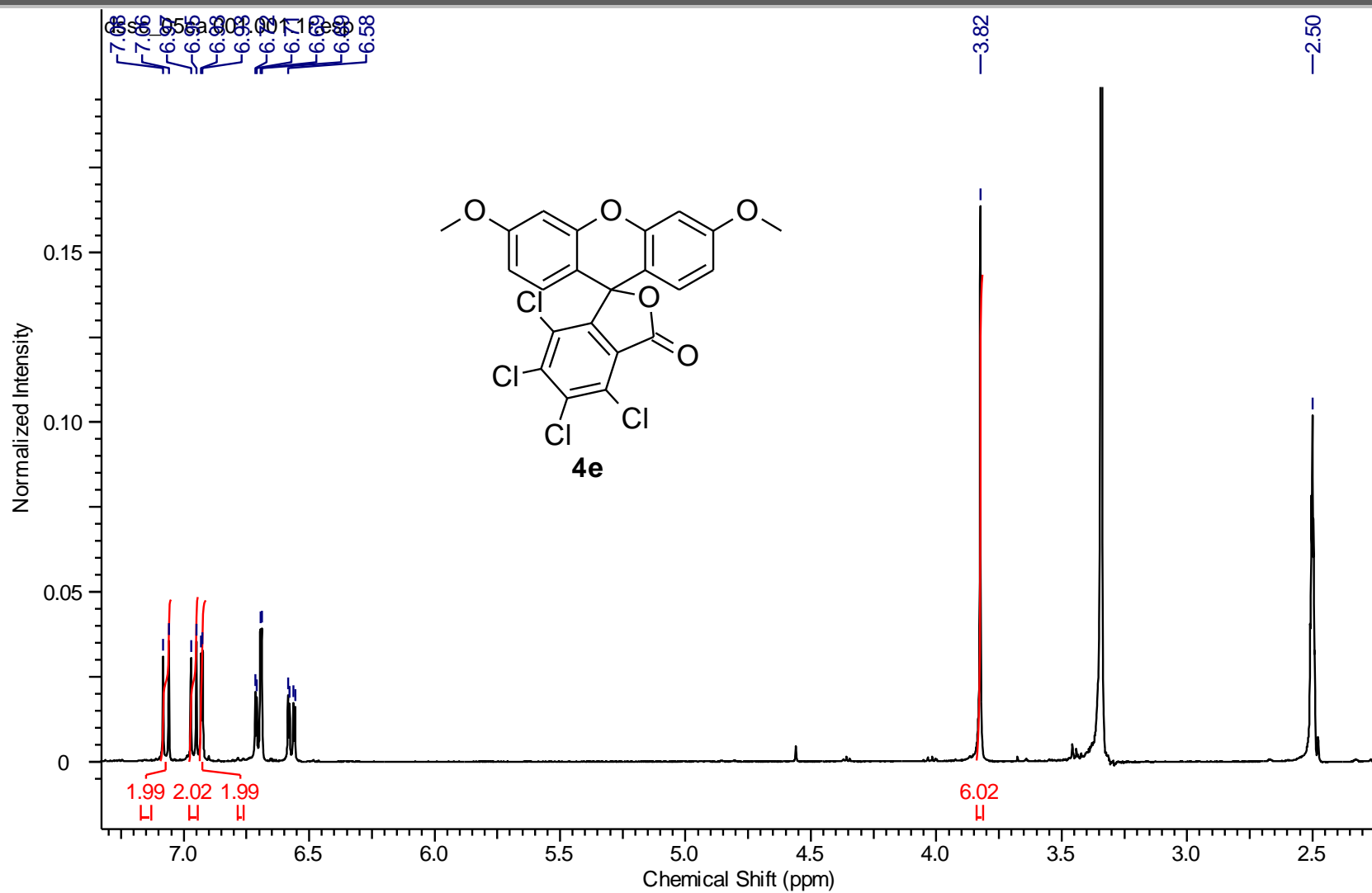
Seção de espectros

Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do composto **4d**.

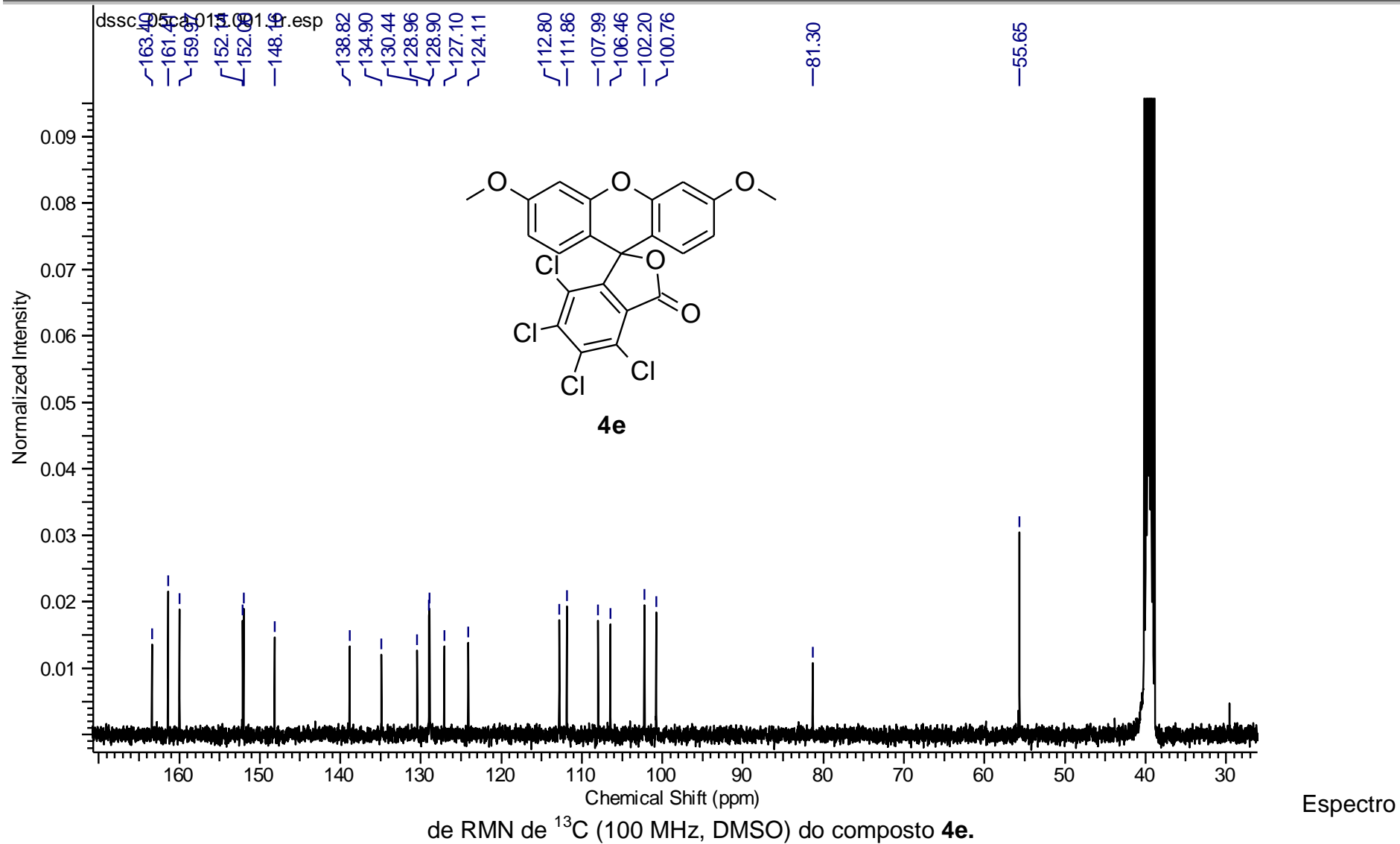
Seção de espectros



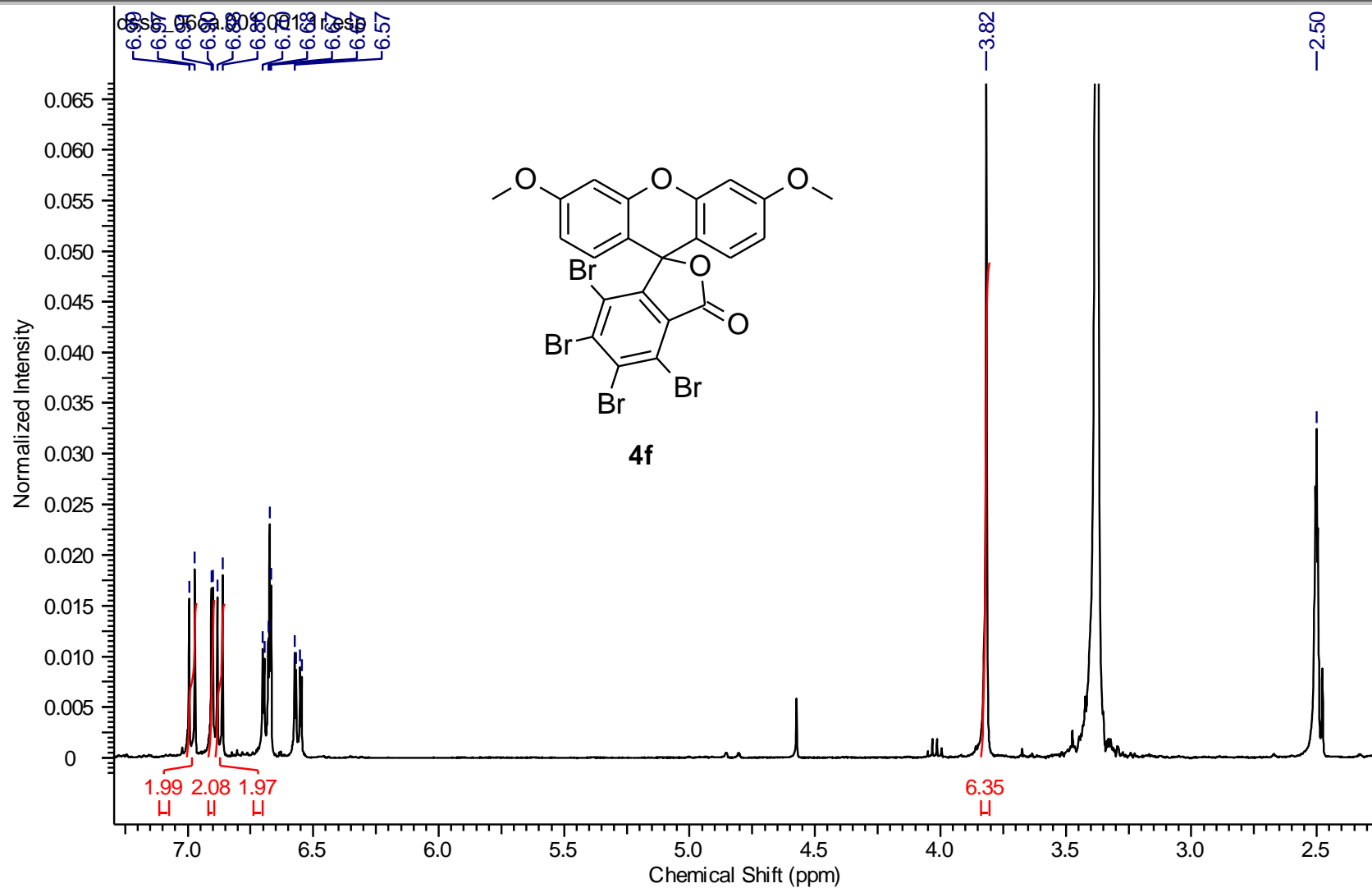
Seção de espectros



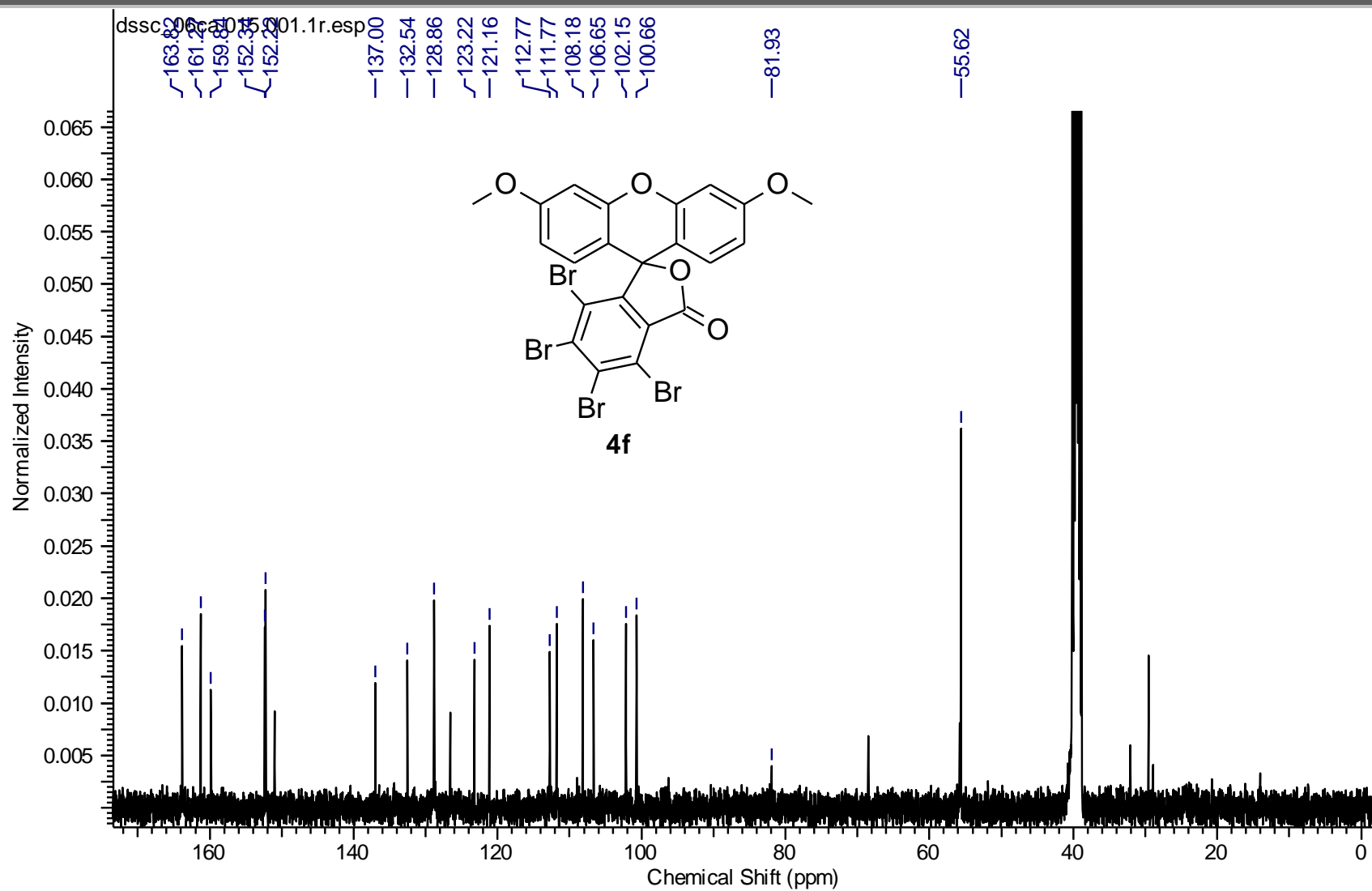
Seção de espectros



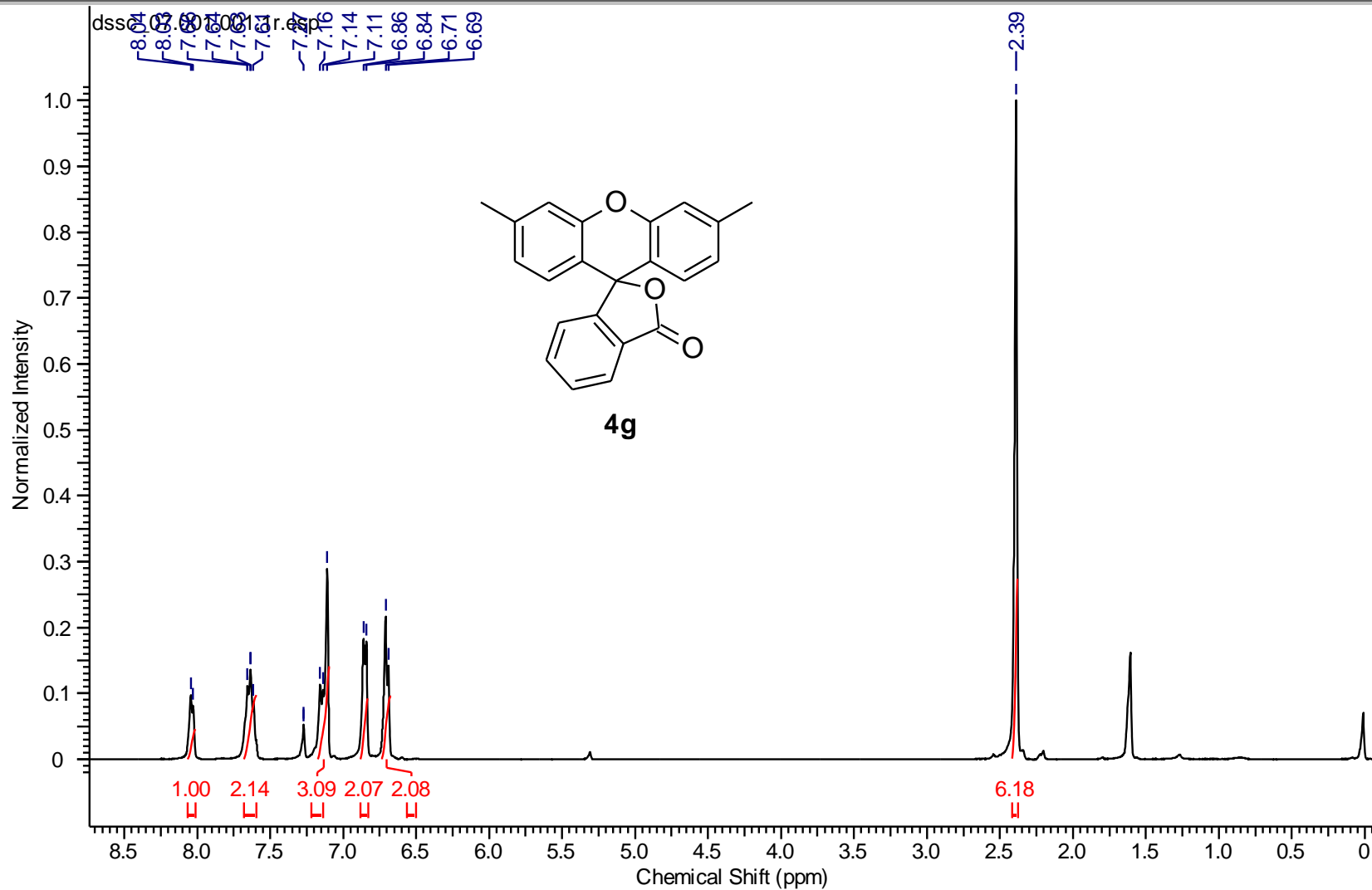
Seção de espectros

Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do composto **4f**.

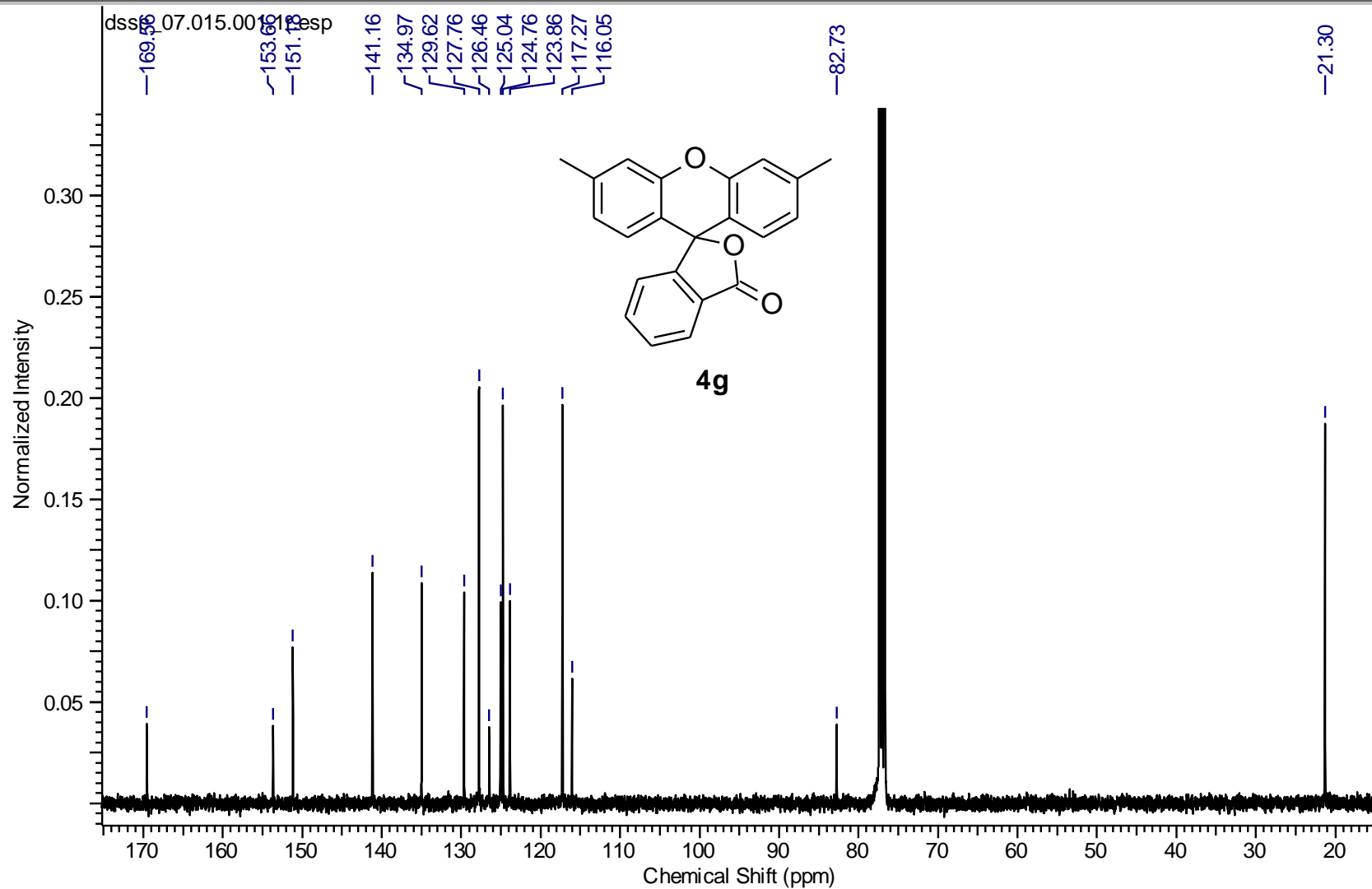
Seção de espectros



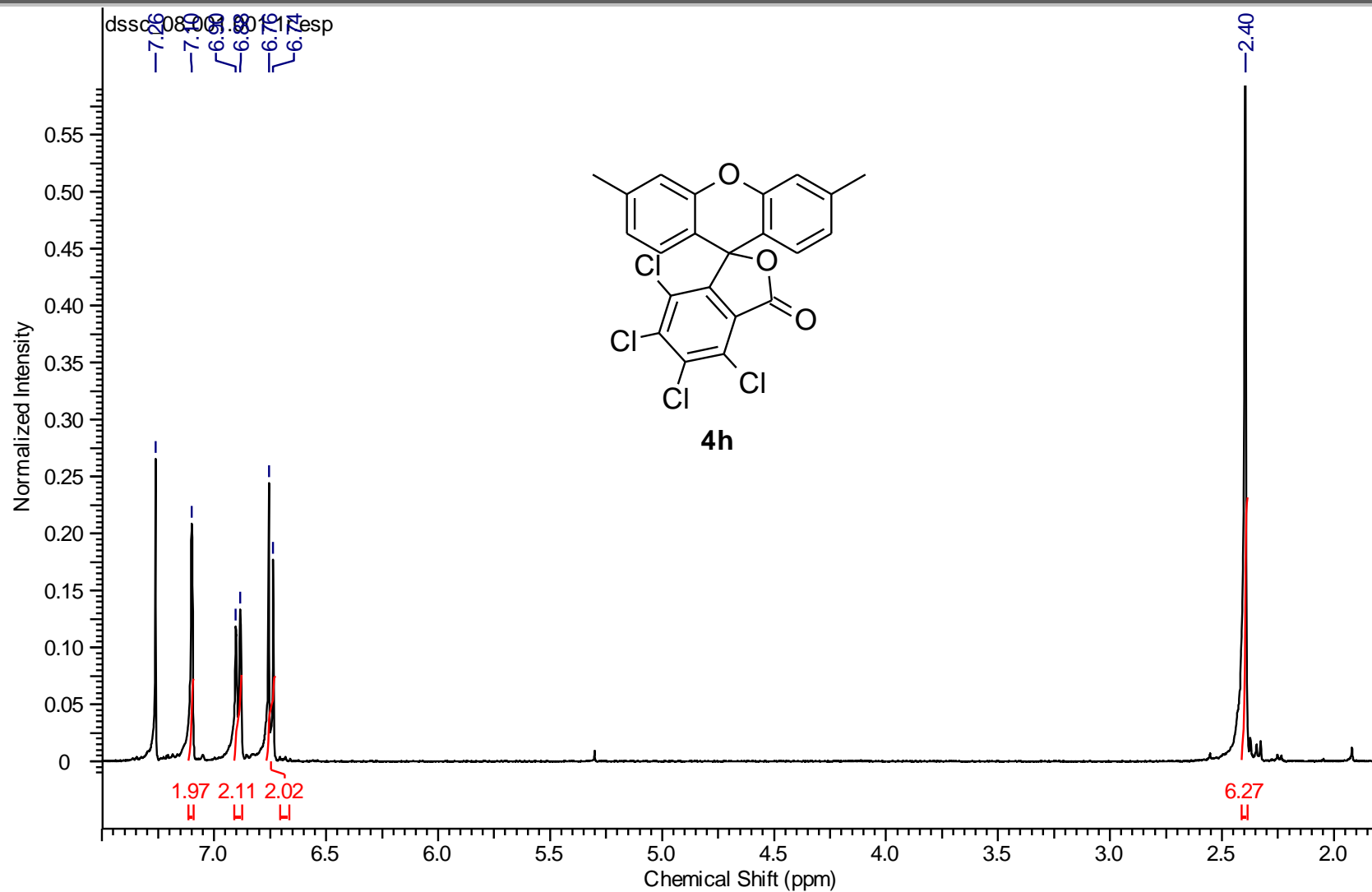
Seção de espectros

Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **4g**.

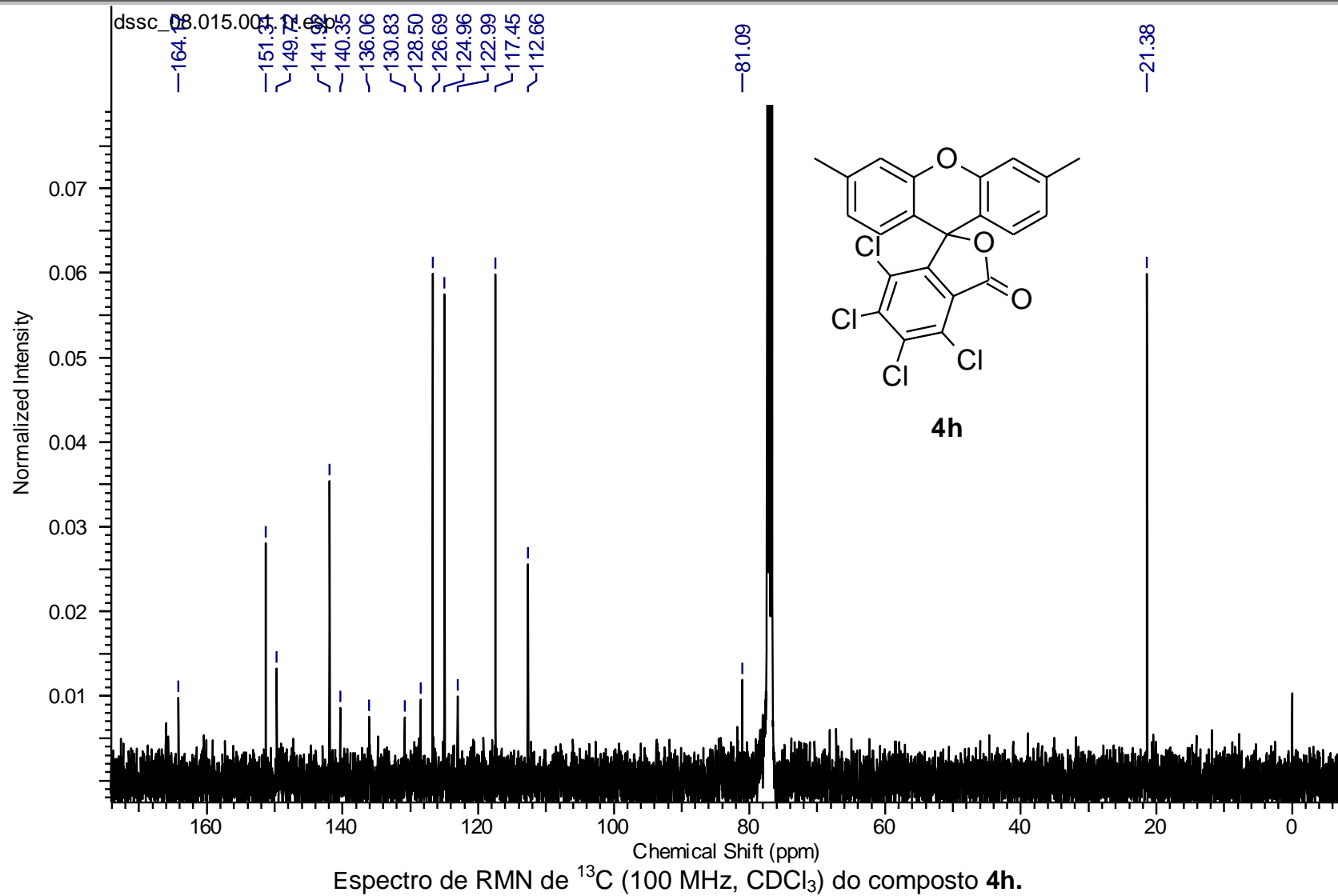
Seção de espectros



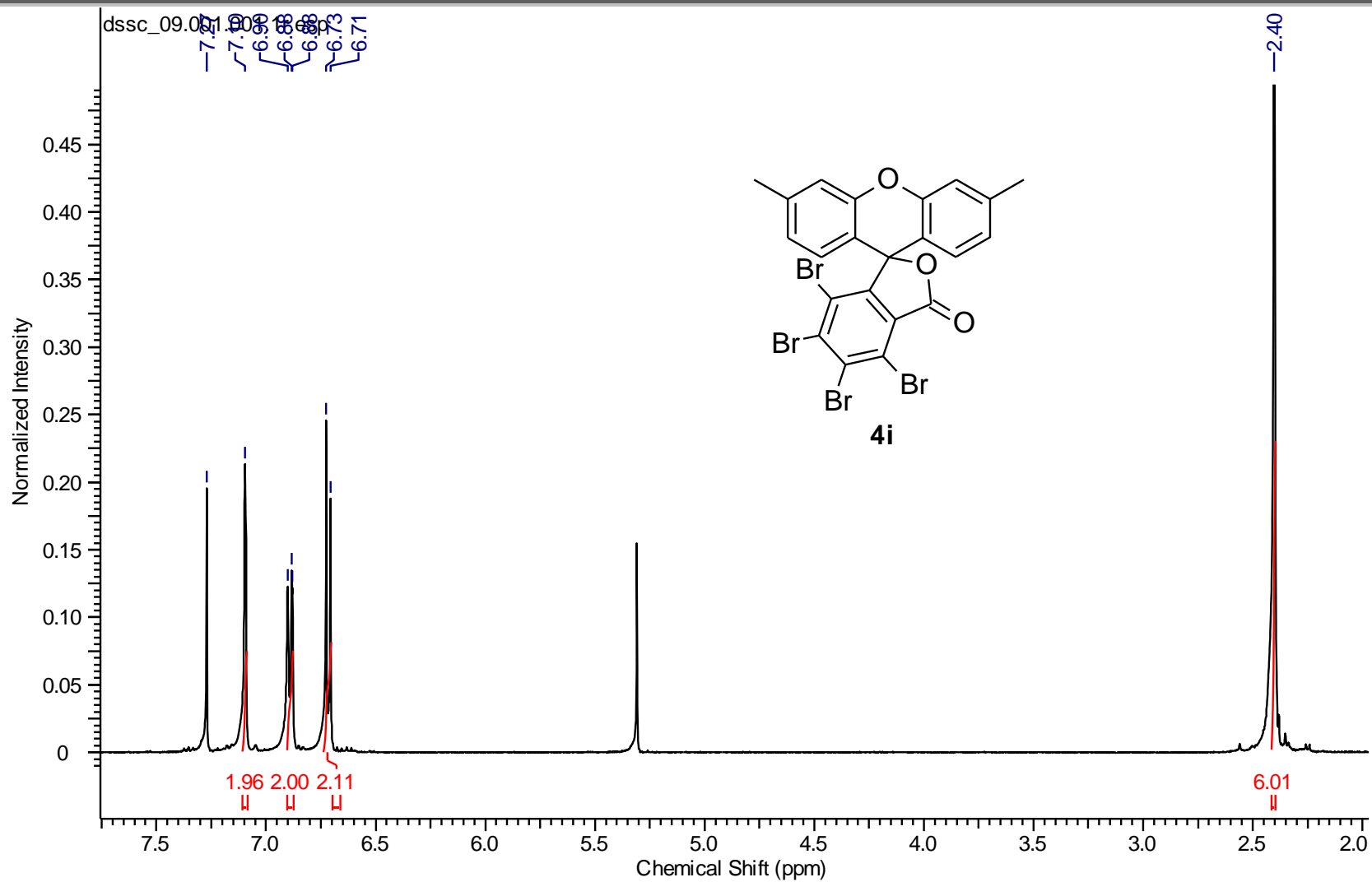
Seção de espectros

Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **4h**.

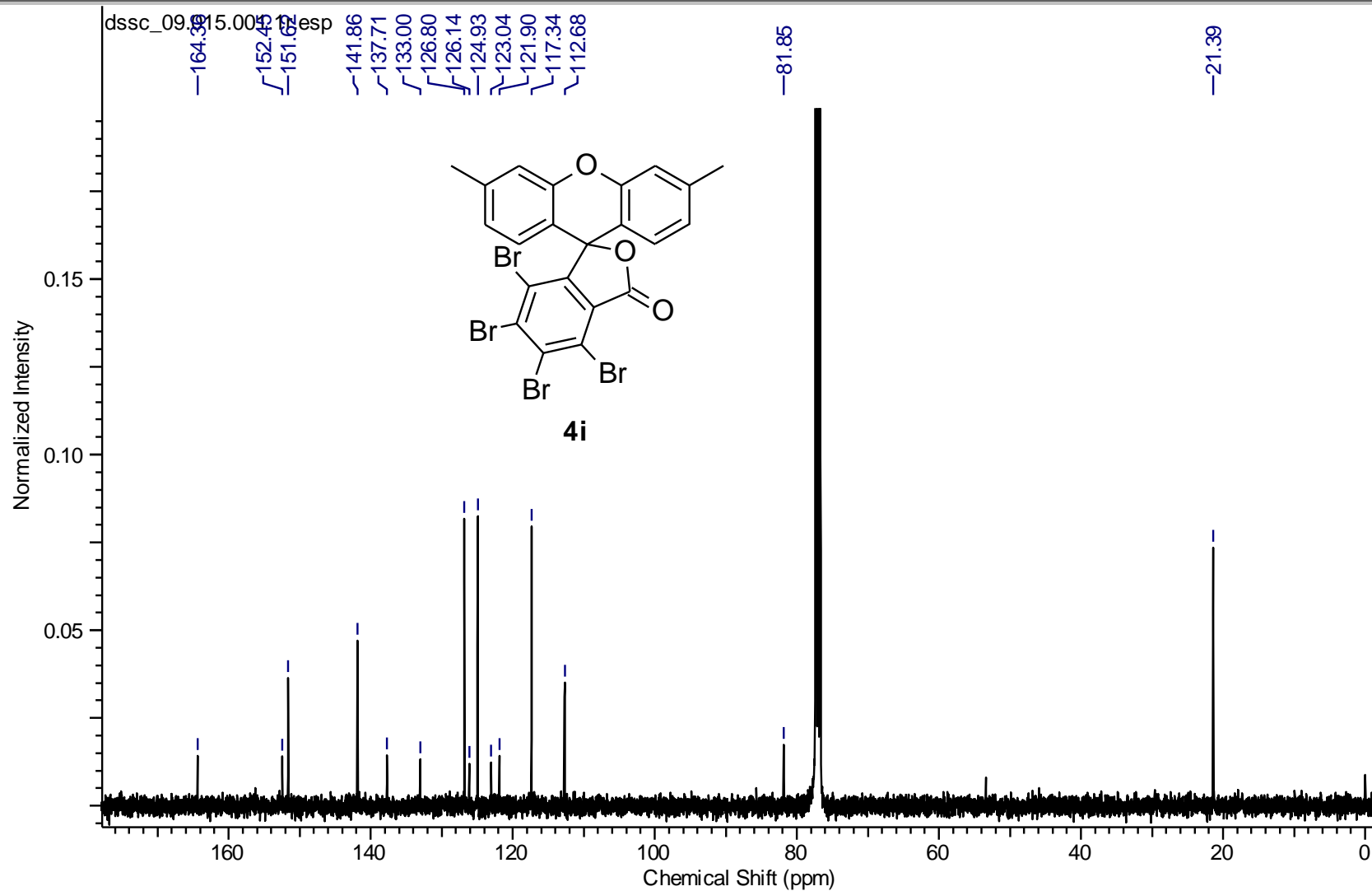
Seção de espectros



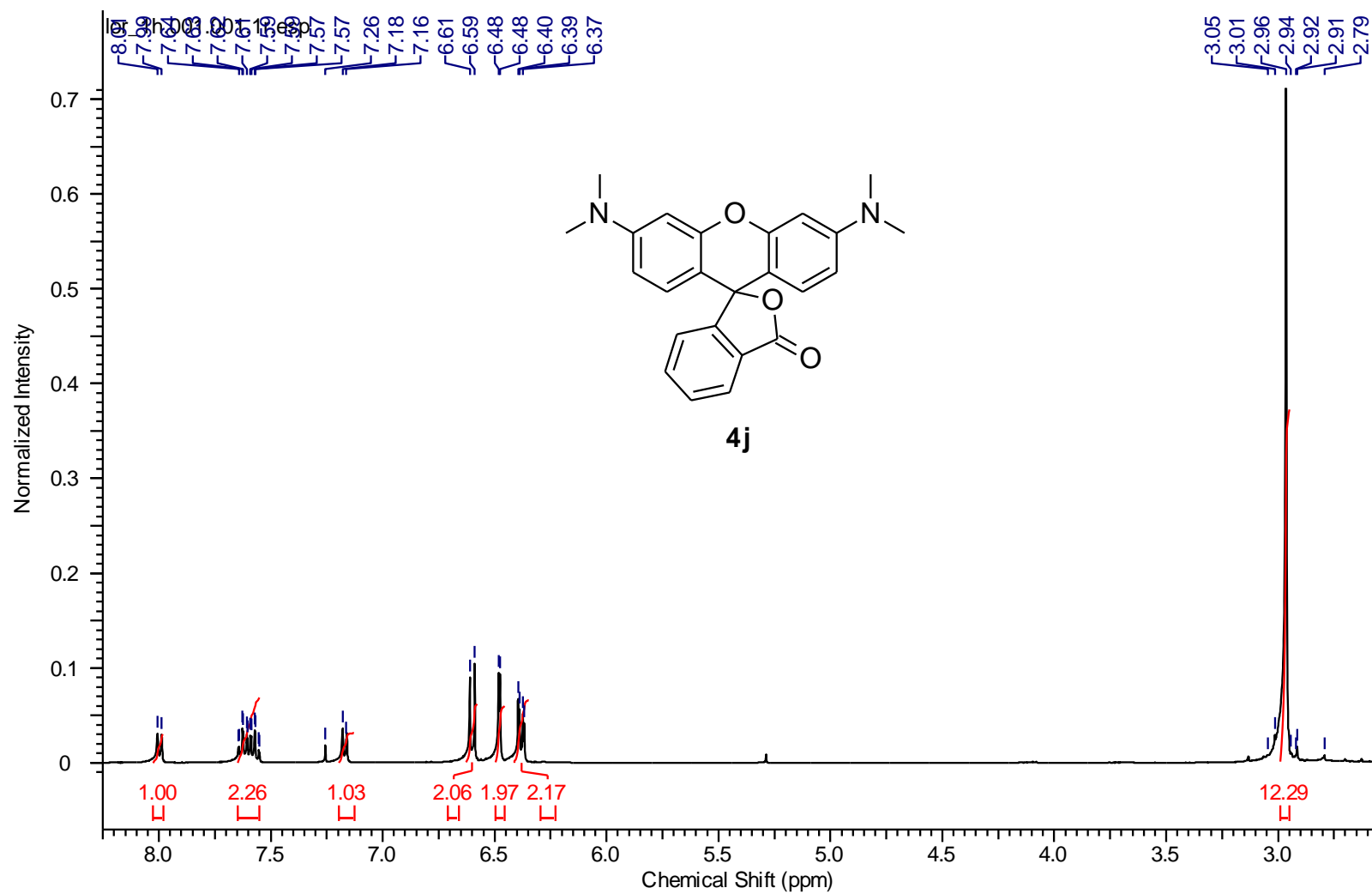
Seção de espectros



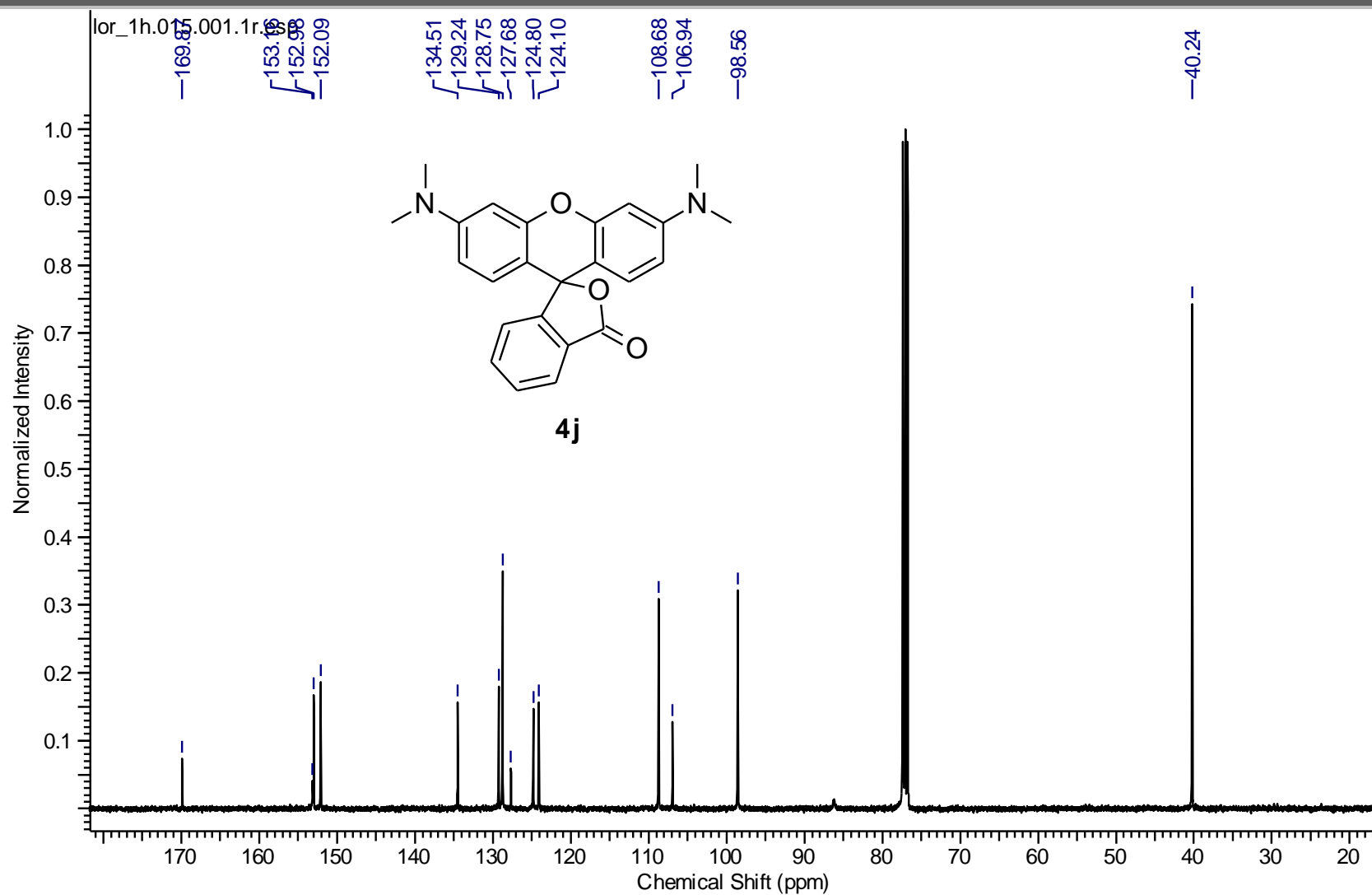
Seção de espectros



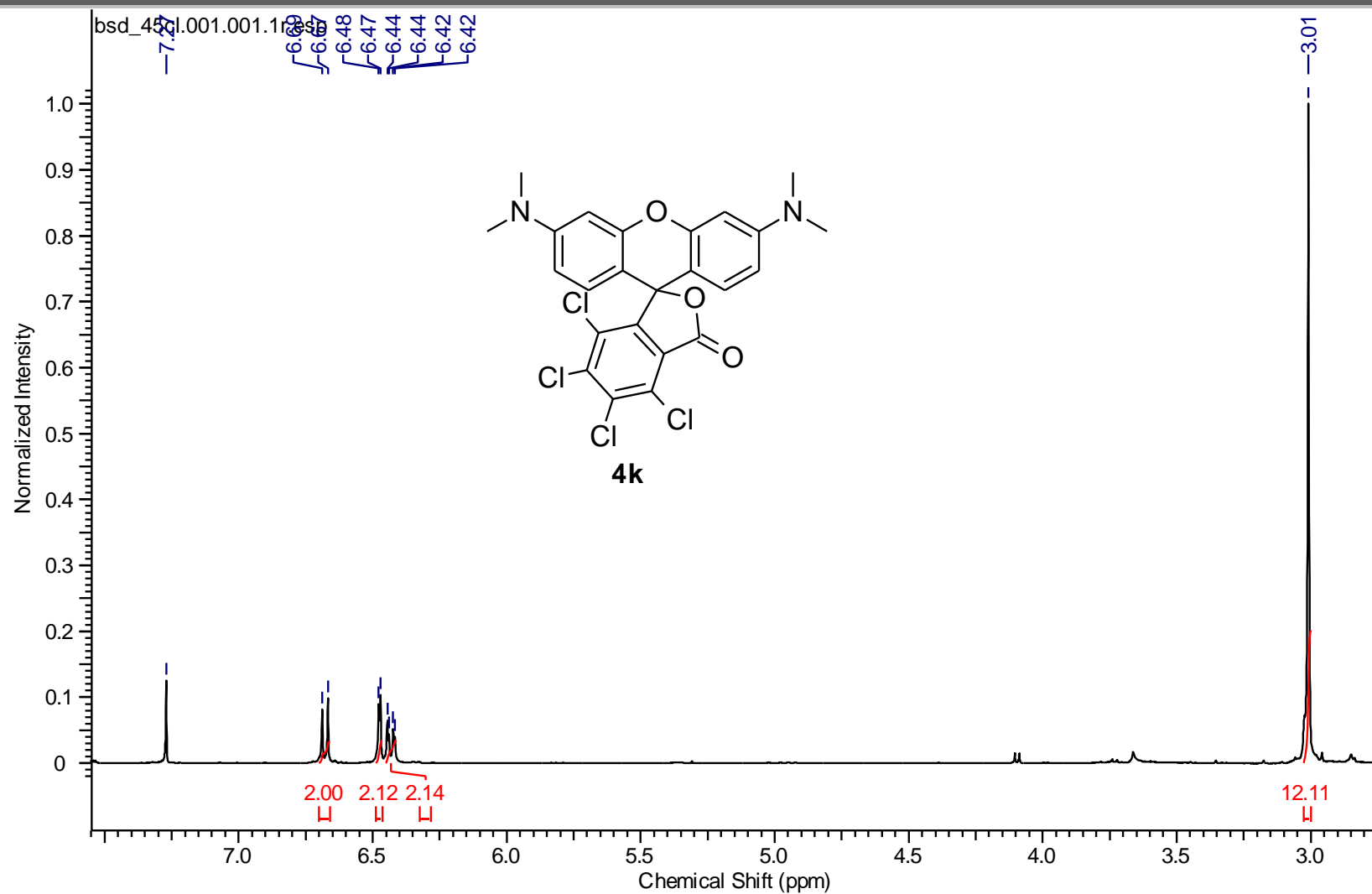
Seção de espectros

Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **4j**.

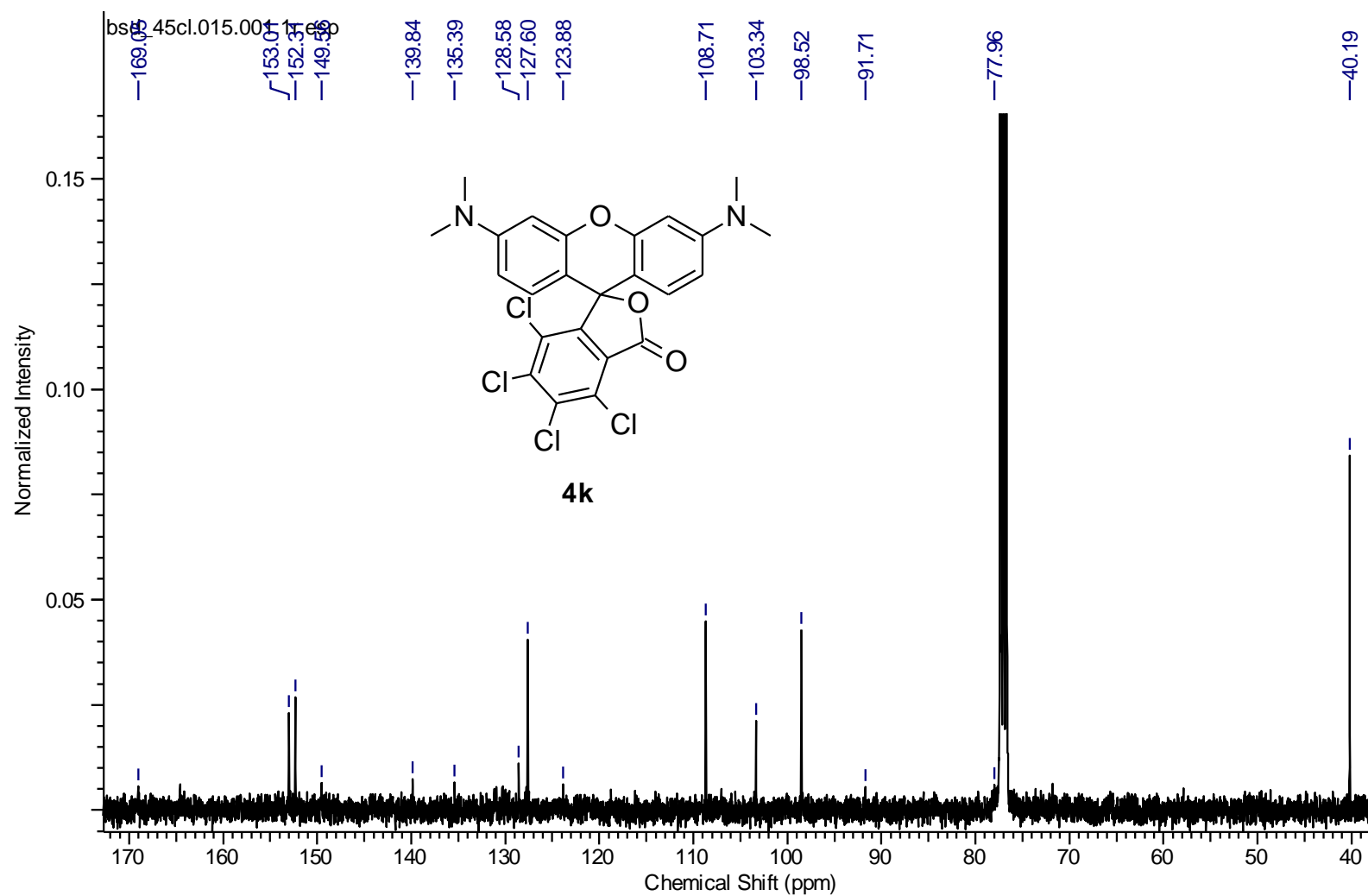
Seção de espectros

Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **4j**.

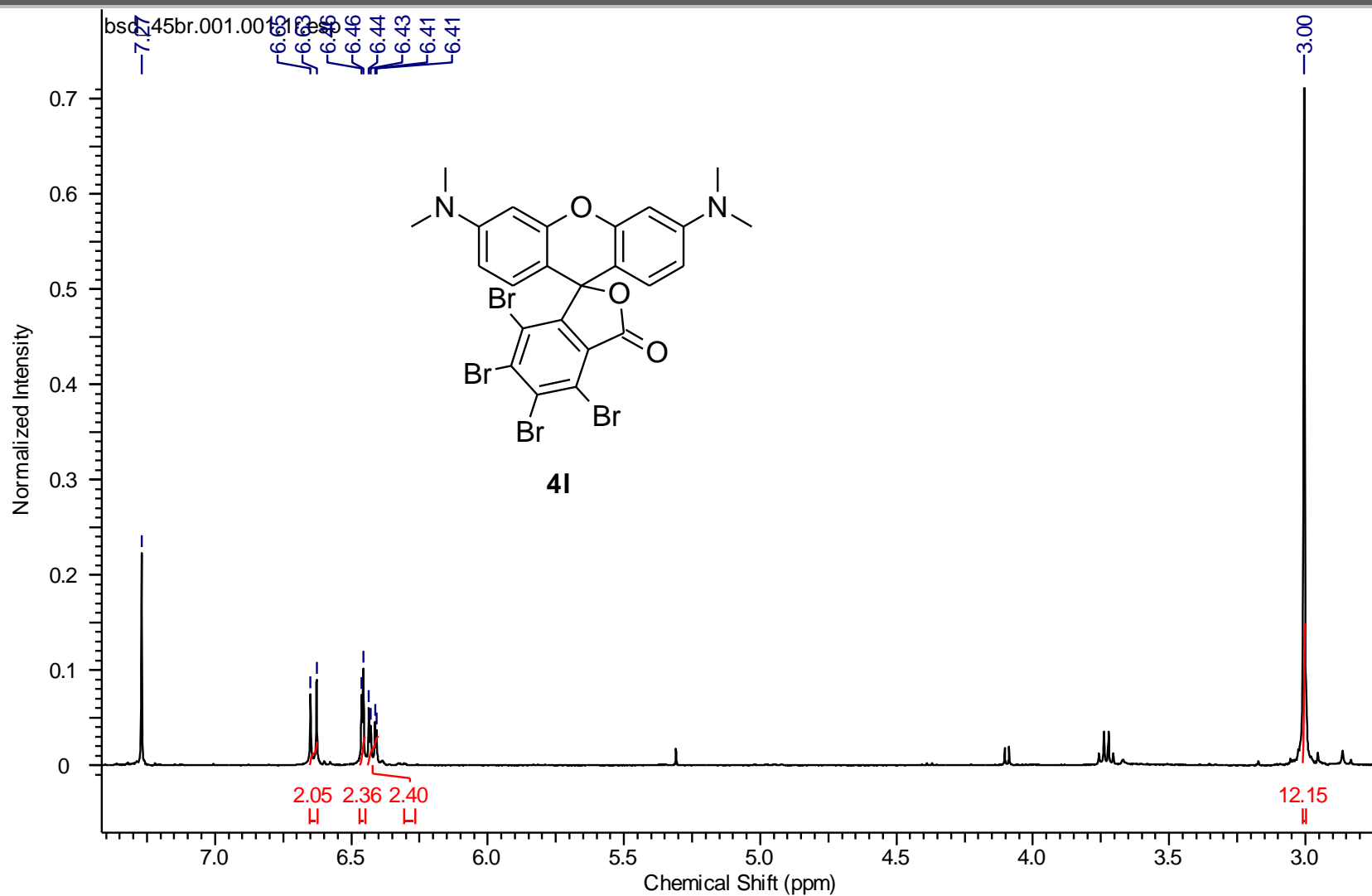
Seção de espectros

Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **4k**.

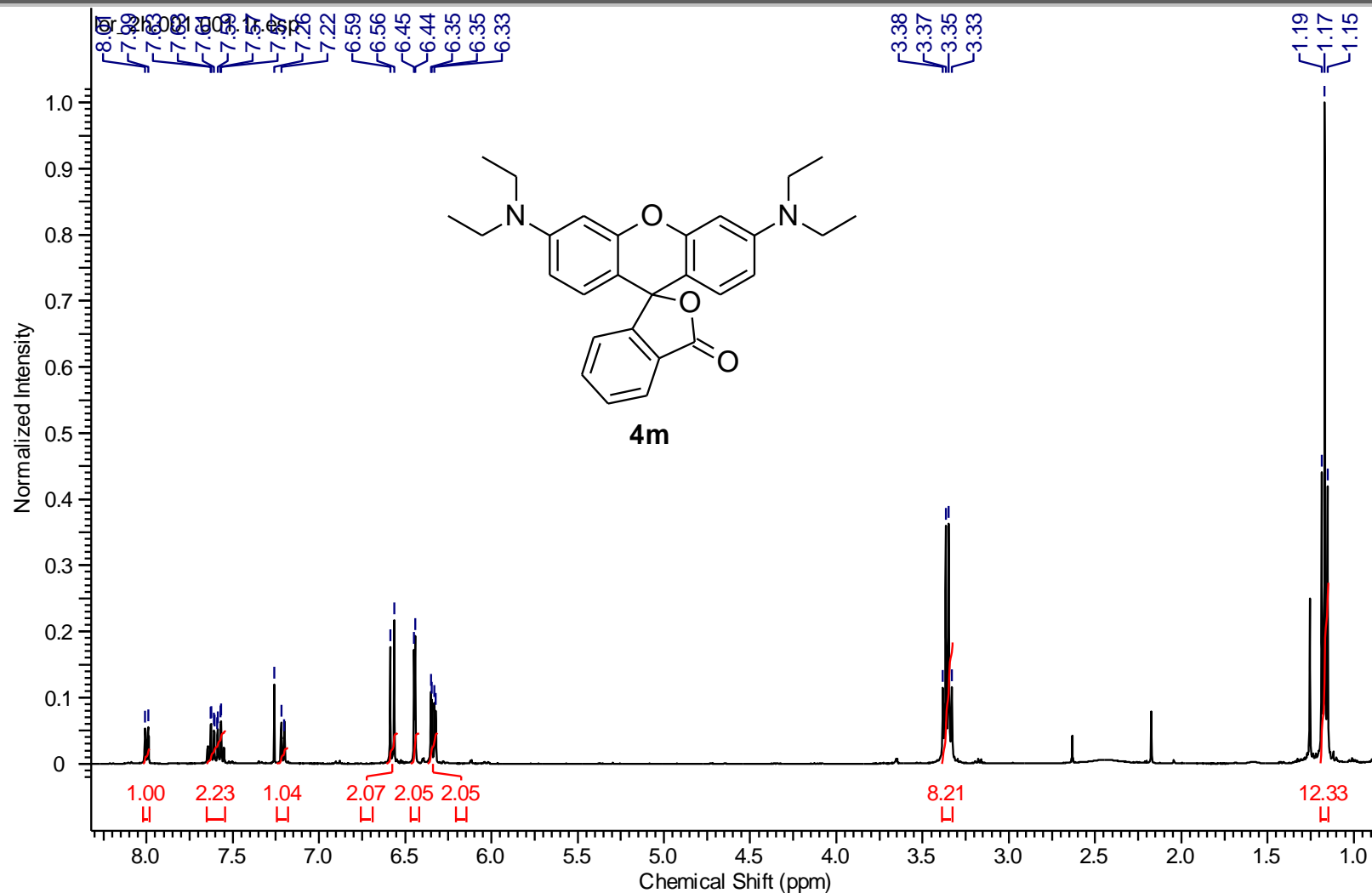
Seção de espectros



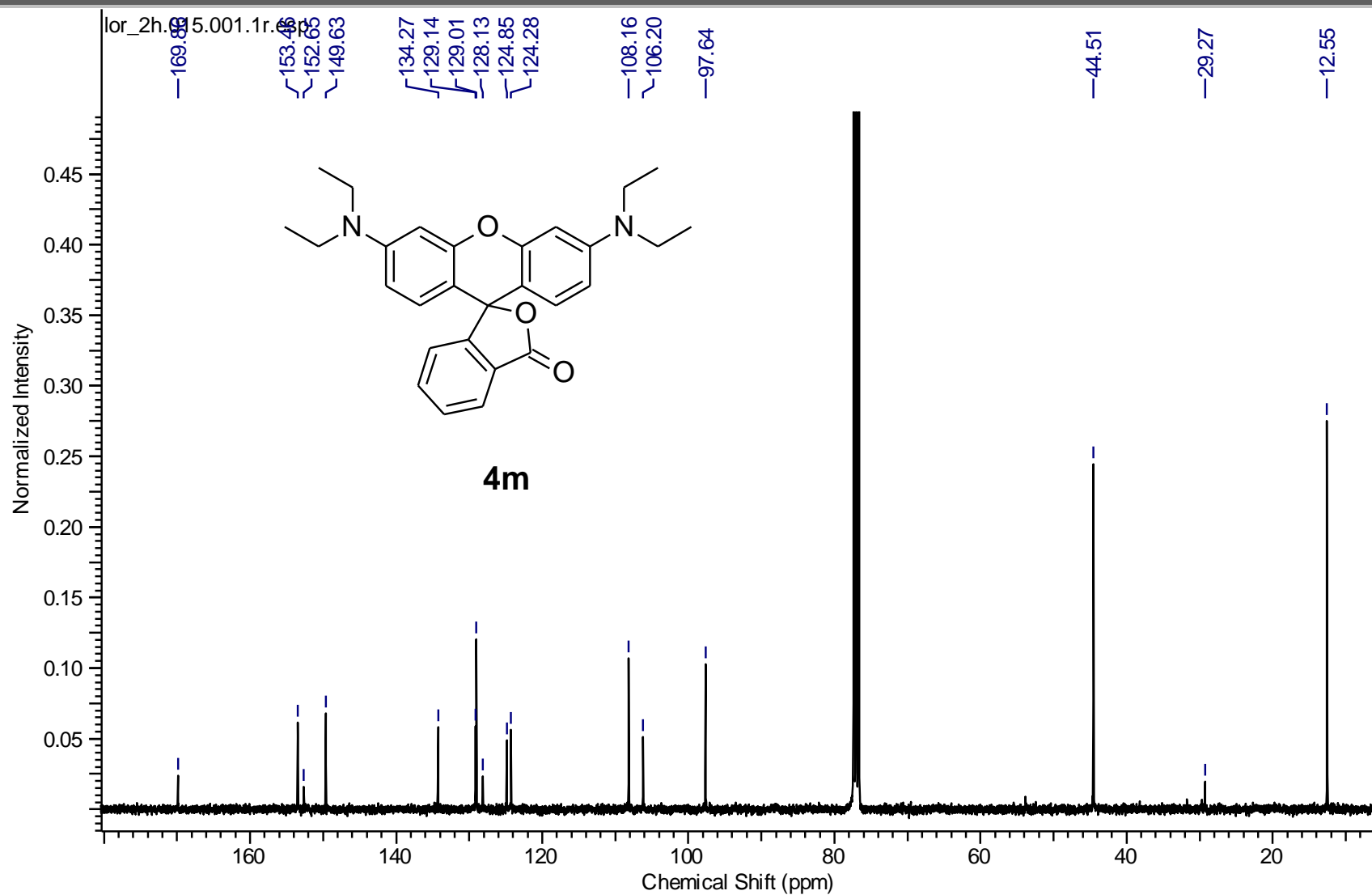
Seção de espectros

Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **4I**.

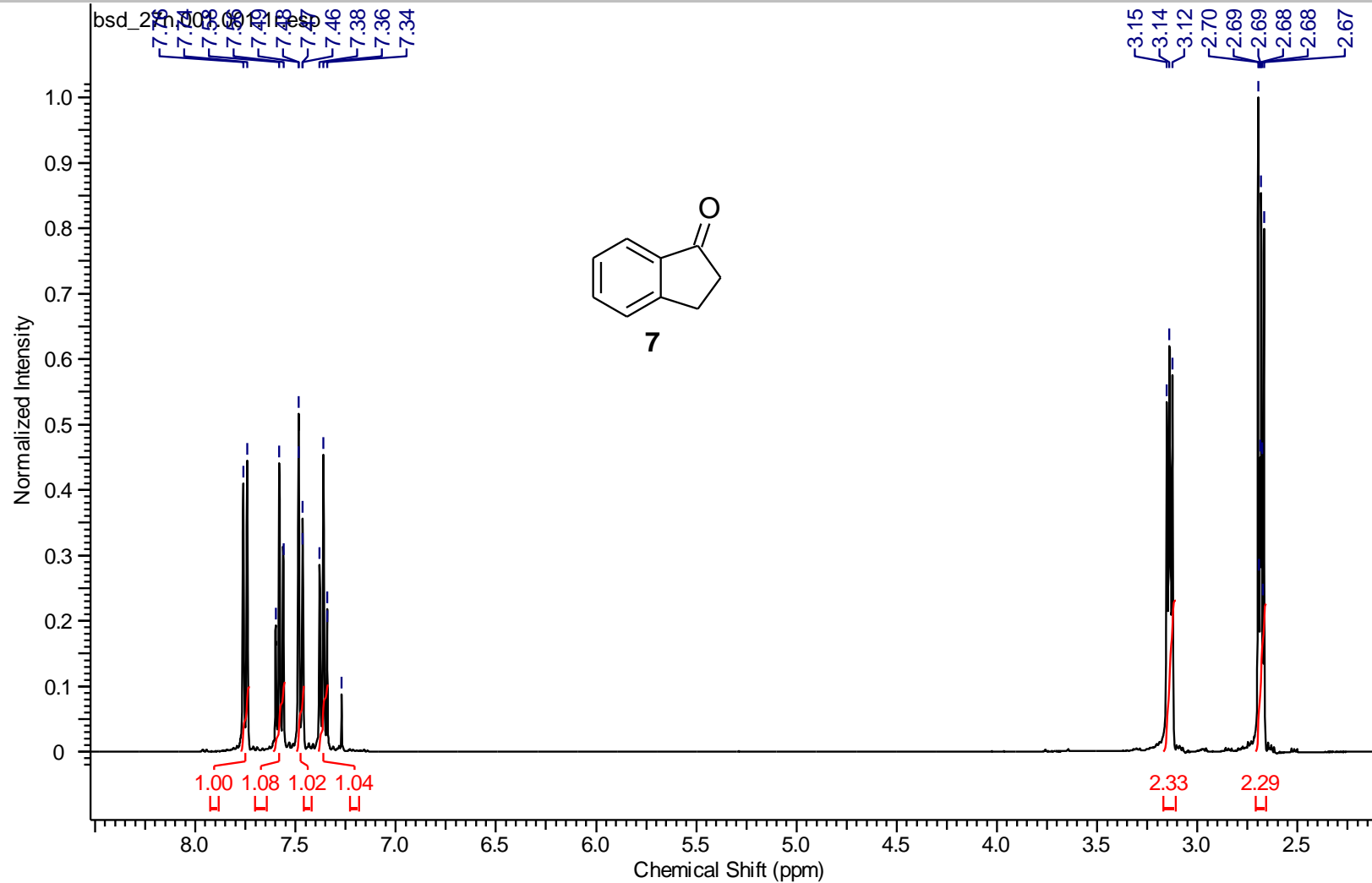
Seção de espectros

Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **4m**.

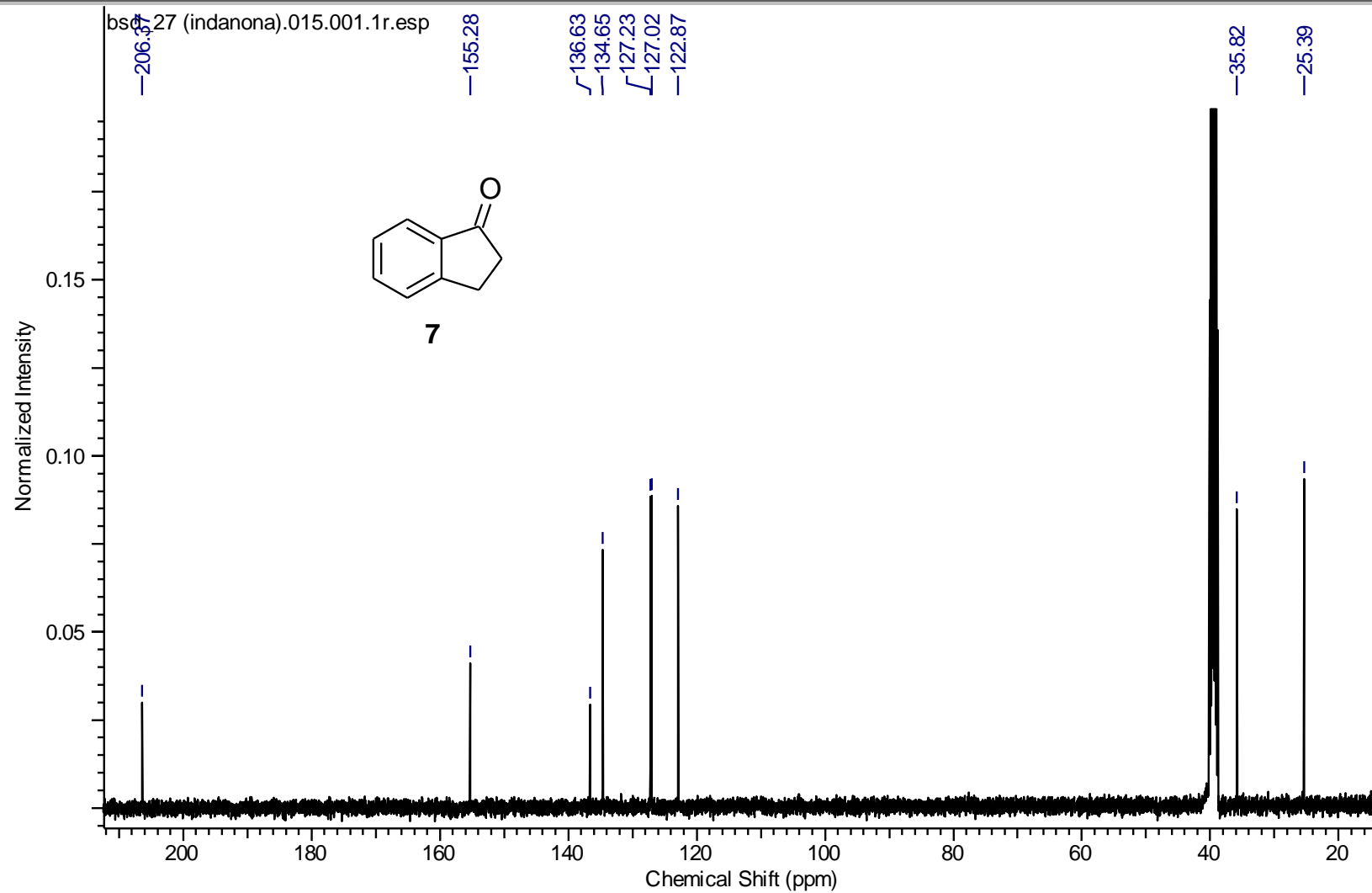
Seção de espectros



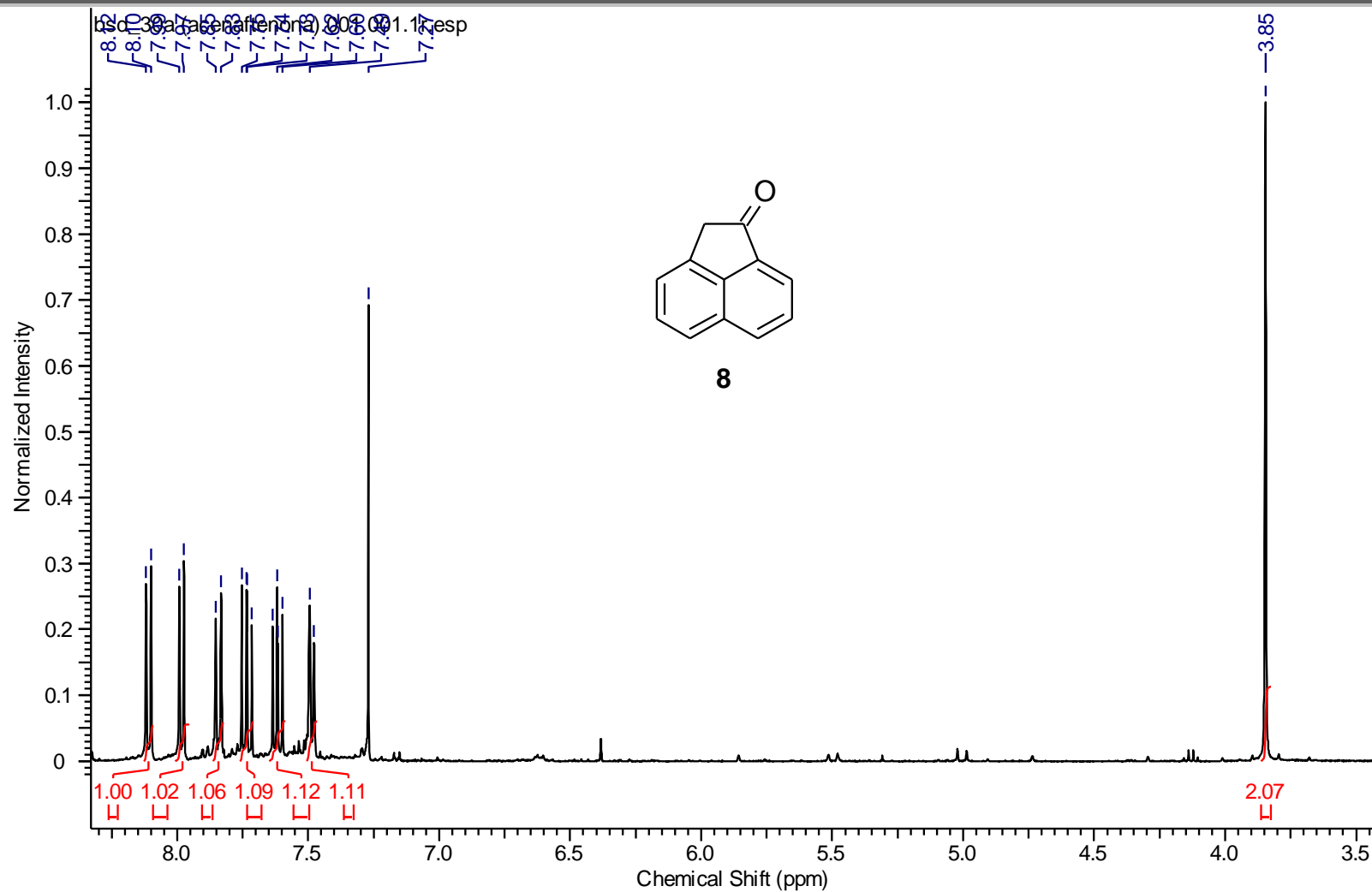
Seção de espectros

Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 7.

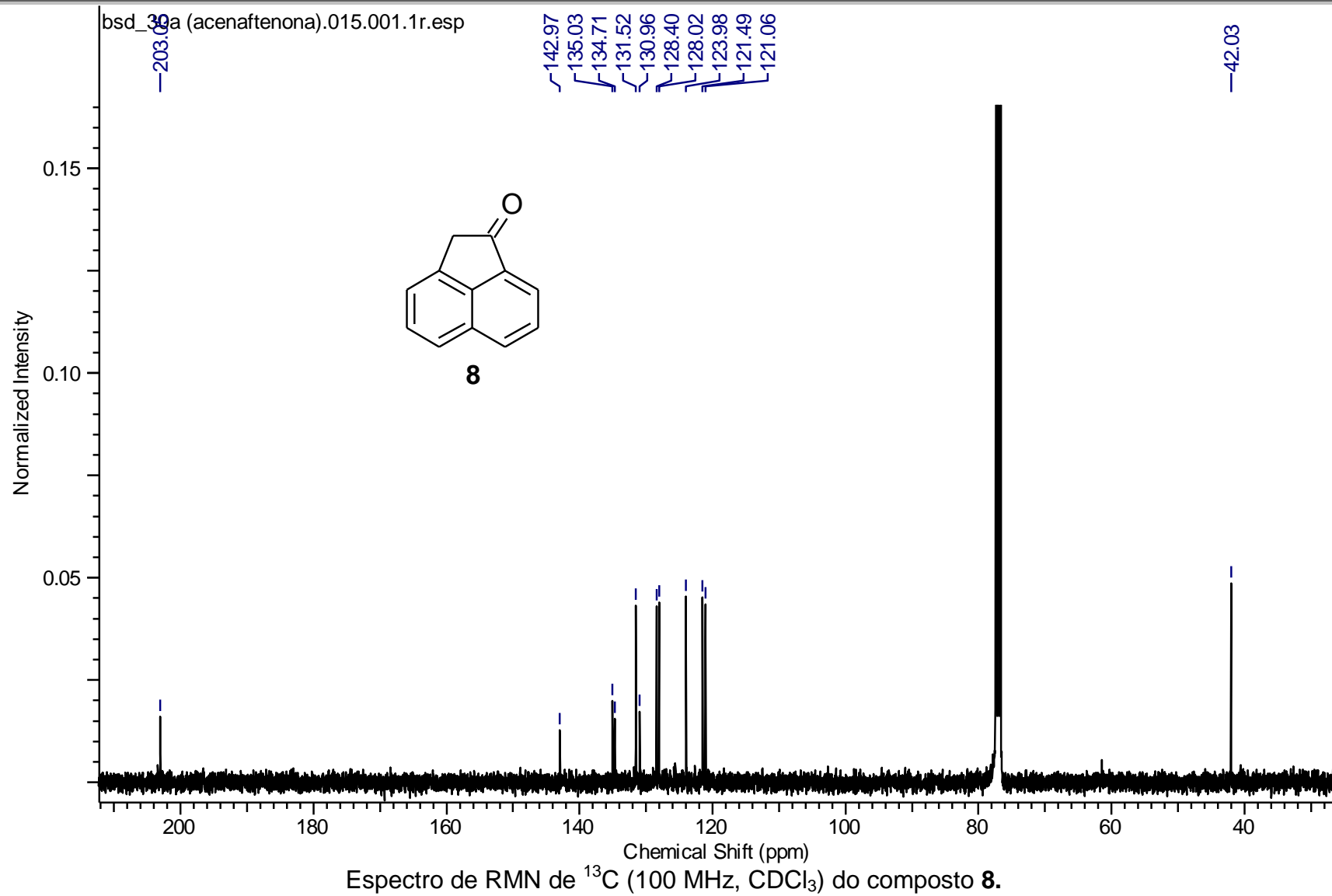
Seção de espectros



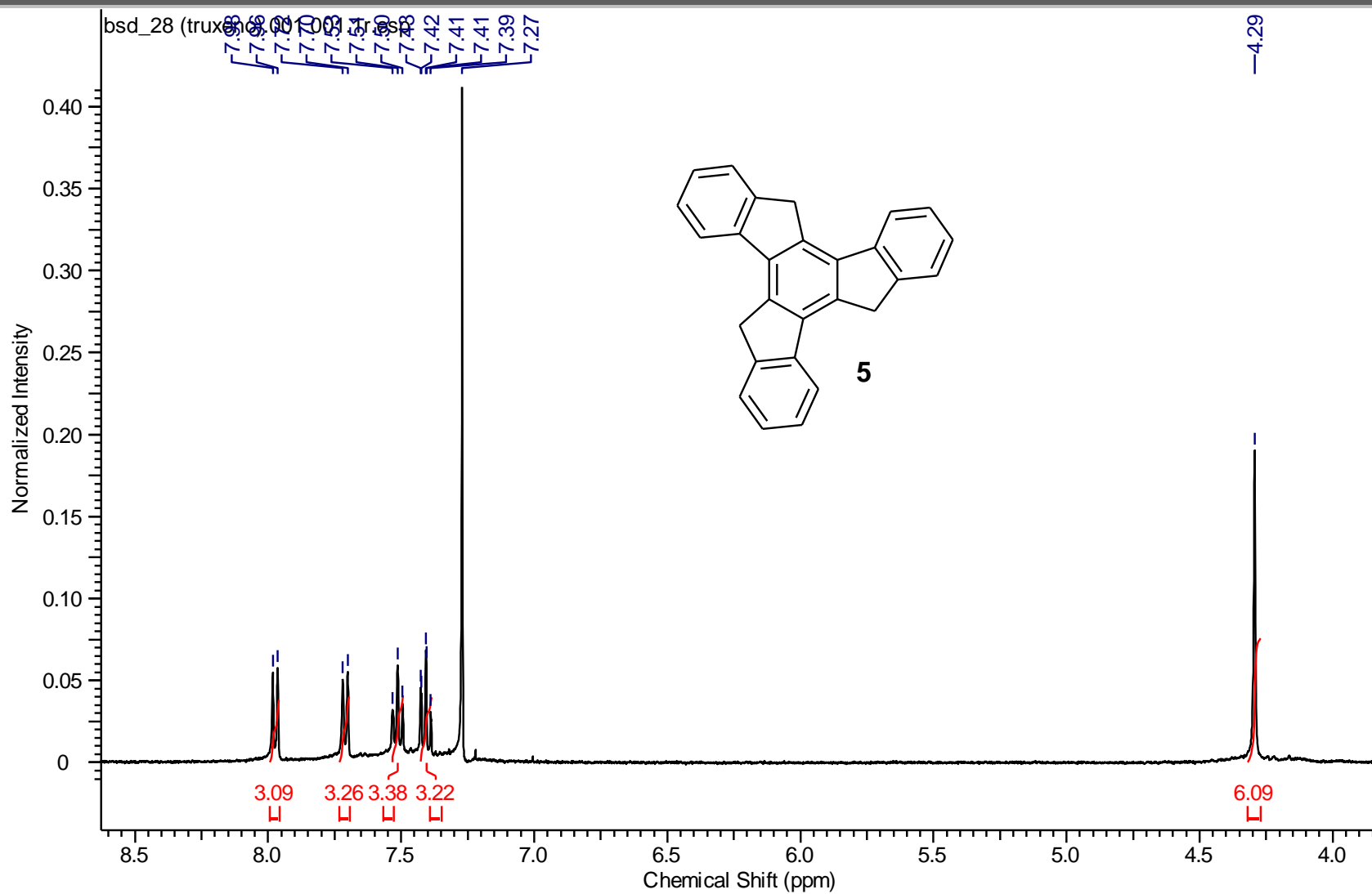
Seção de espectros

Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **8**.

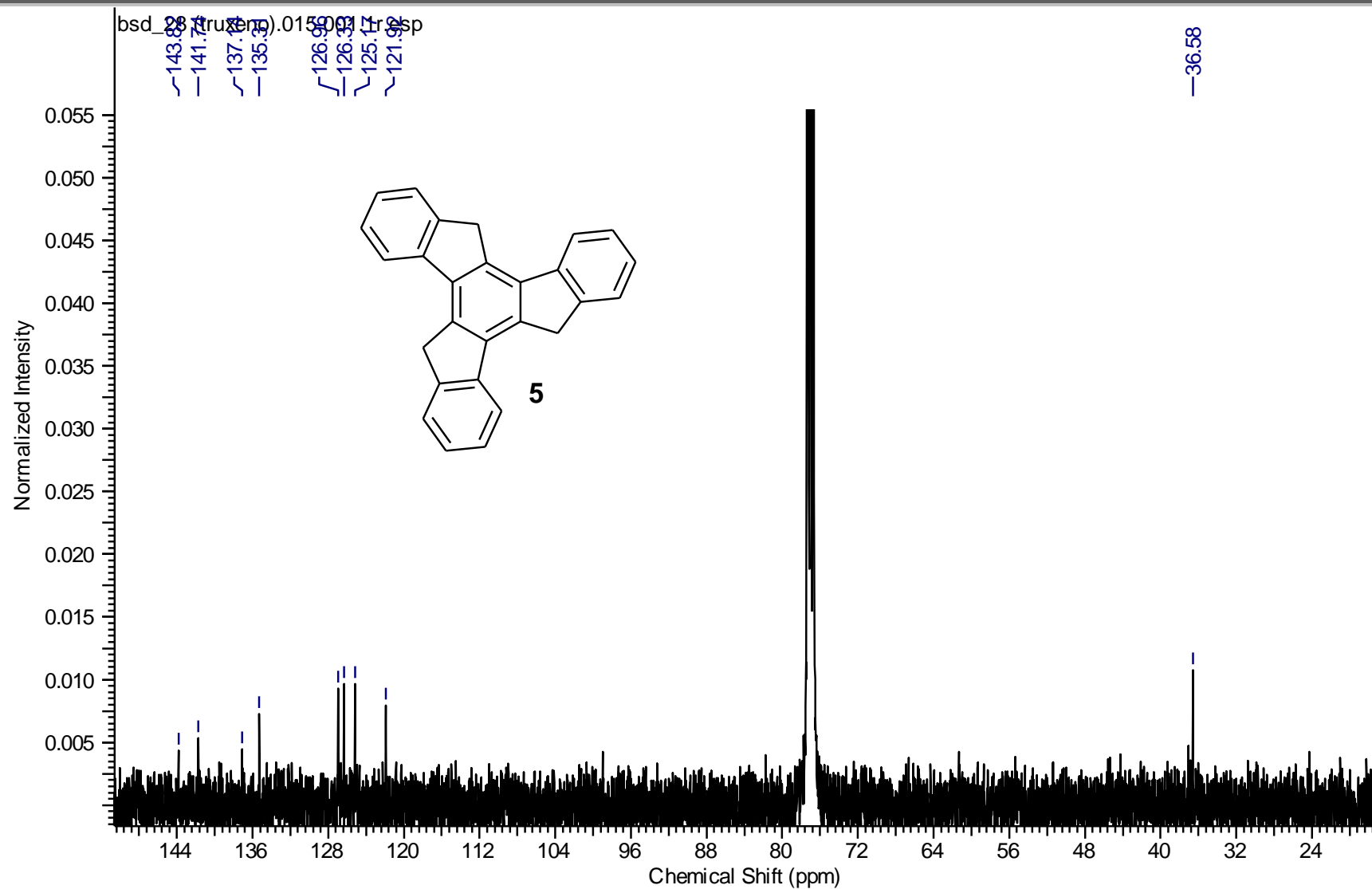
Seção de espectros



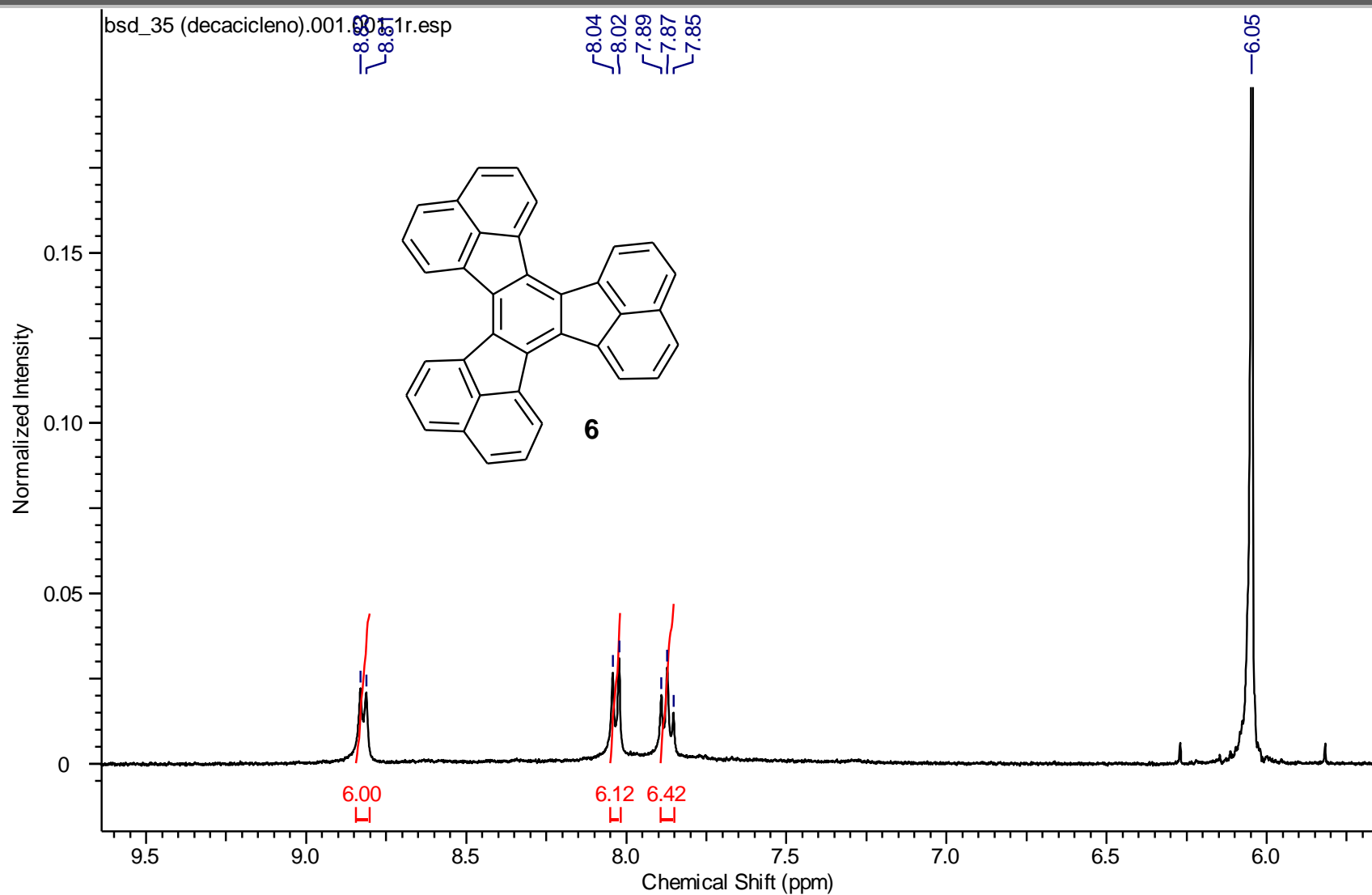
Seção de espectros



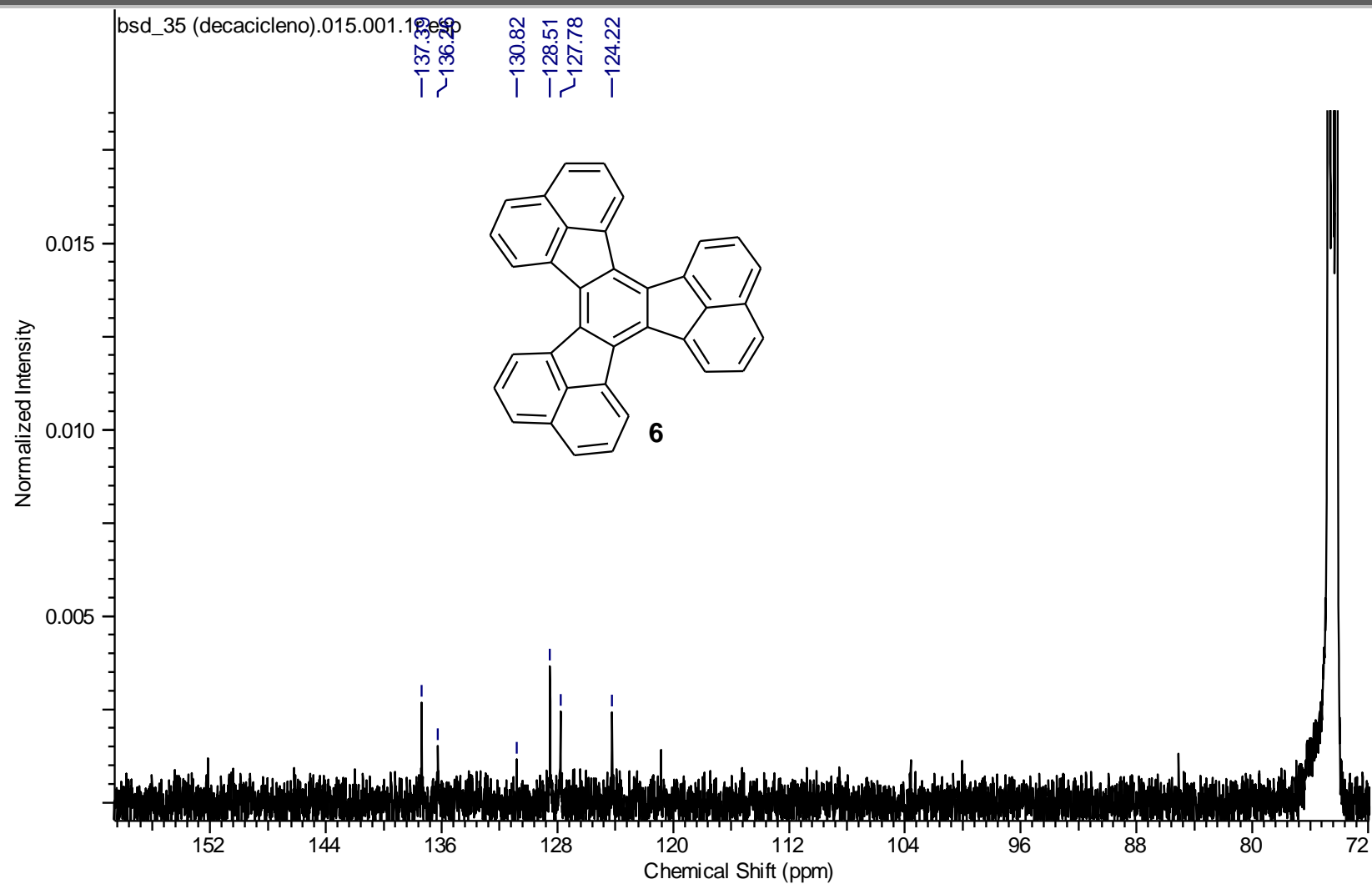
Seção de espectros



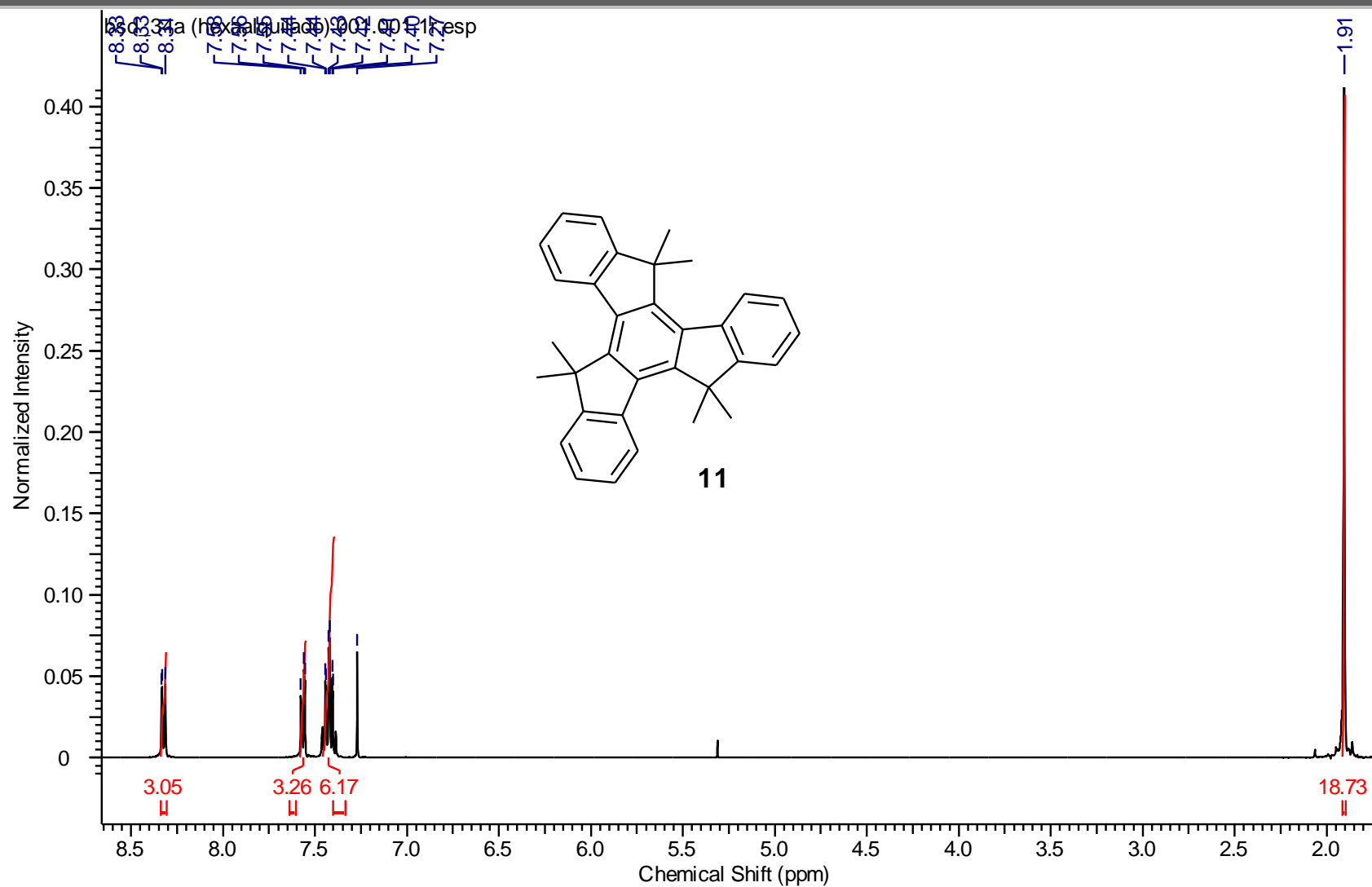
Seção de espectros

Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $[\text{D}_2]1,1,2,2$ -tetracloreto) do composto **6**.

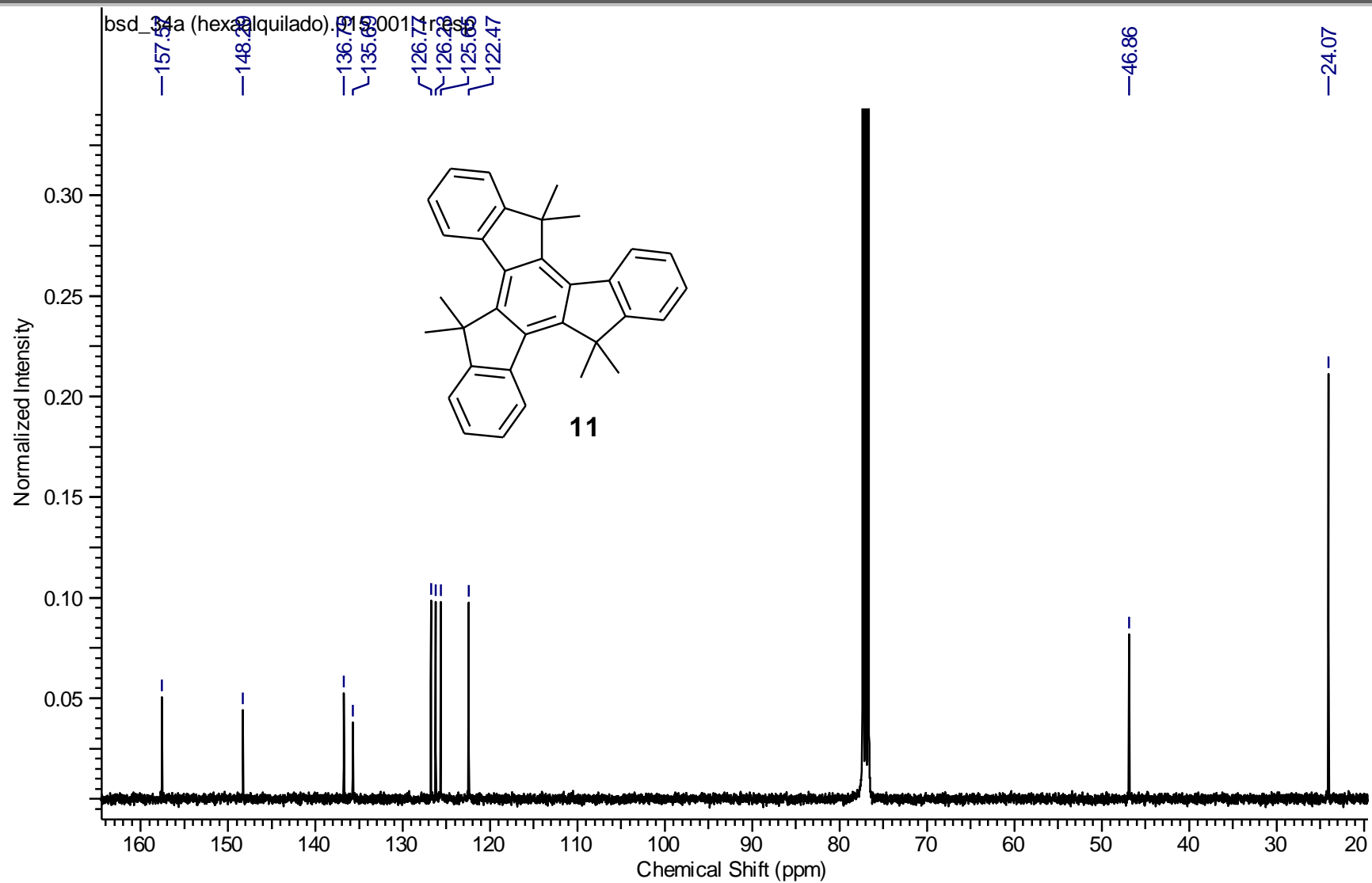
Seção de espectros

Espectro de RMN de ^{13}C (400 MHz, $[\text{D}_2]$ 1,1,2,2-tetracloroetano) do composto **6**.

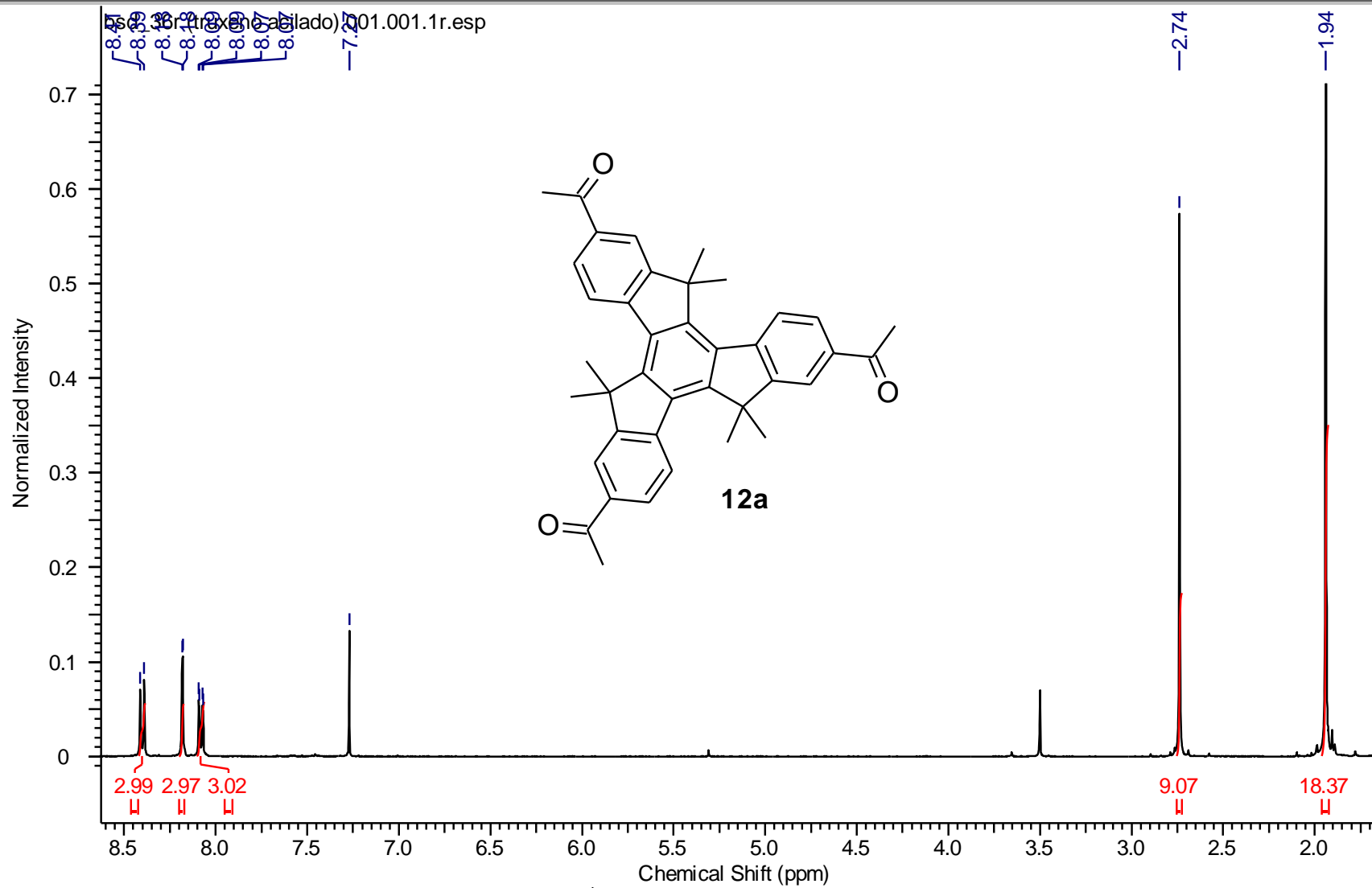
Seção de espectros



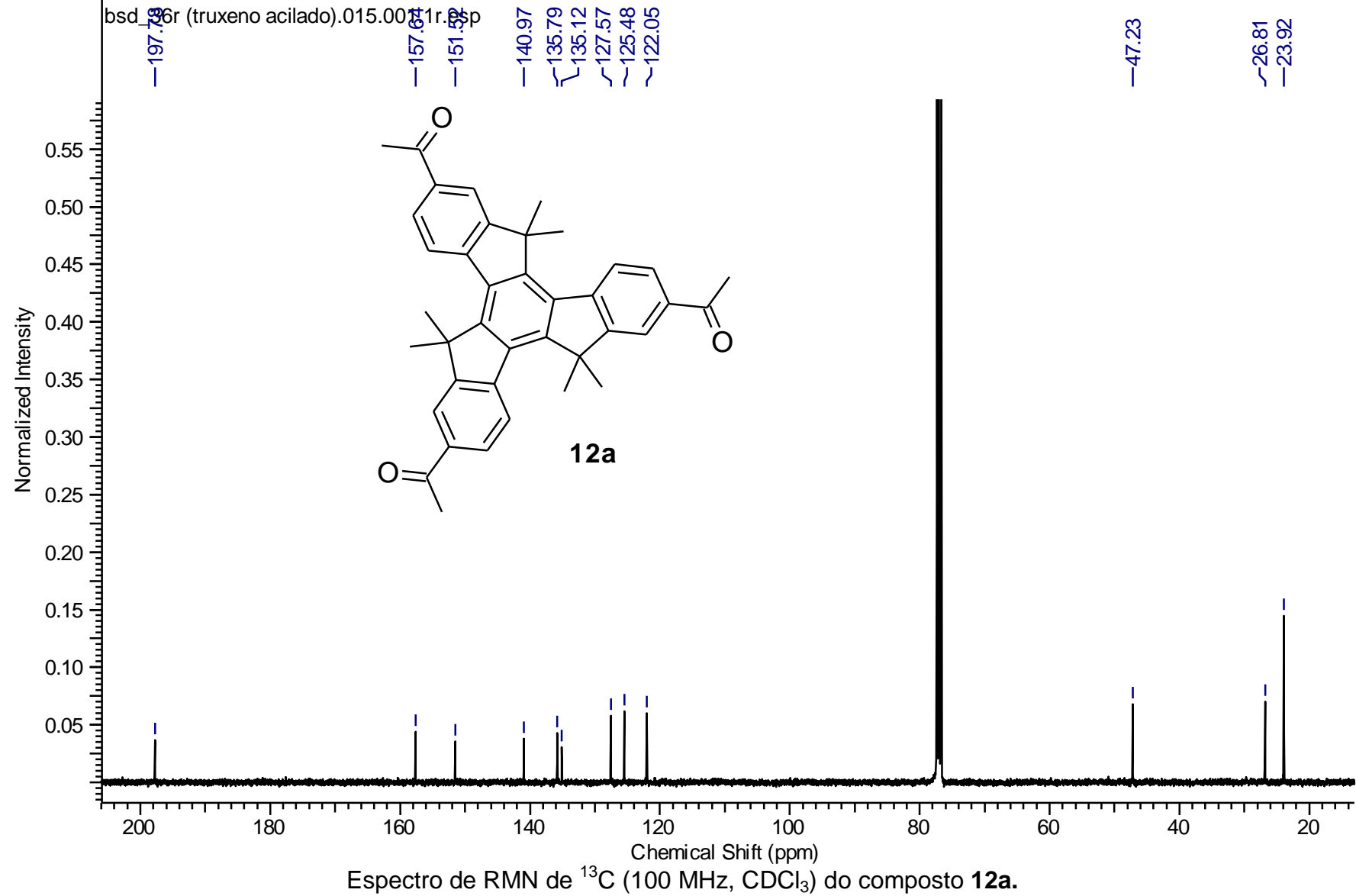
Seção de espectros



Seção de espectros



Seção de espectros



9. APÊNDICE



ONE-POT SYNTHESIS OF ISOQUINUCLIDINE DERIVATIVES THROUGH MULTICOMPONENT AZA-DIELS-ALDER REACTIONS PROMOTED BY NIOBIUM PENTAETHOXIDE

Bruno Henrique Sacoman Torquato da Silva, Lucas Michelão Martins and Luiz Carlos da Silva-Filho*

Laboratory of Organic Synthesis and Processes (LaSOP), São Paulo State University (UNESP), 17033-360 Bauru, São Paulo State, Brazil

*Fax +55(14) 31036099; E-mail: lsilva@fc.unesp.br

ABSTRACT

The bicyclic isoquinuclidine system can be found in many natural products and has several pharmacological properties. In this paper is described an one-pot synthesis of Isoquinuclidine derivatives through multicomponent aza-Diels-Alder reactions between aniline derivatives, benzaldehyde and 2-cyclohexenone, promoted by niobium pentaethoxide under mild conditions, affording the expected products in high yields.

KEYWORDS: Isoquinuclidine derivatives, Niobium pentaethoxide, multicomponent reaction, aza-Diels-Alder, Lewis acid.

INTRODUCTION

The bicyclic system of isoquinuclidines (2-aza-bicyclo[2.2.2]octanes) can be found in many natural products and have several pharmacological properties, such as cholinergic agonist activity, anesthetics, glycosidase inhibitors, hypoglycemic agents, antimalarial and antileishmanial agents, expectorants and others^{i,iii}. Among these compounds we can mention the alkaloids ibogaine (**1**), mearsine (**2**) and cannivonine (**3**) (figure 1), which are isolated, respectively, from *Tabernantheiboga*, *Vacciniumoxycoccus* and *Peripentadeniamearsii*^{i-vii}.

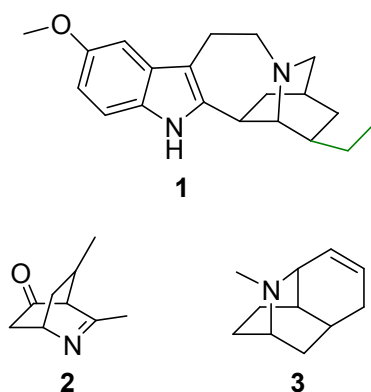
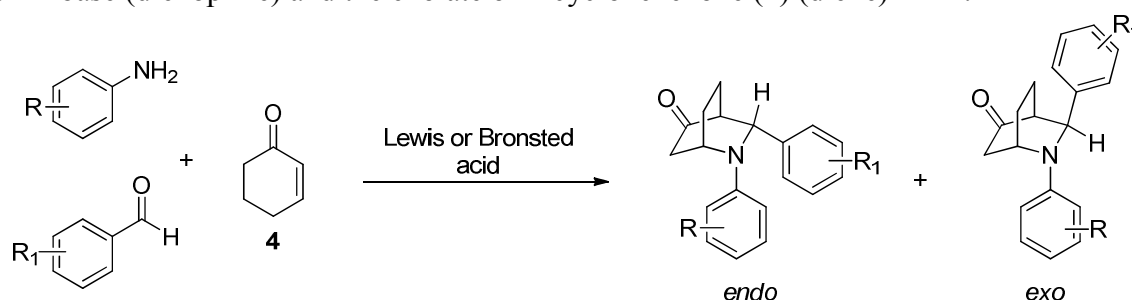


Figure 1: Structures of natural isoquinuclidine derivatives.

The isoquinuclidine derivatives are important synthetic intermediates in the organic synthesis^{viii-xii} and could be prepared by multicomponent aza-Diels-Alder reaction between aniline and benzaldehyde derivatives and 2-cyclohexenone (**4**) catalyzed by several Lewis or Bronsted acids, such as: BiCl₃, InCl₃, TPP, (S)-proline, Binol derivatives, α -zirconium phosphate and others^{xiii-xxiii} (Scheme 1), in which, usually, a pair of diastereoisomers with *endo* and *exo* stereochemistry is formed with different ratios between these isomers, depending on the reaction conditions used. The multicomponent reaction (MCR) proceeds initially by the formation *in situ* of Schiff base, resulting from the condensation reaction between the aniline derivative and benzaldehyde derivative. The formation of *endo* and *exo* adducts of isoquinuclidine derivatives occurs through the aza-Diels-Alder reaction between Schiff base (dienophile) and the enolate of 2-cyclohexenone (**4**) (diene)^{xiii-xxiii}.



Scheme 1: Multicomponent aza-Diels-Alder reaction for the synthesis of isoquinuclidine derivatives.

The multicomponent aza-Diels-Alder reaction is known as a powerful method for the synthesis of nitrogen heterocyclic compounds, through a process in which three or more substances react in the same reaction “*pot*”affording the products in one operation, incorporating the characteristics of each reactant used and with great structural complexity^{xxiv,xxv}. The MCRs also have additional advantages, such as being selective and having atom economy, playing a very important role in modern synthetic methodology^{xxvi,xxvii}. The use of catalysts (metallic, acid or enzymatic) in the development of MCRs has also been the subject of study in several research groups^{xxviii-xxxv}. The catalysts can favor the occurrence of reactions that do not occur in its absence, reducing reaction times, improving reactions yields and varying the ratio of the products formed.

The niobium(V)ethoxide is a colorless liquid which is soluble in most organic solvents. In the presence of water, it readily degrades into niobic oxide (Nb₂O₅) and ethanol. Nb(OEt)₅ is used as a precursor of thin films of niobium pentoxide, with large importance in the fields of optoelectronic devices, metallurgy, batteries, implants and other various applications^{xxxvi-xl}. However, more recently several research groups reported the use of Nb(OEt)₅ as catalyst in organic synthesis. Some applications are: cyclotrimerization of isocyanates, amination of allylic alcohols, opening of epoxides, Diels-Alder reactions and oxidations^{xli-xlvii}.

As part of our research work on synthetic methodologies using niobium compounds in a variety of reactions^{xlvi-lvi}, in this work we described an efficient method for the synthesis of isoquinuclidine derivatives by a multicomponent aza-Diels-Alder reaction between aniline derivatives, benzaldehyde and 2-cyclohexenone, in the presence of Nb(OEt)₅.

RESULTS AND DISCUSSION

We have initially optimized the synthesis of the Isoquinuclidine derivatives using the reaction among 2-cyclohexenone (**4**), aniline (**5a**) and benzaldehyde (**6**) as a model. Initial tests were performed using different concentrations of Nb(OEt)₅, at different reaction times. On the basis of preliminary tests, the reaction time was fixed at four days and it was used 1.0 equivalent of

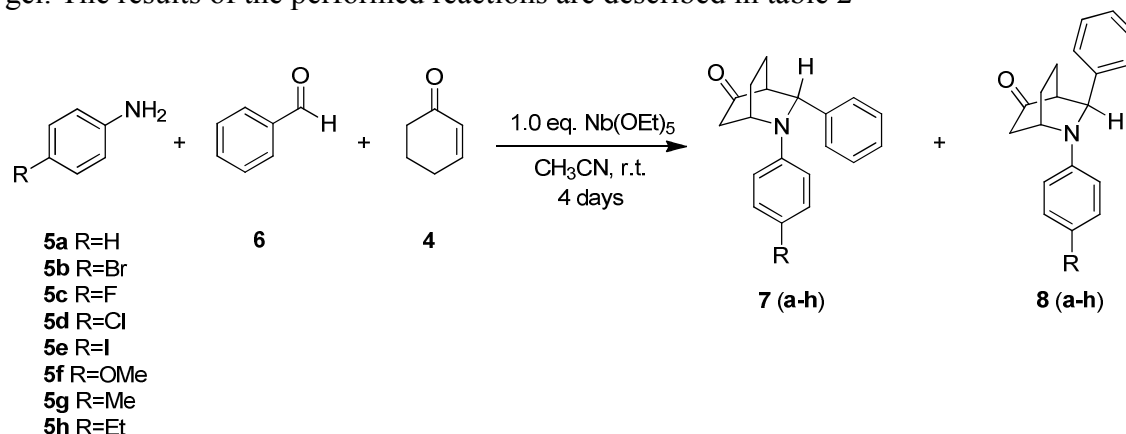
Nb(OEt)₅ for each mmol of aniline derivative utilized (table 1, entry 5). The use of low concentrations of niobium pentaethoxide promotes the formation of adducts of interest but in small amounts, not allowing their isolation (Table 1, entries 2 and 3).

Table 1: Optimization of MCR between aniline (**5a**), benzaldehyde (**6**) and 2-cyclohexenone (**4**).

Entry	Aniline	Nb(OEt) ₅ (equiv.)	Time (days)	Yields (%)
1	5a	0.0	7	NR*
2	5a	0.25	7	Trace
3	5a	0.5	7	Trace
4	5a	1.0	5	77
5	5a	1.0	4	80
6	5a	1.0	3	65

* It was only observed the formation of intermediate (Schiff base)

After optimization of the reaction conditions, other anilines derivatives (**5b–h**) were examined in the presence of Nb(OEt)₅. The Isoquinuclidine derivatives were obtained by multicomponent aza-Diels-Alder reactions between aniline derivatives (**5a–h**) (1.0 mmol), benzaldehyde (**6**) (1.0 mmol) and 2-cyclohexenone (**4**) (1.0 mmol) in the presence of Nb(OEt)₅ (1.0 mmol), at room temperature, using CH₃CN (3.0 mL), as solvent and after four days. (Scheme 2) The obtained products were purified by column chromatography on silica gel. The results of the performed reactions are described in table 2



Scheme 2: Synthesis of isoquinuclidine derivatives in the presence of Nb(OEt)₅.

Table 2: Synthesis of isoquinuclidine derivatives promoted by Nb(OEt)₅.

Entry	Aniline	R	Yields ^a (%)	Ratio ^b 7:8
1	5a	H	80	60:40
2	5b	Br	86	50:50
3	5c	F	94	51:49
4	5d	Cl	78	52:48
5	5e	I	86	50:50
6	5f	OMe	74	57:43
7	5g	Me	93	61:39
8	5h	Et	95	59:41

^a Isolated yield

^b The products ratios were determined by ¹H NMR analysis of the crude product

Analyzing the results shown in table 2, it is possible to conclude that the Nb(OEt)₅ is a good promoter for the multicomponent reaction between aniline derivatives, benzaldehyde and 2-cyclohexenone, leading to isoquinuclidine derivatives in high yields, under mild reaction conditions (room temperature) in the presence of acetonitrile. The products were obtained in moderate ratios of *endo* **7** and *exo* **8** diastereoisomers.

All products were isolated and characterized by spectroscopic and spectrometric methods (¹H NMR, ¹³C NMR, IR and mass spectra). The relative stereochemistry of *endo* and *exo* adducts was determined by enhance nuclear Overhauser effect between the bridge methylene hydrogens (H-7) and hydrogen H-3, whose signal in ¹H-NMR is easily identifiable (Figure 2 and Table 3).

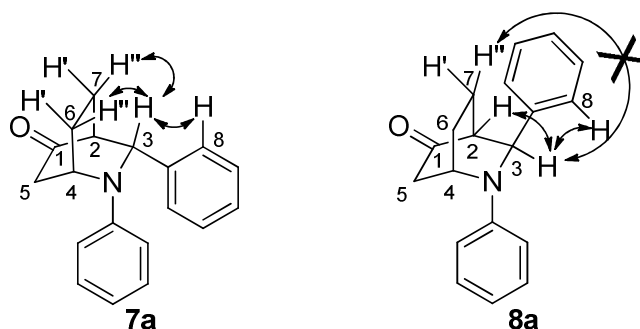


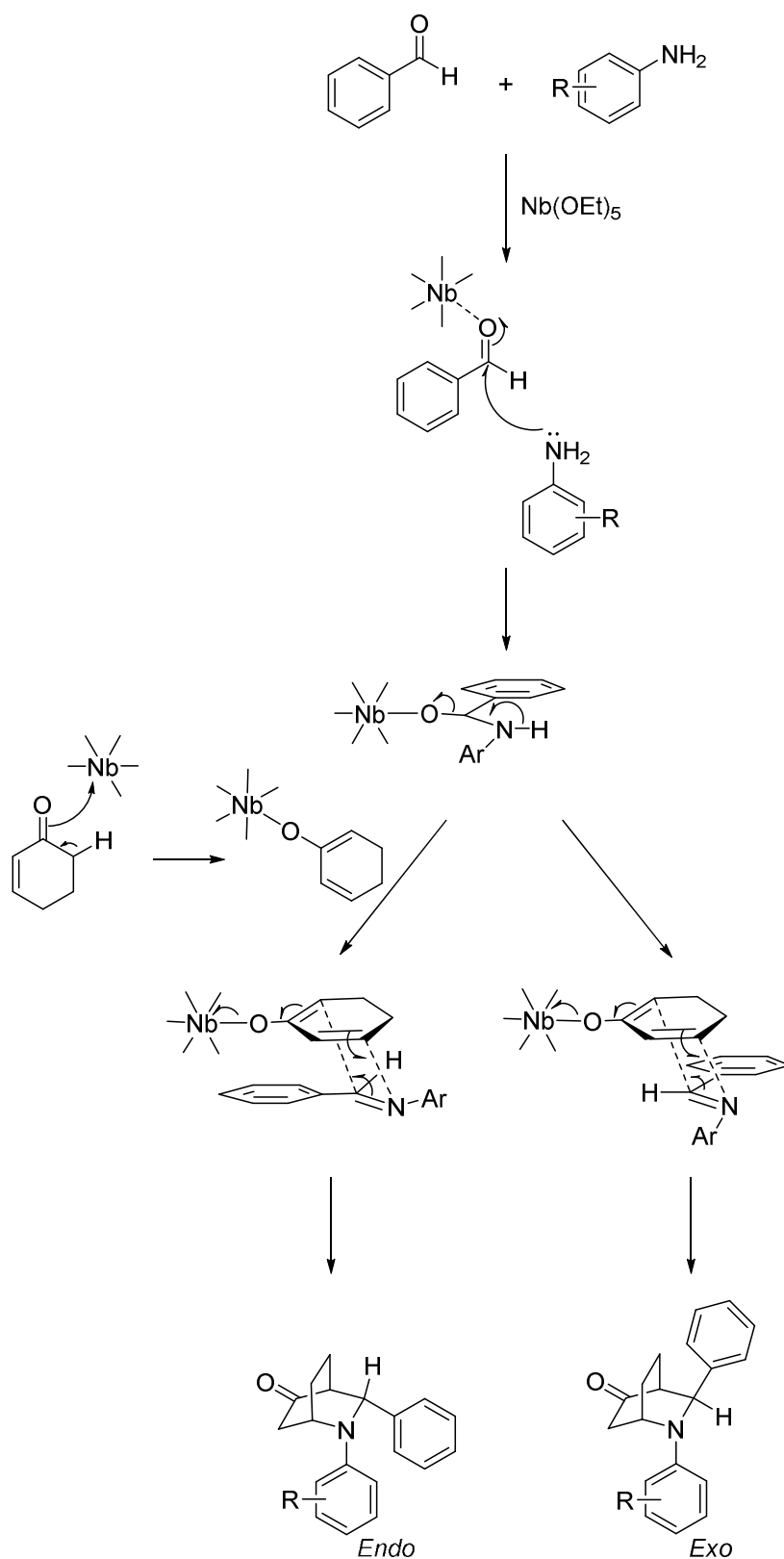
Figure 2: Observed NOE interactions in compound **7a** and **8a**.

Table 3: Observed NOE interactions in NOEDiff^d ¹H NMR experiments^a

Compound	Irradiated signal	Observed (%)
7a	H-3	H-7''(3%); H-6''(1%); H-2(7%); H-8(6%)
	H-4	H-8(8%); H-5'(3%); H-5''(2%); H-6'(3%); H-6''(2%)
8a	H-3	H-2(5%); H-8(5%)
	H-4	H-8(9%); H-5'(3%); H-5''(3%); H-6'(2%); H-6''(2%)

^a in CDCl₃ solution

The multicomponent reaction proceeds initially by the formation in situ of Schiff base, resulting from the condensation reaction between the aniline derivative and benzaldehyde, the Nb(OEt)₅ complex with the oxygen of benzaldehyde due to niobium atom be highly oxophilic^{lvii-lix}. The formation of *endo* and *exo* adducts of isoquinuclidine derivatives occurs through the reaction of aza-Diels-Alder between Schiff base (dienophile) and the enolate of 2-cyclohexenone (diene). The enolate is formed due to a strong coordination of niobium pentaethoxide with enone. (Scheme 3)



Scheme 3: Proposed reaction mechanism of MCR for the synthesis of isoquinuclidine derivatives with Nb(OEt)₅.

In the table 4, is presented a brief comparison between the data obtained with the reported in the literature^{xiii-xxiii}.

Table 4: Comparison of the results obtained.

Aniline	Lewis acid	Catalyst ratio (%)	Solvent	Time (hours)	Products ratio(%) <i>Endo(7):Exo(8)</i>	Yield (%)
5 a	Nb(OEt)₅	100	CH₃CN	96	60 / 40	80
	BiCl ₃	20	MeCN	14	69 / 31	72
	InCl ₃	20	CH ₃ CN	24	69 / 31	65
5 b	Nb(OEt)₅	100	CH₃CN	96	50 / 50	86
	TPP	40	CH ₃ CN	24	62 / 38	70
	α -Zr	20	H ₂ O	24	79 / 21	91
5 c	Nb(OEt)₅	100	CH₃CN	96	51 / 49	94
	α -Zr	20	H ₂ O	24	76 / 24	89
5 d	Nb(OEt)₅	100	CH₃CN	96	52 / 48	78
	TPP	40	CH ₃ CN	24	58 / 42	64
	α -Zr	20	H ₂ O	24	80 / 20	87
5 f	Nb(OEt)₅	100	CH₃CN	96	57 / 43	74
	InCl ₃	20	CH ₃ CN	24	68 / 32	60
	TPP	40	CH ₃ CN	24	59 / 41	55
5 g	Nb(OEt)₅	100	CH₃CN	96	61 / 39	93
	InCl ₃	20	CH ₃ CN	24	73 / 27	62
	TPP	40	CH ₃ CN	24	64 / 36	57
	α -Zr	20	H ₂ O	27	85 / 15	83

Analyzing the table 4, we can conclude that the Nb(OEt)₅ gives a better yield if compared to the majority of others catalyst, however, the reaction time were longer than the others results founded in the literature.

In conclusion, a concise multicomponent aza-Diels-Alder reaction catalyzed by niobium pentaethoxide was described for the synthesis of isoquinuclidine derivatives. The method reported here is simple and efficient, affording the expected products in high yields, under mild reaction conditions, and in good reaction times.

EXPERIMENTAL

All reactions were performed under an atmosphere of N₂. Acetonitrile was distilled from calcium hydride. All commercially available reagents were used without further purification. Thin-layer chromatography was performed on 0.2 mm Merck 60F254 silica gel aluminum sheets and the spots were visualized by treatment with vaniline/methanol/water/sulfuric acid mixture. ACROS 80-230 silica gel 60 was employed for column chromatography. A Perkin-Elmer RX-FTIR System was used to record IR spectra (neat or film). NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE DRX 400 spectrometer (5 mm dual probe) operating at 400.13 MHz (¹H) or 100.61 MHz (¹³C). The ¹H-NMR spectra were acquired with a spectral width of 8.3 kHz and 32 k data points and 16 or 32 scans. For ¹³C-NMR spectra a spectral width of 23.98 kHz was used with 32 k data points and 3072 or 4096 scans. Measurements were carried out in CDCl₃, using tetramethylsilane as internal reference for ¹H and CDCl₃ as an internal reference for ¹³C. MS analyses were recorded on a GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu) and ESI-HRMS analyses were recorded a microTOF (Bruker).

General Procedure for the Multicomponent aza-Diels-Alder reaction between aniline derivatives, benzaldehyde and 2-cyclohexenone with Nb(OEt)₅:

A solution of benzaldehyde (**6**) (1.0 mmol), 2-cyclohexenone (**4**) (1.0 mmol) and the respective aniline (**5a-h**) (1.0 mmol) in anhyd CH₃CN (3.0 mL) was added to a solution of niobium pentaethoxide (1.0 mmol) in anhyd CH₃CN (2.0 mL), at room temperature under nitrogen atmosphere. After completion of the addition, stirring was continued at the same temperature for 4 days. The reaction mixture was quenched by the addition of H₂O (3.0 mL). The mixture was extracted with EtOAc (10.0 mL). The organic layer was separated and washed with sat. NaHCO₃ solution (3 × 10.0 mL), brine (2 × 10.0 mL), and then dried over MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the products were purified by column chromatography through silica gel using in most cases a mixture of hexane and EtOAc (9:1 respectively) as eluent.

3-Endo-phenyl-2-phenyl-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (7a). Yield 0.1330 g (48%). White solid. Mp 158 – 161 °C. ¹H NMR spectrum, δ, ppm (*J*, Hz): 7.29 – 7.12 (m, 7H); 6.71 (t, 1H, *J*=7.3); 6.64 (d, 2H, *J*= 8.1); 4.63 (d, 1H, *J*=2.8); 4.53 (m, 1H); 2.79 – 2.70 (m, 2H); 2.44 (dd, 1H, *J*₁=19.0 e *J*₂=2.5); 2.26 (m, 1H); 2.16 – 2.00 (m, 2H); 1.71 (m, 1H). ¹³C NMR spectrum, δ, ppm: 211.8 (C=O); 148.1 (C); 141.7 (C); 129.3 (2CH); 129.0 (2CH); 127.6 (CH); 125.6 (2CH); 117.7 (CH); 113.3 (2CH); 65.9 (CH); 52.2 (CH); 48.5 (CH); 45.9 (CH₂); 22.7 (CH₂); 22.6 (CH₂). IR ν_{max}: 1723; 1595; 1501; 748; 693 cm⁻¹. MS: *m/z* = 277 (M)⁺; 248; 234; 180; 158; 131; 104; 77.

3-Exo-phenyl-2-phenyl-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (8a). Yield 0.0887 g (32%). Yellow solid. Mp 138 – 141 °C. ¹H NMR spectrum, δ, ppm (*J*, Hz): 7.43 – 7.28 (m, 7H); 6.73 (t, 1H, *J*= 7.3); 6.61 (d, 2H, *J*=8.1); 4.78 (d, 1H, *J*=2.8); 4.57 (m, 1H); 2.77 (dt, 1H, *J*₁=18.7 e *J*=3.3); 2.72 (dd, 1H, *J*₁=5.8 and *J*₂=2.8); 2.43 (dd, 1H, *J*₁=18.7 and *J*₂=1.8); 2.28 (m, 1H); 1.93 (m, 1H); 1.77 – 1.62 (m, 2H). ¹³C NMR spectrum, δ, ppm: 213.7 (C=O); 148.2 (C); 140.0 (C); 129.3 (2CH); 128.8 (2CH); 127.4 (CH); 126.1 (2CH); 117.7 (CH); 113.1 (2CH); 62.4 (CH); 51.0 (CH); 48.1 (CH); 42.3 (CH₂); 26.0 (CH₂); 16.3 (CH₂). IR ν_{max}: 1718; 1593; 1494; 1221; 746; 690 cm⁻¹. MS: *m/z* = 277 (M)⁺; 248; 234; 200; 180; 158; 131; 104; 77.

3-Endo-phenyl-2(4-bromo-phenyl)-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (7b). Yield 0.1527 g (43%). White solid. Mp 119 – 121 °C. ¹H NMR spectrum, δ, ppm (*J*, Hz): 7.35 – 7.20 (m, 7H); 6.55 – 6.51 (m, 2H); 4.61 (d, 1H, *J*=2.5); 4.50 (m, 1H); 2.82 – 2.72 (m, 2H); 2.48 (dd, 1H, *J*₁=18.9 and *J*₂=2.9); 2.25 (m, 1H); 2.10 (m, 1H); 1.80 – 1.72 (m, 2H). ¹³C NMR spectrum, δ, ppm: 211.2 (C=O); 147.0 (C); 141.0 (C) 132.0 (2CH); 129.1 (2CH); 127.8 (CH); 125.5 (2CH); 115.0 (2CH); 109.8 (C); 65.9 (CH); 52.1 (CH); 48.8 (CH); 45.7 (CH₂); 22.8 (CH₂); 22.5 (CH₂). IR ν_{max}: 1727; 1588; 1490; 700; 669 cm⁻¹. MS: *m/z* = 355 (M)⁺; 357 (M+2); 328; 314; 260; 236; 131; 117; 103; 91; 77.

3-Exo-phenyl-2(4-bromo-phenyl)-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (8b). Yield 0.1527 g (43%). White solid. Mp 159 – 162 °C. ¹H NMR spectrum, δ, ppm (*J*, Hz): 7.40 – 7.30 (m, 5H); 7.23 – 7.19 (m, 2H); 6.48 – 6.45 (m, 2H); 4.71 (d, 1H, *J*= 2.3); 4.49 (m, 1H); 2.74 – 2.68 (m, 2H); 2.48 (dd, 1H, *J*₁=18.7 and *J*₂= 1.7); 2.25 (m, 1H); 1.91 (m, 1H); 1.75 – 1.68 (m, 2H). ¹³C NMR spectrum, δ, ppm: 213.2 (C=O); 147.1 (C); 139.3 (C) 132.0 (2CH); 129.0 (2CH); 127.6 (CH); 126.1 (2CH); 114.7 (2CH); 109.7 (C); 62.3 (CH); 50.9 (CH); 48.5 (CH); 42.3 (CH₂); 25.9 (CH₂); 16.2 (CH₂). IR ν_{max}: 1723; 1589; 1488; 803; 694 cm⁻¹. MS: *m/z* = 355 (M)⁺; 357 (M+2); 328; 314; 260; 236; 117; 103; 91; 76.

3-Endo-phenyl-2(4-fluoro-phenyl)-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (7c). Yield 0.1415 g (48%). White solid. Mp 136 – 137 °C. ¹H NMR spectrum, δ, ppm (*J*, Hz): 7.27 – 7.15 (m, 5H); 6.84 – 6.76 (m, 2H); 6.53 – 6.48 (m, 2H); 4.52 (d, 1H, *J*=2.5); 4.38 (m, 1H); 2.73 – 2.68 (m, 2H); 2.40 (dd, 1H, *J*₁=18.7 and *J*₂=2.5); 2.19 (m, 1H); 2.12 – 1.98 (m, 2H); 1.68 (m, 1H). ¹³C NMR spectrum, δ, ppm (*J*, Hz): 211.6 (C=O); 155.8 (C-F, d, ¹*J*_{C-F}=236.4); 144.6 (C, d, ⁴*J*_{C-F}=1.5); 141.6 (C); 129.0 (2CH); 127.7 (CH); 125.6 (2CH); 115.7 (CH, d, ²*J*_{C-F}=22.0); 114.3 (CH, d, ³*J*_{C-F}=7.3); 114.2 (CH); 66.3 (CH); 52.2 (CH); 49.3 (CH); 46.0 (CH₂); 22.6 (CH₂); 22.5 (CH₂). IR ν_{max}: 1730; 1509; 1264; 731. 702 cm⁻¹. MS: *m/z* = 295 (M)⁺; 252; 218; 198; 176; 131; 122; 103; 95; 77.

3-Exo-phenyl-2(4-fluoro-phenyl)-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (8c). Yield 0.1359 g (46%). White solid. Mp 130 – 133 °C. ¹H NMR spectrum, δ, ppm (*J*, Hz): 7.40 – 7.30 (m, 5H); 6.89 – 6.84 (m, 2H); 6.55 – 6.50 (m, 2H); 4.71 (d, 1H, *J*=2.0); 4.47 (m, 1H); 2.79 – 2.69 (m, 2H); 2.42 (dd, 1H, *J*₁=18.7 and *J*₂=1.8); 2.28 (m, 1H); 1.91 (m, 1H); 1.78 – 1.62 (m, 2H). ¹³C NMR spectrum, δ, ppm (*J*, Hz): 213.6 (C=O); 155.7 (C-F, d, ¹*J*_{C-F}=236.4); 144.7 (C, d, ⁴*J*_{C-F}=2.2); 139.9 (C); 128.9 (2CH); 127.5 (CH); 126.1 (2CH); 115.7 (CH, d, ²*J*_{C-F}=22.7); 114.0 (CH, d, ³*J*_{C-F}=7.3); 62.7 (CH); 51.0 (CH); 48.8 (CH); 42.0 (CH₂); 26.2 (CH₂); 16.2 (CH₂). IR ν_{max}: 1724; 1507; 1226; 747; 702 cm⁻¹. MS: *m/z* = 295 (M)⁺; 252; 218; 198; 176; 122; 111; 95; 77.

3-Endo-phenyl-2(4-chloro-phenyl)-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (7d). Yield 0.1262 g (41%). Colorless solid. Mp 143 – 145 °C. ¹H NMR spectrum, δ, ppm (*J*, Hz): 7.32 – 7.22 (m, 5H); 7.12 – 7.08 (m, 2H); 6.63 – 6.55 (m, 2H); 4.61 (d, 1H, *J*=2.8); 4.49 (m, 1H); 2.81 – 2.74 (m, 2H); 2.47 (dd, 1H, *J*₁=18.9 and *J*₂=2.8); 2.25 (m, 1H); 2.15 – 2.05 (m, 2H); 1.75 (m, 1H). ¹³C NMR spectrum, δ, ppm: 211.3 (C=O); 146.6 (C); 141.1 (C); 129.2 (2CH) 129.1 (2CH); 127.7 (CH); 125.5 (CH); 122.6 (C); 116.2 (CH); 114.5 (2CH); 65.9 (CH); 52.1 (CH); 48.9 (CH); 45.8 (CH₂); 22.7 (CH₂); 22.5 (CH₂). IR ν_{max}: 1729; 1494; 1264; 733; 701 cm⁻¹. MS: *m/z* = 311 (M)⁺; 313 (M+2); 282; 268; 214; 192; 131; 117; 111; 91; 77.

3-Exo-phenyl-2(4-chloro-phenyl)-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (8d). Yield 0.1164 g (33%). Colorless solid. Mp 138 – 141 °C. ¹H NMR spectrum, δ, ppm (*J*, Hz): 7.40 – 7.31 (m, 5H); 7.10 – 7.06 (m, 2H); 6.53 – 6.49 (m, 2H); 4.73 (d, 1H, *J*=2.3); 4.49 (m, 1H); 2.75 – 2.69 (m, 2H); 2.42 (dd, 1H, *J*₁=18.7 and *J*₂=1.8); 2.25 (m, 1H); 1.91 (m, 1H); 1.76 – 1.64 (m, 2H). ¹³C NMR spectrum, δ, ppm: 213.3 (C=O); 146.7 (C); 139.4 (C) 129.1 (2CH); 129.0 (2CH); 127.6 (CH); 126.1 (2CH); 122.6 (C); 114.2 (2CH); 62.4 (CH); 50.9 (CH); 48.5 (CH); 42.3 (CH₂); 25.9 (CH₂); 16.2 (CH₂). IR ν_{max}: 1725; 1494; 1264; 734; 702 cm⁻¹. MS: *m/z* = 311 (M)⁺; 313 (M+2); 268; 192; 128; 111; 97; 77.

3-Endo-phenyl-2(4-iodo-phenyl)-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (7e). Yield 0.1733 g (43%). Oily liquid. ¹H NMR spectrum, δ, ppm (*J*, Hz): 7.43 – 7.39 (m, 2H); 7.34 – 7.24 (m, 5H); 6.45 – 6.40 (m, 2H); 4.61 (d, 1H, *J*=2.8); 4.49 (m, 1H); 2.81 – 2.72 (m, 2H); 2.46 (dd, 1H, *J*₁=18.9 and *J*₂=2.8); 2.23 (m, 1H); 2.17 – 2.02 (m, 2H); 1.75 (m, 1H). ¹³C NMR spectrum, δ, ppm: 211.2 (C=O); 147.6 (C); 140.9 (C) 137.8 (2CH); 129.1 (2CH); 127.8 (CH); 125.5 (2CH); 115.6 (2CH); 79.0 (C); 65.7 (CH); 52.1 (CH); 48.8 (CH); 45.7 (CH₂); 22.8 (CH₂); 22.5 (CH₂). IR ν_{max}: 1724; 1487; 1272; 799; 703; 500 cm⁻¹. Found, *m/z*: 404.0526 [M+H]⁺. C₁₉H₁₈INO. Calculated, *m/z*: 404.0506.

3-Exo-phenyl-2(4-iodo-phenyl)-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (8e). Yield 0.1733 g (43%). Oily liquid. ^1H NMR spectrum, δ , ppm (J , Hz): 7.42 – 7.37 (m, 5H); 7.35 – 7.28 (m, 2H); 6.39 – 6.35 (m, 2H); 4.72 (d, 1H, $J=2.5$); 4.49 (m, 1H); 2.74 – 2.67 (m, 2H); 2.42 (dd, 1H, $J_1=18.7$ and $J_2=1.8$); 2.25 (m, 1H); 1.91 (m, 1H); 1.75 – 1.63 (m, 2H). ^{13}C NMR spectrum, δ , ppm: 213.1 (C=O); 147.6 (C); 139.2 (C); 138.0 (2CH); 129.0 (2CH); 127.6 (CH); 126.0 (2CH); 115.4 (2CH); 79.0 (C); 62.2 (CH); 51.0 (CH); 48.3 (CH); 42.4 (CH₂); 25.8 (CH₂); 16.2 (CH₂). IR ν_{max} : 1725; 1488; 1283; 798; 701; 497 cm^{-1} . Found, m/z : 404.0535 [$\text{M} + \text{H}$]⁺. C₁₉H₁₈INO. Calculated, m/z : 404.0506.

3-Endo-phenyl-2-(4-methoxy-phenyl)-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (7f). Yield 0.1296 g (42%). Yellow solid. Mp 103 – 105 °C. ^1H NMR spectrum, δ , ppm (J , Hz): 7.32 – 7.21 (m, 5H); 6.78 – 6.74 (m, 2H); 6.64 – 6.61 (m, 2H); 4.58 (d, 1H, $J=2.5$); 4.44 (m, 1H); 3.72 (s, 3H); 2.80 – 2.73 (m, 2H); 2.46 (dd, 1H, $J_1=18.7$ and $J_2=2.5$); 2.27 (m, 1H); 2.14 (m, 1H); 1.78 – 1.70 (m, 2H). ^{13}C NMR spectrum, δ , ppm: 212.0 (C=O); 152.1 (C); 142.5 (C); 142.2 (C); 128.9 (2CH); 127.5 (CH); 125.7 (2CH); 114.8 (2CH); 114.6 (2CH); 66.2 (CH); 55.7 (CH₃); 52.3 (CH); 49.3 (CH); 46.1 (CH₂); 22.7 (CH₂); 22.3 (CH₂). IR ν_{max} : 1727; 1510; 1264; 731; 703 cm^{-1} . MS: m/z = 307 (M)⁺; 292; 264; 230; 264; 188; 149; 131; 117; 103; 91; 77.

3-Exo-phenyl-2-(4-methoxy-phenyl)-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (8f). Yield 0.0977 g (32%). Yellow solid. Mp 117 – 119 °C. ^1H NMR spectrum, δ , ppm (J , Hz): 7.44 – 7.27 (m, 5H); 6.76 – 6.72 (m, 2H); 6.57 – 6.53 (m, 2H); 4.70 (d, 1H, $J=2.0$); 4.44 (m, 1H); 3.70 (s, 3H); 2.76 (dt, 1H, $J_1=18.7$ and $J_2=3.0$); 2.66 (m, 1H); 2.38 (dd, 1H, $J_1=18.7$ and $J_2=1.8$); 2.27 (m, 1H); 1.89 (m, 1H); 1.77 – 1.68 (m, 2H). ^{13}C NMR spectrum, δ , ppm: 214.0 (C=O); 152.0 (C); 142.7 (C); 140.4 (C); 128.8 (2CH); 127.4 (CH); 126.3 (2CH); 114.9 (2CH); 114.3 (2CH); 66.7 (CH); 55.7 (CH₃); 51.1 (CH); 48.8 (CH); 42.0 (CH₂); 26.3 (CH₂); 16.3 (CH₂). IR ν_{max} : 1729; 1508; 1267; 729; 700 cm^{-1} . MS: m/z = 307 (M)⁺; 264; 230; 211; 188; 149; 131; 117; 103; 91; 77.

3-Endo-phenyl-2(4-methyl-phenyl)-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (7g). Yield 0.1653 g (57%). Colorless solid. Mp 160 – 162 °C. ^1H NMR spectrum, δ , ppm (J , Hz): 7.31 – 7.22 (m, 5H); 6.99 (d, 2H, $J=8.3$); 6.60 – 6.56 (m, 2H); 4.62 (d, 1H, $J=2.5$); 4.51 (m, 1H); 2.80 – 2.72 (m, 2H); 2.46 (dd, 1H, $J_1=18.7$ and $J_2=2.5$); 2.28 (m, 1H); 2.22 (s, 3H); 2.13 (m, 1H); 2.04 (m, 1H); 1.74 (m, 1H). ^{13}C NMR spectrum, δ , ppm: 212.0 (C=O); 146.0 (C); 141.9 (C); 129.8 (2CH); 128.9 (2CH); 127.5 (CH); 127.0 (C); 125.6 (2CH); 113.4 (2CH); 65.9 (CH); 52.2 (CH); 48.7 (CH); 46.0 (CH₂); 22.7 (CH₂); 22.5 (CH₂); 20.2 (CH₃). IR ν_{max} : 1729; 1516; 1264; 732; 703 cm^{-1} . MS: m/z = 291 (M)⁺; 248; 214; 194; 172; 131; 118; 103; 91; 77; 65.

3-Exo-phenyl-2(4-methyl-phenyl)-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (8g). Yield 0.1057 g (36%). Colorless solid. Mp 169 – 171 °C. ^1H NMR spectrum, δ , ppm (J , Hz): 7.42 – 7.27 (m, 5H); 6.96 (d, 2H, $J=1.41$); 6.51 (d, 2H, $J=8.6$); 4.74 (d, 1H, $J=2.3$); 4.51 (m, 1H); 2.75 (dt, 1H, $J_1=18.8$ and $J_2=3.0$); 2.69 (dd, 1H, $J_1=5.6$ and $J_2=2.3$); 2.39 (dd, 1H, $J_1=18.8$ and $J_2=1.8$); 2.25 (m, 1H); 2.20 (s, 3H); 1.89 (m, 1H); 1.75 – 1.62 (m, 2H). ^{13}C NMR spectrum, δ , ppm: 213.9 (C=O); 146.0 (C); 140.2 (C); 129.9 (2CH); 128.8 (2CH); 127.4 (CH); 126.9 (C); 126.2 (2CH); 113.1 (2CH); 62.4 (CH); 51.0 (CH); 48.3 (CH); 42.1 (CH₂); 26.1 (CH₂); 20.2 (CH₂); 16.4 (CH₃). IR ν_{max} : 1724; 1517; 1264; 732; 703 cm^{-1} . MS: m/z = 291 (M)⁺; 248; 214; 194; 172; 118; 91; 77; 65.

3-Endo-phenyl-2(4-ethyl-phenyl)-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (7h). Yield 0.1711 (56%) Oily liquid. ^1H NMR spectrum, δ , ppm (J , Hz): 7.32 – 7.22 (m, 5H); 7.01 (d, 2H, $J=8.8$); 6.62

– 6,59 (m, 2H); 4.63 (d, 1H, $J=2.8$); 4,12 (m, 1H); 2.78 – 2.72 (m, 2H); 2.53 (q, 2H, $J_1=15.2$ and $J_2=7.6$); 2.47 (dd, 1H, $J_1=18.9$ and $J_2=2.8$); 2,28 (m, 1H); 2.13 (m, 1H); 1.73 (m, 1H); 1.26 (t, 1H, $J=7.1$); 1.17 (t, 3H, $J=7.6$). ^{13}C NMR spectrum, δ , ppm: 212.0 (C=O); 146.1 (C); 142.0 (C); 133.5 (C); 128.9 (2CH); 128.6 (2CH); 127.5 (CH); 125.6 (2CH); 113.4 (2CH); 66.0 (CH); 52.3 (CH); 48.6 (CH); 46.0 (CH₂); 27.7 (CH₂); 22.7 (CH₂); 22.6 (CH₂); 15.7 (CH₃). IR ν_{max} : 1728; 1514; 1265; 731; 701 cm^{-1} . Found, m/z : 306.1860 [M + H]⁺. C₂₁H₂₃NO. Calculated, m/z : 306.1852.

3-Exo-phenyl-2(4-ethyl-phenyl)-2-azabicyclo[2.2.2]octan-5-one (8h). Yield 0.1188 g (39%). Oily liquid. ^1H NMR spectrum, δ , ppm (J , Hz): 7.42 – 7.25 (m, 5H); 6.99 (d, 2H, $J=8.8$ Hz); 6.54 (m, 2H); 4.74 (d, 1H, $J=2.3$); 4.52 (m, 1H); 2.76 (dt, 1H, $J_1=18.7$ and $J_2=3.0$); 2.68 (dd, 1H, $J_1=5.8$ and $J_2=2.8$); 2.50 (q, 2H, $J_1=15.2$ and $J_2=7.6$); 2.39 (dd, 1H, $J_1=18.7$ and $J_2=1.8$); 2.25 (m, 1H); 1.89 (m, 1H); 1.72 (m, 1H); 1.64 – 1.56 (m, 2H); 1.15 (t, 3H, $J=7.6$). ^{13}C NMR spectrum, δ , ppm: 213.9 (C=O); 146.2 (C); 140.3 (C); 133.5 (C); 128.8 (2CH); 128.6 (2CH); 127.4 (CH); 126.2 (2CH); 113.1 (2CH); 62.5 (CH); 51.0 (CH); 48.2 (CH); 42.2 (CH₂); 27.7 (CH₂); 26.1 (CH₂); 16.4 (CH₂); 15.7 (CH₃). IR ν_{max} : 1728; 1514; 1265; 731; 702 cm^{-1} . Found, m/z : 306.1758 [M + H]⁺. C₂₁H₂₃NO. Calculated, m/z : 306.1852.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) for their financial support. We would also like special Thanks to A. E. M. Crotti, L. A. B. de Moraes and H. J. Dias to University of São Paulo in Ribeirão Preto by analyses of MS and B. M. de Souza and M. S. Palma to São Paulo State University in Rio Claro by analyses of HRMS.

REFERENCES

- i. M. O. F. Khan, M. S. Levi, C. R. Clark, S. Y. Ablordeppey, S.-J. Law, N. H. Wilson, R. F. Borne, *Stud. Nat. Prod. Chem.* 34, 753(2008).
- ii. M. O. Khan, M. S. Levi, B. L. Tekwani, N. H. Wilson, R. F. Borne, *Bioorg. Med. Chem.* 15, 3919 (2007).
- iii. G. B. Robertson, U. Tooptakong, J. A. Lambertson, Y. A. Geewananda, P. Gunawardana, I. R. C. Bick, *Tetrahedron Lett.* 25, 2695 (1984).
- iv. J. R. Crouse, A. R. Pinder, *J. Nat. Prod.* 52, 1227 (1989).
- v. A. P. Kozikowski, R. Schmiesing, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 106 (1979).
- vi. W. I. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3298 (1957).
- vii. D. M. Hodgson, J. M. Galano, *Org. Lett.* 7, 2221 (2005).
- viii. G. R. Krow, C. A. Johnson, J. P. Guare, D. Kubrak, K. J. Henz, D. A. Shaw, S. W. Szczepanski, J. T. Carey, *J. Org. Chem.* 47, 5239 (1982).
- ix. A. B. Holmes, J. Thompson, A. J. G. Baxter, J. Dixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 37 (1985).
- x. G. R. Krow, S. W. Szczepanski, J. Y. Kim, N. Liu, A. Sheikh, Y. Xiao, J. Yuan, *J. Org. Chem.* 64, 1254 (1999).
- xi. A. Gagnon, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 1581 (2002).
- xii. N. Takenaka, Y. Huang, V. H. Rawal, *Tetrahedron.* 58, 8299(2002).
- xiii. L. A. Saavedra, G. A. Vallejos, N. Correa, M. G. Cabrera, W. dela Guarda, V. V. Kouznatsov, *Lett. Org. Chem.* 5, 559 (2008).
- xiv. G. Babu, P. T. Perumal, *Tetrahedron.* 54, 1627 (1998).
- xv. G. Shanthi and P. T. Perumal, *Synth. Commun.* 35, 1319 (2005).

- xvi. H. Sundén, I. Ibrahim, L. Eriksson, A. Córdova, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 4877 (2005).
- xvii. H. Yang, R. G. Carter, *J. Org. Chem.* 74, 5151 (2009).
- xviii. H. Liu, L. F. Cun, A.-Q Mi, Y.-Z. Jiang, L.-Z. Gong, *Org. Lett.* 8, 6023 (2006).
- xix. S. Takizawa, J. Kodera, Y. Yoshida, M. Sako, S. Breukers, D. Enders, H. Sasai, *Tetrahedron.* 70, 1786 (2014).
- xx. D. Lanari, F. Montanari, F. Marmottini, O. Piermatti, L. Vaccaro, *J. Catal.* 277, 80 (2011).
- xxi. U. Costantino, F. Fringuelli, M. Nocchetti, O. Piermatti, M. Orrù, F. Pizzo, *Eur. J. Org. Chem.* 1214 (2009).
- xxii. L. Huang, J.-P. Chen, C. Jin, W.-K Su, *Chin. Chem. Lett.* 24, 347 (2013).
- xxiii. D. Borkin, E. Morzhina, S. Datta, A. Rudnitskaya, A. Sood, M. Török, B. Török, *Org. Biomol. Chem.* 9, 1394 (2011).
- xxiv. J. Zhu, H. Bienaymé, *Multicomponent Reactions*, Wiley-VCH, (2005).
- xxv. H. Bienaymé, C. Hulme, G. Odon, P. Schmitt, *Chem. Eur. J.* 6, 3321 (2000).
- xxvi. N. Isambert, R. Lavilla, *Chem. Eur. J.* 14, 8444 (2008).
- xxvii. D. M. D'Souza, T. J. J. Müller, *J. Chem. Soc. Rev.* 36, 1095 (2007).
- xxviii. C. Cordier, D. Morton, S. Murrison, A. Nelson, C. O'Leary-Steele, *Nat. Prod. Rep.* 25, 719 (2008).
- xxix. C. Kalinski, H. Lemoine, J. Schmidt, C. Burdack, J. Kolb, M. Umkehrer, G. Ross, *Synthesis.* 24, 4007 (2008).
- xxx. S. L. Jain, V. V. D. N. Prasad, B. Sain, *Catal. Commun.* 9, 499 (2008).
- xxxi. S.-X. Wang, M.-X. Wang, D.-X. Wang, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 388 (2008).
- xxxii. R. Wang, B. Li, T. Huang, L. Shi, X. Lu, *Tetrahedron Lett.* 48, 2071 (2007).
- xxxiii. A. Dondoni, A. Massi, *Acc. Chem. Res.* 39, 451 (2006).
- xxxiv. U. Kusebauch, B. Beck, K. Messer, E. Herdtweck, A. Domling, *Org. Lett.* 5, 4021 (2003).
- xxxv. C. Hulme, V. Gore, *Curr. Med. Chem.* 10, 51 (2003).
- xxxvi. J. Chu, Y. L. Li, B. Xu, N. Zhang, Q. Li, *Adv. Mater. Res.* 177, 201 (2010).
- xxxvii. G. Ramírez, S. E. Rodil, H. Arzate, S. Muhl, J. J. Olaya, *Appl. Surf. Sci.* 257, 2555 (2011).
- xxxviii. C.-H. Hsu, S.-H. Yan, *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 822 (2011).
- xxxix. A. Ochsenbein, F. Chai, S. Winter, M. Traisnel, J. Breme, H. F. Hildebrand, *ActaBiomater.* 4, 1506 (2008).
- xl. D. Velten, E. Eisenbarth, N. Schanne, J. Breme, *J. Mater. Sci.* 15, 457 (2004).
- xli. M. Ozaki, Y. Obora, Y. Tada, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* 741, 109 (2013).
- xlii. Y. Yamashita, A. Gopalarathnam, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 7508 (2007).
- xliii. K. Arai, S. Lucarini, M. M. Salter, K. Ohta, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 8103 (2007).
- xliv. M. Kiriara, T. Goto, T. Noguchi, M. Suzuki, Y. Ishizuka, S. Naito, *Chem. Pharm. Bull.* 61, 460 (2013).
- xlv. V. Jurčík, K. Arai, M. M. Salter, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *Adv. Synth. Catal.* 350, 647 (2008).
- xlvi. S. Kobayashi, K. Arai, H. Shimizu, Y. Ihori, H. Ishitani, Y. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 761 (2005).
- xlvii. G. J. Piazza, T. A. Foglia, A. Nuñez, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75, 939 (1998).
- xlviii. A. A. Bartolomeu, M. L. Menezes, M. L.; L. C. da Silva-Filho, *Chem Pap.* 68, 1593

- (2014).
- xlix. W. H. Santos, M. S. Siqueira, L. C. da Silva-Filho, *Quím. Nova*, 36, 1303 (2013).
- i. L. M. Martins, B. H. S. T. da Silva, M. L. Menezes, L. C. da Silva-Filho, *Heterocycl. Lett.* 3, 307 (2013).
- li. W. H. dos Santos, L. C. da Silva-Filho, *Synthesis*, 44, 3361 (2012).
- lii. V. Lacerda Jr., D. A. dos Santos, L. C. da Silva-Filho, S. J. Greco, R. B. dos Santos, *Aldrichim. Acta*, 45, 19 (2012).
- liii. B. H. S. T. da Silva, L. M. Martins, L. C. da Silva-Filho, *Synlett*, 23, 1973 (2012).
- liv. E. C. Polo, L. C. da Silva-Filho, G. V. J. da Silva, M. G. Constantino, *Quim. Nova*, 31, 763 (2008).
- lv. L. C. da Silva-Filho, V. Lacerda Jr., M. G. Constantino, G. V. J. da Silva, P. R. Invernize, *Beilstein J. Org. Chem.* 1, 14 (2005).
- lvi. M. G. Constantino, V. Lacerda Jr., P. R. Invernize, L. C. da Silva-Filho, G. V. J. da Silva, *Synth. Commun.* 37, 3529 (2007).
- lvii. P. H. Payton, In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed.; Wiley-Interscience: New York, 15, 820 (1981).
- lviii. I. Nowak, M. Ziolk, *Chem. Rev.* 99, 3603 (1999).
- lix. J. H. Schlewitz, Niobium and Niobium Compounds. In *Encyclopedia of Chemical Technology* (2009).

Received on June 19, 2015.

NbCl₅-Promoted Synthesis of Fluorescein Dye Derivatives: Spectroscopic and Spectrometric Characterization and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells

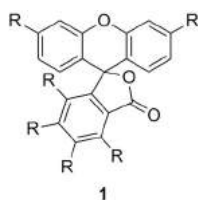
Bruno Henrique Sacoman Torquato da Silva,^[a] Bruna Andressa Bregadiolli,^[b] Carlos Frederico de Oliveira Graeff,^[b] and Luiz Carlos da Silva-Filho^{*[a]}

Fluorescein has several applications owing to its properties, such as high molar absorptivity, high fluorescence quantum yield, high photostability, and wavelengths of absorption and emission in the visible region. The syntheses of fluorescein derivatives between phenol and anhydride derivatives by using

NbCl₅ as a Lewis acid is described. The products have high yields and short reaction times are observed. The study of the UV/Vis and fluorescence spectra of these derivatives and their application in dye-sensitized solar cells is also described.

Introduction

Fluorescein derivatives (1) have attracted interest in the scientific community owing to their excellent photoluminescent properties.^[1] These compounds have unique properties, such as high molar absorptivity, high fluorescence quantum yield, high photostability, and wavelengths of absorption and emission in the visible region ($\lambda = 400\text{--}700\text{ nm}$).^[1–4] Furthermore, fluorescein derivatives show a relationship with pH: higher luminescence results at alkaline pH.^[1–4]



These fluorescein derivatives can be synthesized by Friedel–Crafts reaction between phenolic derivatives and phthalic anhydride derivatives in the presence of a promoting agent, such as MeSO₃H, ZnCl₂, H₃PO₄, Fe(HSO₄)₃, or plant extract.^[5–10] The Friedel–Crafts reaction is one of the most efficient methods to form carbon–carbon

bonds in aromatic rings^[11–13] and usually is performed in the presence of a Lewis acid. The main Lewis acids used in this reaction are AlCl₃, BF₃, OEt₂, Sml₂, and FeCl₃.^[14–18] Some of these Lewis acids are not easily available or are expensive. In addition, they require longer reaction times and result in products with poor yields. Therefore, developing simple and efficient re-

agents for this reaction type has become increasingly important.

NbCl₅ is highly electrophilic, which means there is the possibility of it acting as a Lewis acid; has a low cost; and has been used by our group and other researchers as an effective catalyst in synthetic methodologies in a variety of reactions, with excellent results.^[19]

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) or Grätzel cells are photoelectrochemical devices that convert solar energy into electrical energy through redox reactions.^[20–22] DSSCs are usually constituted by a photoelectrode, a counter electrode, an electrolyte, and a dye.^[20–22] The dye has fundamental importance in DSSCs because it is responsible for photon absorption and electron transfer to inorganic nanoparticles and finally the electrode. Therefore, a good dye results in greater light energy conversion efficiency into electrical energy.^[20–22] Despite the large number of dyes already proposed, the most common sensitizers are ruthenium complexes.^[23] However, the efficiency of devices with these sensitizers has remained stagnant in recent years.^[23] Metal-free dyes have emerged as an alternative to metallic complexes dyes,^[24–28] achieving, in some devices, efficiencies up to 13%.^[29] Fluorescein derivatives have already been used as sensitizers, exhibiting good power conversion efficiency and promising applications as sensitizers in DSSCs owing to excellent performance in terms of fluorescence excitation.^[30] Also, Kanmani et al. produced DSSCs with improved open-circuit voltage (V_{OC}) attributed this to the use of Eosin yellowish dye, which led to enhanced solar cell performance.^[31]

Herein, we describe a new synthesis of fluorescein derivatives by using NbCl₅ as a Lewis acid, as well as its characterization and application in DSSCs.

[a] B. H. S. T. da Silva, Prof. L. C. da Silva-Filho
Laboratory of Organic Synthesis and Processes (LSOP)
POSMAF-São Paulo State University (UNESP)
Avenue Luiz Edmundo C. Coube 14-01, 17033-360 Bauru (Brazil)
E-mail: lcsilva@fc.unesp.br

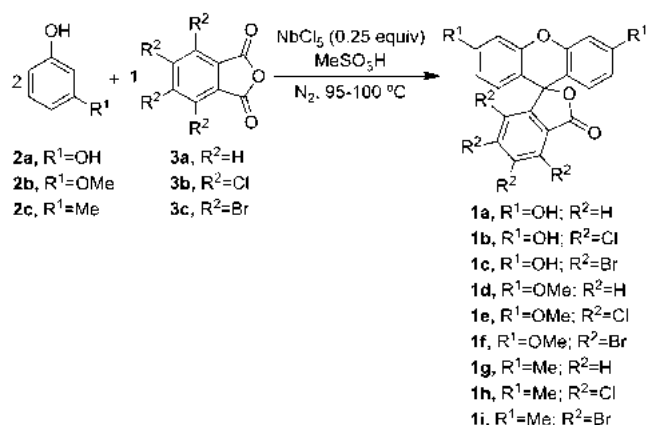
[b] Dr. B. A. Bregadiolli, Prof. C. F. d. O. Graeff
Physics Department
São Paulo State University (UNESP)
Avenue Luiz Edmundo C. Coube 14-01, 17033-360 Bauru (Brazil)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <http://dx.doi.org/10.1002/cplu.201600530>.

Results and Discussion

Synthesis of fluorescein derivatives

Initially, we optimized the synthesis of fluorescein derivatives through the reaction between resorcinol (**2a**) and phthalic anhydride (**3a**), with different concentrations of NbCl₅, different solvents, and under heating at 90–100 °C (Scheme 1). Based on preliminary tests, we fixed the concentration of NbCl₅ at 0.25 equivalents and used MeSO₃H as a solvent because, under these conditions, the reaction proceeded in high yields with short reaction times (Table 1, entry 7). Reaction tests were performed at room temperature; however, no fluorescein was observed to form.



Scheme 1. Synthesis of fluorescein derivatives in the presence of NbCl₅.

Entry	NbCl ₅ [equiv]	Solvent	t [min]	Yield [%] ^[a]
1	0.10	CH ₂ Cl ₂	300	trace
2	0.10	CH ₃ CN	300	trace
3	0.10	MeSO ₃ H	80	57
4	0.10	MeSO ₃ H	300	56
5	0.25	CH ₂ Cl ₂	300	trace
6	0.25	CH ₃ CN	300	trace
7	0.25	MeSO ₃ H	50	85
8	0.25	MeSO ₃ H	300	79
9	0.50	CH ₂ Cl ₂	300	trace
10	0.50	CH ₃ CN	300	trace
11	0.50	MeSO ₃ H	40	60
12	0.50	MeSO ₃ H	300	63

[a] Yield of product isolated.

After optimization of the reaction conditions, the fluorescein derivatives (**1a–i**) were obtained by Friedel–Crafts reaction between phenol derivatives (**2a–c**; 2.0 mmol) and phthalic anhydride derivatives (**3a–c**; 1.0 mmol), with NbCl₅ as a Lewis acid (25 mol%), upon heating, in an inert atmosphere of N₂ and MeSO₃H (Scheme 1). The products were purified by column chromatography or recrystallized in acetone/H₂O, depending

Entry	Phenol	R ¹	Anhydride	R ²	t [min]	Yield [%] ^[a]
1	2a	OH	3a	H	50	85
2			3b	Cl	90	76
3			3c	Br	90	84
4	2b	OMe	3a	H	60	89
5			3b	Cl	90	79
6			3c	Br	100	90
7	2c	Me	3a	H	180	76
8			3b	Cl	200	54
9			3c	Br	200	55

[a] Yield of product isolated.

on the derivatives. The results obtained are summarized in Table 2.

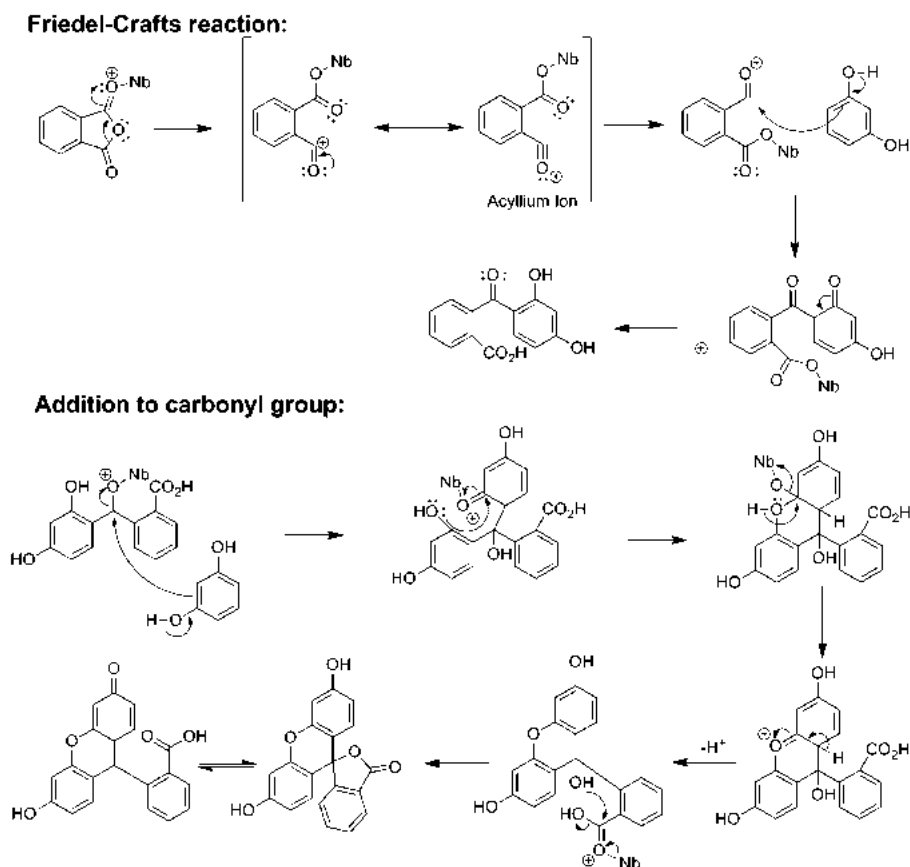
Analyzing the results shown in Table 2, we can conclude that NbCl₅ is a good Lewis acid for the Friedel–Crafts reaction between derivatives of phenol and phthalic anhydride, leading to fluorescein derivatives in high yields (54–90%) and short reaction times (50–200 min). In comparison, for similar compounds, synthesis is only possible in the presence of MeSO₃H and the products of interest are obtained after 40 h with yields below 80%.^[11]

Mechanistically, this reaction occurs through a Friedel–Crafts reaction followed by addition on the carbonyl carbon. In the Friedel–Crafts reaction, the acylium ion is formed through the action of NbCl₅, which then reacts with the phthalic anhydride molecule, forming the monoacylated adduct. In the second part of this reaction, the adduct formed in the first step reacts with a second phthalic anhydride molecule, followed by proton transfer with water loss and lactonization, leading to the formation of the fluorescein derivative (Scheme 2).

Entry	T [°C]	Solvent/catalyst	t [min]	Yield [%]
1	95–100	MeSO ₃ H/NbCl ₅	50	85
2	125	–	60	12 ^[9]
3	80–85	MeSO ₃ H	2880	93 ^[10]
4	MW	H ₃ PO ₄	0.5	97 ^[6]
5	125	Fe(HSO ₄) ₃	30	75 ^[9]
6	MW	ZnCl ₂	10	90 ^[7]

MW = microwave.

In Table 3, the results obtained herein are compared with other studies described in the literature,^[5–10] and it is possible to note that independently of the Lewis acid used, the presence of high temperatures or microwave (MW) conditions are necessary to obtain good yields on synthesis. NbCl₅ when compared with other Lewis acids is efficient and presents similar results, with good reaction times and competitive yields.^[5–10]



Scheme 2. Proposed reaction mechanism for the synthesis of fluorescein derivatives.

The combination of MeSO_3H and NbCl_5 dramatically reduces the reaction time with good yields (Table 3, entries 1 and 3).

Absorption, emission, and properties of the fluorescein derivatives

The properties of fluorescein derivatives are dependent on pH,^[2,3,32–34] that is, the fluorescein derivatives may assume cationic, neutral, or anionic forms. The structures that fluorescein (**2a**) may assume are shown in Scheme 3 at various pH values.^[2,3,32–34]

Among all possible fluorescein forms, the dianionic form (which occurs at $\text{pH} > 8$) is the most interesting because it has the highest absorption (λ_{abs}) and emission (λ_{em}) maxima, as well as the greatest quantum yields, because this form is completely conjugated.^[32–34]

The UV/Vis and fluorescence spectra were recorded by using a $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ solution of fluorescein derivatives in NaOH (0.1 M) to ensure that the fluorescein derivatives were in their dianionic form. The quantum yield was calculated by using a commercial standard, as described in the literature.^[35–38] It was not possible to perform UV/Vis and fluorescence measurements of compounds **1g**, **1h**, and **1i** because these derivatives were not soluble in a 0.1 M solution of NaOH. This probably occurs because the methylated derivatives possess a restricted structure, and therefore, do not present the various forms of

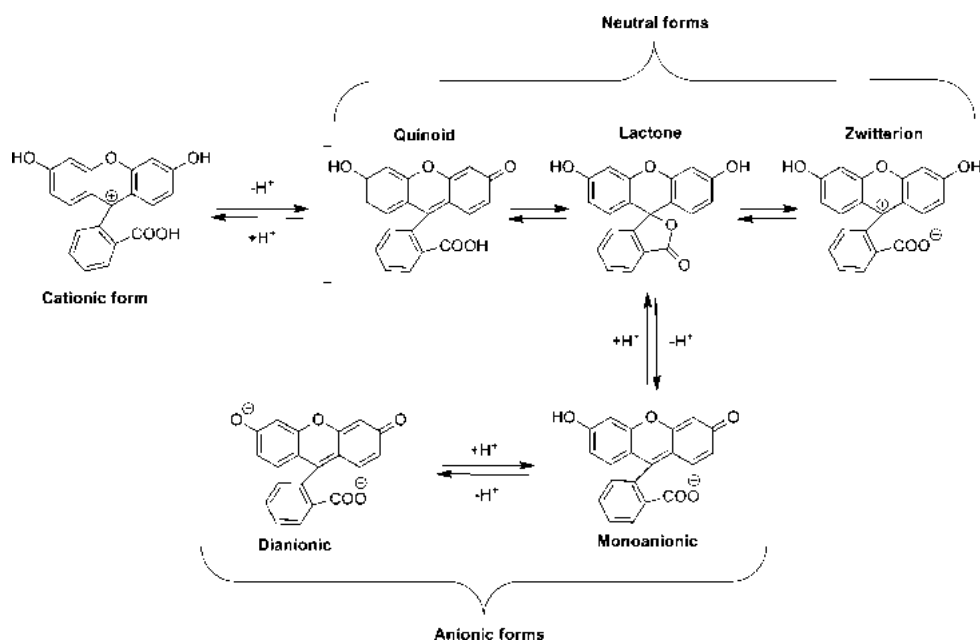
fluorescein shown in Scheme 3. The absorption and emission spectra and results obtained for derivatives **1a–f** are described in Figure 1 and Table 4.

The absorption maxima (λ_{abs}) of the fluorescein derivatives range from $\lambda = 476$ to 512 nm , whereas the fluorescence spectra (λ_{em}) of fluorescein derivatives were observed between $\lambda = 515$ and 525 nm . The highest values of the absorption and emission intensity were observed for derivative **1a**. The presence of a halogen in the structure (**1b**, **1c**, **1e**, and **1f**) promotes a bathochromic shift in the absorption and emission spectra. However, in derivative **1d**, the presence of the OMe group decreases the absorption and emission intensities and

Table 4. Properties the fluorescein derivatives synthesized.

Dye	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	$\Delta\nu$ [nm]	ϵ [$\text{L M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	$\Phi_f^{[a]}$
1a	491	515	24	1.1×10^5	0.93
1b	511	525	14	5.0×10^4	0.75
1c	512	525	13	5.7×10^4	0.72
1d	476	515	39	2.7×10^3	0.63
1e	507	525	29	7.4×10^3	0.78
1f	507	525	29	3.4×10^4	0.60

[a] The quantum yield was calculated as described in the literature,^[35–38] by using a 0.1 M solution of NaOH and commercial fluorescein as a standard ($\Phi_f = 0.93$).



Scheme 3. Fluorescein forms depending on pH (at pH < 3 the cationic form prevails, at pH 3–5 the neutral form prevails, and at pH > 5 the anionic form prevails).^[2,3,32–34]

shifts the maximum absorption to shorter wavelengths. This happens because of the presence of the OMe group in derivative **1d**, which does not allow the molecule to take the dianionic form, reducing its absorption and emission of light. The methoxylated derivatives (**1d**, **1e**, and **1f**) probably assume the zwitterionic structure (Scheme 4) and the presence of halogens in compounds **1e** and **1f** increases the absorption and emission intensities and shifts the maximum to higher wavelengths as a result of the electron-withdrawing character of the halides, which is better at stabilizing the charge in the zwitterionic form of these derivatives. The presence of halogens causes a decrease in fluorescence intensity, as an effect of the heavy atom being introduced. This is evidenced by the higher value of the fluorescence intensity of chlorinated compounds (**1b** and **1e**) compared with those that are brominated (**1c** and **1f**).

Analyzing the results in Table 4, we can also observe clear Stokes shifts ($\Delta\nu$) for these compounds, ranging from 14 to 39 nm; this indicates good stabilization of the excited state and low energy loss in nonradiative processes.^[39] The fluorescein derivatives also show good molar absorption coefficients (ϵ) and high values of fluorescence quantum yields (Φ_f); this indicates that most of the absorbed photons are emitted with little energy loss.

Figure 2 shows a comparison of the optical behavior of derivatives **1a–f** when exposed to white light and UV light at $\lambda = 365$ nm. Figure 3 provides a comparison of the absorption and emission curves of compounds **1a**, **1b**, and **1c**. These derivatives gave the best results in our studies. Based on the results obtained, we proposed to apply compounds **1a**, **1b**, and **1c** as dyes for sensitizing the TiO₂ photoanode mesoporous films in DSSCs.

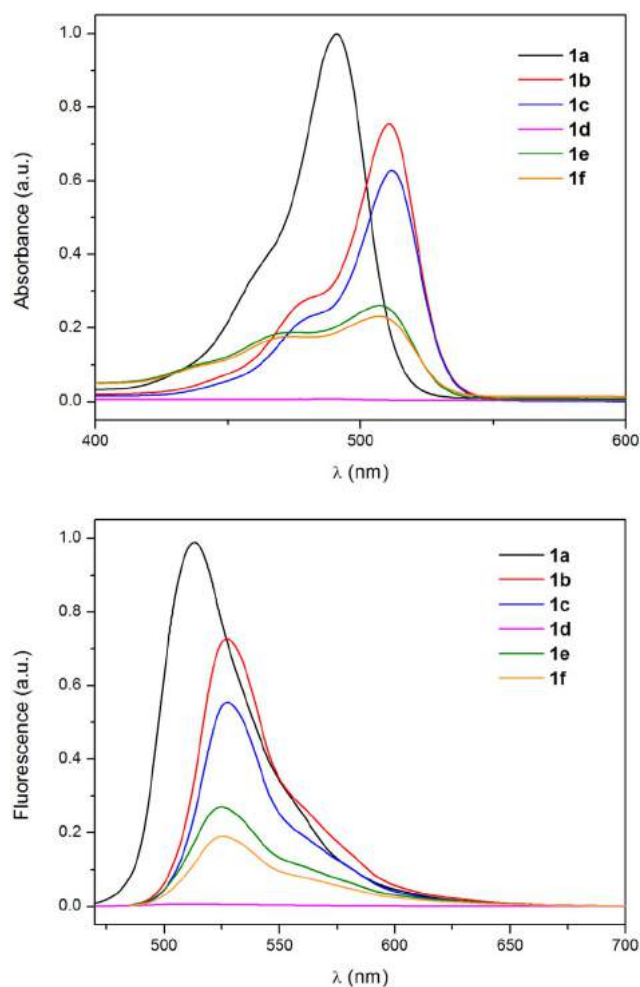
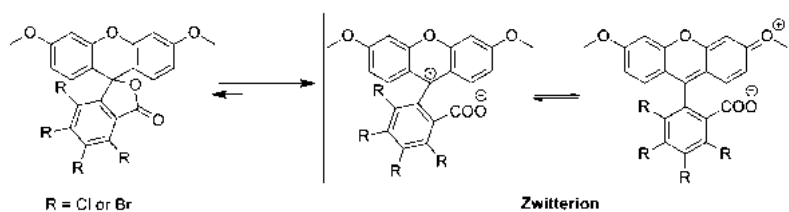


Figure 1. Absorption (above) and emission spectra (below) of fluorescein derivatives in NaOH. The spectra were normalized according with the relative ratio of intensity with respect to compound **1a**.



Scheme 4. Likely structure of the methoxylated derivatives of fluorescein.

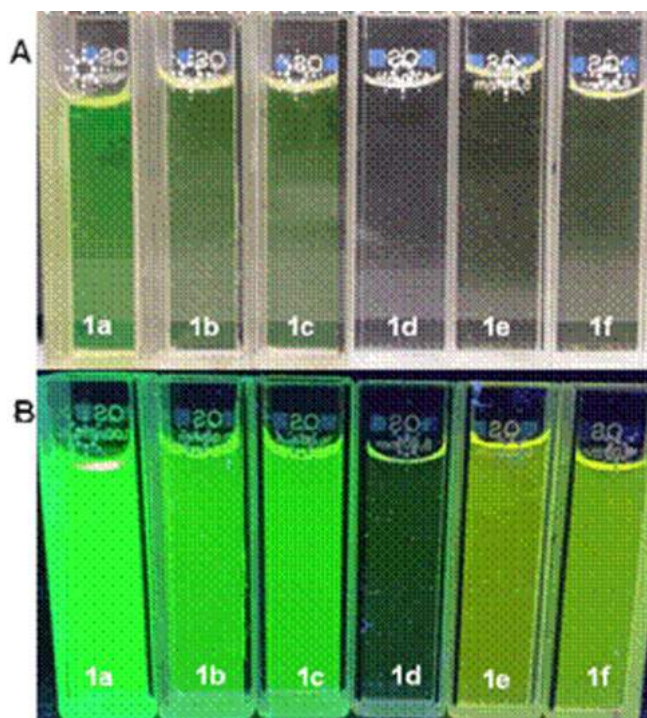


Figure 2. Photographs of derivatives 1 a–f upon irradiation by A) white light and B) UV light at $\lambda = 365$ nm.

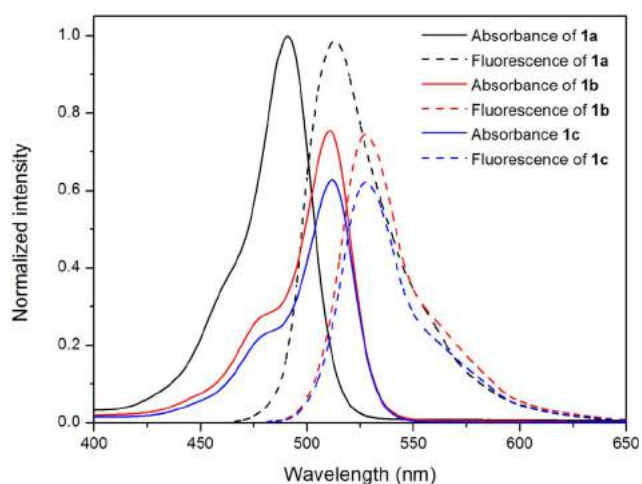


Figure 3. Absorption and emission of compounds 1 a, 1 b, and 1 c. The spectra were normalized according with the relative ratio on intensity with respect to compound 1 a.

Preparation and performance of DSSCs with fluorescein derivatives

In the fluorescein-sensitized solar cell system, the photoelectron is generated in the fluorescein derivatives and injected from the singlet excited state of the dye to the TiO_2 conduction band by the anchoring group.^[40] The carboxylic acid was determined as an anchoring group by IR analysis. The presence of halogen atoms stabilizes the structure of the dye in the quinoid form. The resulting radical cation produced in this photo-induced injection is reduced by the electrolyte (I_3^-/I^-) and at the counter electrode the electron reduces the oxidized electrolyte, I_3^- , leading to photocurrent generation.

Herein, two different solvents, ethanol and acetonitrile, were chosen to observe the influence of the solvent in dye adsorption and efficiency of the cell. To calculate the dye loading, dyes were desorbed with 0.1 M NaOH. Figure 4 shows the J - V characteristics of devices made with solutions of compounds 1 a, 1 b, and 1 c in ethanol. The open-circuit voltages, current density, fill factor (FF), and efficiency are summarized in Table 5.

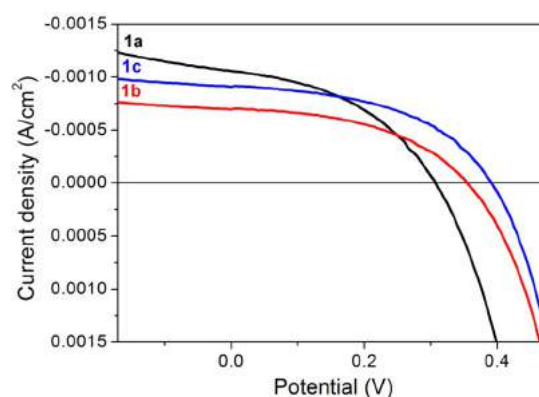


Figure 4. J - V curve for solutions of compounds 1 a, 1 b, and 1 c in ethanol.

Table 5. Dye loading and photovoltaic parameters for devices made with compounds 1 a, 1 b, and 1 c in ethanol.

Dye	Dye loading [nmol cm ⁻²]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF	η [%]
1a	119	0.29 ± 0.04	1.24 ± 0.01	0.38 ± 0.03	0.130 ± 0.02
1b	23	0.30 ± 0.03	1.00 ± 0.01	0.39 ± 0.03	0.114 ± 0.01
1c	18	0.39 ± 0.01	0.97 ± 0.0006	0.45 ± 0.005	0.172 ± 0.01

Figure 5 shows the J - V characteristics of devices made with solutions of compounds **1a**, **1b**, and **1c** in acetonitrile. The photovoltaic parameters are summarized in Table 6.

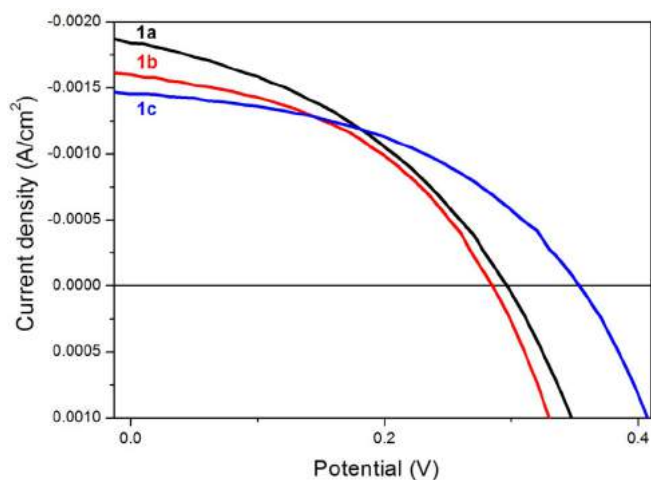


Figure 5. J - V curve for solutions of compounds **1a**, **1b**, and **1c** in MeCN.

Dye	Dye loading [nmol cm ⁻²]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF	η [%]
1a	177	0.30 ± 0.01	1.83 ± 0.01	0.39 ± 0.01	0.213 ± 0.014
1b	131	0.28 ± 0.01	1.68 ± 0.01	0.42 ± 0.005	0.201 ± 0.012
1c	39	0.33 ± 0.04	1.76 ± 0.03	0.40 ± 0.027	0.230 ± 0.009

The number of adsorbed dye molecules of **1c** is smaller than that of reference compound **1a** probably owing to the larger size of the molecule. Also, for **1b**, the dye loading in MeCN is five times higher than that the same dye in ethanol. This may be associated with the structure of the dye in each solvent because ethanol is a protic solvent, which may promote opening of the lactone ring. Usually, suppression of back electron transfer from the dye-covered film to I_3^- leads to an increase in V_{oc} .^[40] However, in our case, higher V_{oc} is probably not related to the dye loading; solutions with the highest dye loading (**1a** in both solvents and **1b** in MeCN) showed neither the greatest efficiencies nor highest V_{oc} .

The device efficiencies were higher for cells prepared with the dye in acetonitrile; the same trend is observed for V_{oc} and FF. These results could be correlated with the structural arrangement in each solvent. Also, the acidity of the anchoring group has an important effect on the amount of dye on TiO_2 . Compound **1c** resulted in devices with the highest efficiencies in both solutions; this could be associated with the band gap of the material because it is an intrinsic property of the material upon which V_{oc} is dependent.^[41] Also, the bromide ions could play an important role in anchoring the molecule more effectively, and consequently, result in better injection of elec-

trons. According to the reflectance spectrum of the adsorbed dye on the oxide (Figure S2 in the Supporting Information), it is possible to observe a broadening of the spectrum compared with the solution spectrum of the fluorescein dyes; this could be indicative of the formation of aggregates, which could exert a positive or negative effect on the DSSC efficiency, depending on the type of aggregates (J or H) formed.^[42] In our case, we can assume that the H aggregates are formed because the spectra show a lower wavelength shifted band, and are not matched in the photoactive spectrum (incident photon to current efficiency (IPCE); Figure S3 in the Supporting Information). This means that the dyes are able to absorb light at lower and higher wavelengths than that of the absorption maximum on the UV spectrum, but they did not inject electrons excited by these wavelengths of light in TiO_2 , owing to enhanced recombination or other effects that reduce the quantum yield.^[43]

Fluorescein-sensitized solar cells were previously reported by Funabiki et al. with ZnO thin films,^[1] and they obtained the best device performance with the fluorine-free fluorescein. Also, Hasobi et al. made devices from TiO_2 and a halogenated fluorescein derivative and reached efficiencies of around 0.05%.^[44] Better performances ($\eta = 1.6\%$) were observed in the study of Hattori et al.,^[40] who used ZnO– SnO_2 electrodes and a cell sensitized with a donor–acceptor dye derived from fluorescein. Furthermore, Zhang et al. obtained the best performances ($\eta = 6.54\%$) by using ZnO nanoparticles with different morphologies sensitized with xanthene dyes plus ascorbic acid.^[30]

In addition, based on the study by Wang et al.,^[45] who used Eosin Y and Br^-/Br_3^- electrolyte to achieve the best efficiencies (2.61%), in a future study we shall try to substitute the electrolyte for better photovoltaic performance.

Conclusion

$NbCl_5$ is a good Lewis acid for the Friedel–Crafts acylation reaction between phenol and anhydride derivatives for the synthesis of fluorescein derivatives. The reactions produce products with high yields and in short reaction times. The fluorescein derivatives have good optical properties, with absorption and emission bands in the visible region and high quantum yields. When applied to DSSCs, the derivatives presented efficiencies as high as 0.23%, depending on the solvent, with a standard device configuration, which makes these molecules promising dyes for use in solar cells.

Experimental Section

Materials and instrumentation

All reactions were performed under a nitrogen atmosphere. All commercially available reagents were used without further purification. TLC was performed on 0.2 mm Merck 60F254 silica gel aluminum sheets and the spots were visualized by treatment with a mixture of vanillin/methanol/water/sulfuric acid. ACROS 80–230 silica gel 60 was employed for column chromatography. A Perkin-Elmer RX-FTIR system was used to record IR spectra (powder or film).

NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE DRX 400 spectrometer (5 mm dual probe) operating at 400.13 (^1H) or 100.61 MHz (^{13}C). The ^1H NMR spectra were acquired with a spectral width of 8.3 kHz and 32 k data points and 16 or 32 scans. For ^{13}C NMR spectra, a spectral width of 23.98 kHz was used with 32 k data points and 3072 or 4096 scans. Measurements were performed in DMSO by using tetramethylsilane (TMS) as an internal reference for ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. HRMS analyses were recorded on LCMS-IT-TOF mass spectrometer (Shimadzu). The melting points of synthesized compounds were determined by differential scanning calorimetry (DSC) analyses. DSC measurements were performed by using a Mettler-Toledo model DSC 1 Stare system. The UV/Vis and fluorescence spectra were acquired with Cary 2848 (Agilent Technologies) and SpectraMax M2 (Molecular Devices), respectively.

Quantum yields were analyzed by solution absorption UV/Vis spectra to about 0.05 at $\lambda=476\text{--}511\text{ nm}$. The output was measured by using the luminescence spectrophotometer at the same wavelength and comparing it to the known commercial fluorescein standard by using Equation (1):

$$\Phi_f = \Phi_{\text{std}} \times \frac{A_{\text{std}} F}{A F_{\text{std}}} \times \frac{n^2}{n_{\text{std}}^2} \quad (1)$$

in which Φ is the fluorescence quantum yield, A is the absorption of the excitation wavelength, F is the area under the emission curve, and n is the refractive index of the solvents used. The subscript std denotes the standard. The compounds were solubilized in a 0.1 M solution of NaOH and the concentration was maintained between 1×10^{-6} and $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.^[35–38, 46]

DSSCs were fabricated by using glass coated with fluorine-doped tin oxide (FTO; Sigma–Aldrich $\approx 7 \Omega$) as a transparent conducting electrode. The substrates were cleaned by consecutive sonication in Extran (Merck), acetone, and isopropanol in an ultrasonic bath (Unique), and dried in nitrogen. The photoanode films were prepared with TiO_2 commercial transparent paste (DYERS) deposited by a screen-printing method by using a form about $20 \mu\text{m}$ thick. The films were sintered at 450°C for 30 min to eliminate organic compounds followed by immersion in the solution of dye. To find a better dye loading time, the UV/Vis absorption technique was used. The adsorption of the dye as a function of immersion time is presented in the Supporting Information. Hence, for these devices, 1 h immersion was used for the solutions in MeCN and 12 h for the solutions in ethanol. The counter electrode used was a solution of H_2PtCl_6 in ethanol deposited in FTO and sintered at 200°C for 30 min. The two electrodes were sandwiched with the electrolyte (DYERS BV12). Solar cell characterization of the devices was performed in ambient atmosphere by using a Keithley 2400 source meter unit and an Oriel xenon lamp (450 W) coupled with an AM 1.5 filter as a light source and a light intensity of 100 mW cm^{-2} was used in all measurements. Devices parameters were tested for at least three devices for each sample. Light-energy conversion efficiency, η , was calculated by using Equation (2):

$$\eta = \frac{FF I_{\text{sc}} V_{\text{oc}}}{P_{\text{in}}} \quad (2)$$

in which the FF is defined as $FF = [I_{\text{max}}/I_{\text{sc}}V_{\text{oc}}]$; V_{oc} is the open-circuit photovoltage and I_{sc} is the short-circuit photocurrent.

General procedure for the synthesis of fluorescein derivatives by Friedel–Crafts reaction between phenol derivatives and phthalic anhydride derivatives with NbCl_5

The phenolic derivatives (**2a** and **2b**; 2.0 mmol) were dissolved in a solution of NbCl_5 (25 mol%, 0.068 g) in MeSO_3H (10.0 mL) and the phthalic anhydride derivatives (**3a–c**; 1.0 mmol) were added. The reaction was performed in a nitrogen atmosphere with heating at $95\text{--}100^\circ\text{C}$ and constant stirring. The end of the reaction was monitored by TLC. The reaction was poured into iced distilled water and the precipitate was filtered under reduced pressure and washed with ice water. The products were purified by column chromatography on silica gel (in most cases, a mixture of hexane/EtOAc 1:4 was used as the eluent) or recrystallization (acetone/water), depending on the product obtained.

Fluorescein (1a): Yield: 0.2825 g, 85%; red solid; m.p. 343.9°C ; IR: $\nu_{\text{max}}=3308, 1725, 1600, 1466, 1212, 1112, 847 \text{ cm}^{-1}$; ^1H NMR (400 MHz, DMSO): $\delta=8.02$ (d, 1H, $J=7.6$ Hz), 7.82 (ddd, 1H, $J_1=J_2=7.6, J_3=1.0$ Hz), 7.74 (ddd, 1H, $J_1=J_2=7.6, J_3=1.0$ Hz), 7.29 (d, 1H, $J=7.6$ Hz), 6.78–6.75 (m, 2H), 6.59 ppm (d, 4H, $J=1.3$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO): $\delta=168.8$ (C=O), 160.0 (2C), 152.2 (2C), 135.5 (CH), 130.1 (CH), 129.2 (2CH), 126.3 (2C), 124.9 (CH), 124.3 (CH), 113.0 (2CH), 109.8 (2C), 102.2 (2CH), 79.7 ppm (C); HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$ $[M+H]^+$: 333.0763; found: 333.0305.

4,5,6,7-Tetrachlorofluorescein (1b): Yield: 0.3556 g, 76%; dark-orange solid; m.p. 309.8°C ; IR: $\nu_{\text{max}}=3367, 1745, 1610, 1450, 1172, 1120, 853, 723 \text{ cm}^{-1}$; ^1H NMR (400 MHz, DMSO): $\delta=6.94$ (d, 2H, $J=8.6$ Hz), 6.67 (d, 2H, $J=2.3$ Hz), 6.55 ppm (dd, 2H, $J_1=8.6, J_2=2.3$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO): $\delta=164.7$ (C=O), 159.9 (2C), 152.0 (2C), 148.3 (C), 138.8 (C), 134.8 (C), 130.3 (C), 128.9 (2CH), 127.1 (C), 124.1 (C), 112.6 (2CH), 106.5 (2C), 102.3 (2CH), 81.6 ppm (C); HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{Cl}_4\text{O}_5$ $[M+H]^+$: 468.9204; found: 468.8460.

4,5,6,7-Tetrabromofluorescein (1c): Yield: 0.5670 g, 84%; dark-orange solid; m.p. 272.9°C ; IR: $\nu_{\text{max}}=3322, 1762, 1610, 1448, 1341, 1199, 1112, 923 \text{ cm}^{-1}$; ^1H NMR (400 MHz, DMSO): $\delta=6.86$ (d, 2H, $J=8.6$ Hz), 6.65 (d, 2H, $J=2.3$ Hz), 6.54 ppm (dd, 2H, $J_1=8.8, J_2=2.3$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO): $\delta=165.8$ (C=O), 159.7 (2C), 152.3 (2C), 151.2 (C), 137.0 (C), 136.0 (C), 130.6 (C), 128.8 (2CH), 126.5 (C), 121.7 (C), 112.7 (2CH), 106.7 (2C), 102.2 (2CH), 82.1 ppm (C); HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{Br}_4\text{O}_5$ $[M+H]^+$: 644.7183; found: 644.6002.

3',6'-Dimethoxyfluorescein (1d): Yield: 0.3207 g, 89%; yellow solid; m.p. 181.6°C ; IR: $\nu_{\text{max}}=1764, 1615, 1438, 1250, 1172, 1128, 1110, 838 \text{ cm}^{-1}$; ^1H NMR (400 MHz, DMSO): $\delta=8.05\text{--}8.00$ (m, 1H), 7.84–7.71 (m, 2H), 7.28 (d, 1H, $J=7.6$ Hz), 6.94 (d, 2H, $J=2.5$ Hz), 6.76–6.64 (m, 4H), 3.83 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO): $\delta=168.6$ (C=O), 161.0 (2C), 152.4 (C), 151.7 (2C), 135.7 (CH), 130.2 (CH), 129.1 (2CH), 125.8 (C), 124.7 (CH), 123.9 (CH), 111.9 (2CH), 110.8 (2C), 100.7 (2CH), 82.3 (C), 55.6 ppm (2CH₃); HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_5$ $[M+H]^+$: 361.1076; found: 361.0545.

4,5,6,7-Tetrachloro-3',6'-Dimethoxyfluorescein (1e): Yield: 0.3935 g, 79%; dark-yellow solid; m.p. 274.0°C ; IR: $\nu_{\text{max}}=1760, 1440, 1382, 1220, 1174, 852 \text{ cm}^{-1}$; ^1H NMR (400 MHz, DMSO): $\delta=7.07$ (d, 2H, $J=8.8$ Hz), 6.96 (d, 2H, $J=8.6$ Hz), 6.93 (d, 2H, $J=2.5$ Hz), 3.82 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO): $\delta=163.4$ (C=O), 161.4 (C), 160.0 (C), 152.0 (2C), 148.2 (C), 138.8 (C), 134.9 (C), 130.4 (C), 128.9 (2CH), 127.1 (C), 124.1 (C), 112.8 (CH), 111.7 (CH), 108.0 (C), 106.5 (C), 102.2 (CH), 101.0 (CH), 81.3 (C), 55.6 (2CH₃); HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{O}_5$ $[M+H]^+$: 496.9517; found: 496.8683.

4,5,6,7-Tetrabromo-3',6'-Dimethoxyfluorescein (1 f): Yield: 0.6083 g, 90%; orange–yellow solid; m.p. 287.2 °C; IR: ν_{\max} = 1765, 1611, 1505, 1201, 1172, 842 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ = 7.01 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 6.92 (d, 2H, J = 2.5 Hz), 6.88 (d, 2H, J = 8.6 Hz), 3.83 ppm (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO): δ = 163.8 (C=O), 161.3 (C), 159.8 (C), 152.3 (2C), 151.0 (C), 137.0 (C), 132.5 (C), 128.8 (2CH), 126.6 (C), 123.2 (C), 121.2 (C), 112.8 (CH), 111.8 (CH), 108.2 (C), 106.6 (C), 102.1 (CH), 100.6 (CH), 81.9 (C), 55.6 ppm (2CH₃); HRMS (ESI): C₂₂H₁₃Br₄O₅ [M+H]⁺: 672.7496; found: 672.6369.

3',6'-Dimethylfluorescein (1 g): Yield: 0.2708 g, 76%; pale-yellow solid; m.p. 210.4 °C; IR: ν_{\max} = 1761, 1617, 1415, 1243, 1174, 1109, 891, 872 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (d, 1H, J = 6.6 Hz), 7.69–7.58 (m, 2H), 7.19–7.09 (m, 3H), 6.85 (d, 2H, J = 7.6 Hz), 6.70 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 2.39 ppm (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl₃): δ = 169.9 (C=O), 153.7 (2C), 151.8 (2C), 141.2 (2C), 135.0 (CH), 129.6 (2CH), 127.8 (2CH), 126.5 (C), 124.7 (2CH), 123.8 (CH), 117.3 (2CH), 116.5 (C), 82.7 (C), 21.3 ppm (2CH₃).

4,5,6,7-Tetrachloro-3',6'-Dimethylfluorescein (1 h): Yield: 0.2668 g, 54%; white solid; m.p. 248.6 °C; IR: ν_{\max} = 1775, 1617, 1564, 1500, 1411, 1381, 1233, 1171, 1121, 969, 810 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.11 (s, 2H), 6.90 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 6.75 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 2.41 ppm (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl₃): δ = 164.2 (C=O), 151.3 (2C), 149.7 (2C), 141.9 (2C), 140.3 (C), 136.1 (C), 130.8 (C), 128.5 (C), 126.7 (2CH), 125.0 (2CH), 123.0 (C), 117.5 (2CH), 112.7 (C), 81.1 (C), 21.4 ppm (2CH₃);.

4,5,6,7-Tetrabromo-3',6'-Dimethylfluorescein (1 i): Yield: 0.3695 g, 55%; white solid; m.p. 305.1 °C; IR: ν_{\max} = 1755, 1612, 1502, 1412, 1354, 1254, 1221, 1196, 1107, 930, 821 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.09 (s, 2H), 6.89 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 6.72 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 2.40 ppm (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl₃): δ = 164.4 (C=O), 152.4 (2C), 151.6 (2C), 141.9 (2C), 137.7 (C), 133.0 (C), 126.8 (2CH), 126.1 (C), 124.9 (2CH), 123.1 (C), 121.9 (C), 117.3 (2CH), 112.7 (C), 81.0 (C), 21.2 (2CH₃);.

Acknowledgements

We thank the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2011/02205-3, 2014/01337-1 and 2016/01599-1), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 302753/2015-0), Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES), and Pró-Reitoria de Pesquisa da UNESP (PROPe-UNESP) for their financial support. We thank CBMM—Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração for the NbCl₅ samples. We also specially thank B. M. Souza and M. S. Palma from the São Paulo State University in Rio Claro for their HRMS analyses and F. J. Caíres and G. Bannach from the São Paulo State University in Bauru for the DSC analyses. Prof. Humberto Dias da Silva and Nilton Azevedo Neto for the reflectance measurements and Prof. Ana Flavia Nogueira and Paulo Marchezi for the IPCE measurements.

Keywords: dyes/pigments • energy conversion • multicomponent reactions • niobium • sensitizers

[1] K. Funabiki, N. Sugiyama, H. Iida, J.-Y. Jin, T. Yoshida, Y. Kato, H. Minoura, M. Matsui, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 257–262.

- [2] R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista, *Spectrochim. Acta Part A* **1995**, *51*, L7–L21.
- [3] M. M. Martin, L. Lindqvist, *J. Lumin.* **1975**, *10*, 381–390.
- [4] N. Klonis, W. H. Sawyer, *J. Fluoresc.* **1996**, *6*, 147–157.
- [5] G. Losfeld, V. Escande, P. Vidal de La Blache, L. L'Huillier, C. Grison, *Catal. Today* **2012**, *189*, 111–116.
- [6] S. Cihelník, I. Stibor, P. Lhoták, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 1779–1789.
- [7] F. A. Mohamed, K. Haggag, *Int. J. ChemTech Res.* **2014**, *65*, 164–169.
- [8] R. Nakahara, T. Fujimoto, M. Doi, K. Morita, T. Yamaguchi, Y. Fujita, *Chem. Pharm. Bull.* **2008**, *56*, 977–981.
- [9] H. Eshghi, N. Mirzaie, *Chem. Pap.* **2011**, *65*, 504–509.
- [10] W.-C. Sun, K. R. Gee, D. H. Klaubert, R. P. Haugland, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6469–6475.
- [11] V. Terrason, R. Marcia de Figueiredo, J. M. Campagne, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2635–2655.
- [12] G. Sartori, R. Maggi, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1077–1104.
- [13] S. Prajapati, A. P. Mishra, A. Srivastava, *Int. J. Pharmaceutical, Chem. Biol. Sci.* **2012**, 52–62.
- [14] X. Wang, Y. Wang, D.-M. Du, J. Xu, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *255*, 31–35.
- [15] M. Shi, S.-C. Cui, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *116*, 143–147.
- [16] Z. Huang, J. Zhang, N.-X. Wang, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 1788–1791.
- [17] M. Soueidan, J. Collin, R. Gil, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5467–5470.
- [18] S. T. Kadam, P. Thirupathi, S. S. Kim, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10383–10389.
- [19] V. Lacerda Jr., D. A. dos Santos, L. C. da Silva-Filho, S. J. Greco, R. B. dos Santos, *Aldrichimica Acta* **2012**, *45*, 19–27.
- [20] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382–6390.
- [21] M. Grätzel, B. O'Regan, *Nature* **1991**, *353*, 737–739.
- [22] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145–153.
- [23] M. Ye, X. Wen, M. Wang, J. Iocozzia, N. Zhang, C. Lin, Z. Lin, *Mater. Today* **2015**, *18*, 155–162.
- [24] G. Griffini, F. Bella, F. Nisic, C. Dragonetti, D. Roberto, M. Levi, R. Bongiovanni, S. Turri, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401312.
- [25] S. Galliano, F. Bella, C. Gerbaldi, M. Falco, G. Viscardi, M. Grätzel, C. Barolo, *Energy Technol.* **2016**, *4*, 1–13.
- [26] C.-P. Lee, P.-W. Chen, C.-T. Li, Y.-J. Huang, S.-R. Li, L.-Y. Chang, P.-Y. Chen, L.-Y. Lin, R. Vittal, S.-S. Sun, J.-J. Lin, K.-C. Ho, *J. Power Sources* **2016**, *325*, 209–219.
- [27] L. Han, A. Islam, H. Chen, C. Malapaka, B. Chiranjeevi, S. Zhang, X. Yang, M. Yanagida, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6057–6060.
- [28] C.-G. Wu, M.-F. Chung, H.-H. G. Tsai, C.-J. Tan, S.-C. Chen, C.-H. Chang, T.-W. Shih, *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 832–843.
- [29] D. Pugliese, A. Lamberti, F. Bella, A. Sacco, S. Bianco, E. Tresso, *Org. Electron.* **2014**, *15*, 3715–3722.
- [30] C. Zhang, Y. Xie, T. Bai, J. Hu, J. Wang, *J. Power Sources* **2015**, *297*, 16–22.
- [31] S. S. Kanmani, N. Rajamanickam, K. Ramachandran, *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *767*, 174–181.
- [32] J.-Y. Jin, H.-G. Kim, C.-H. Hong, E.-K. Suh, Y.-S. Lee, *Synth. Met.* **2007**, *157*, 138–141.
- [33] U. Anthoni, C. Christophersen, P. H. Nielsen, A. Püschl, K. Schaumburg, *Struct. Chem.* **1995**, *6*, 161–165.
- [34] H. N. Kim, K. M. K. Swamy, J. Yoon, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2340–2343.
- [35] K. P. Wall, R. Dillon, M. K. Knowles, *Biochem. Mol. Biol. Education* **2015**, *43*, 52–59.
- [36] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 3431–3439.
- [37] K. Rurack, M. Spieles, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1232–1242.
- [38] P.-S. Shaw, Z. Li, U. Arp, K. R. Lykke, *Appl. Opt.* **2007**, *46*, 5119–5128.
- [39] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer, New York, **2006**.
- [40] S. Hattori, T. Hasobe, K. Ohkubo, Y. Urano, N. Umezawa, T. Nagano, Y. Wada, S. Yanagida, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15200–15205.
- [41] X.-D. Mai, H. J. An, J. H. Song, J. Jang, S. Kim, S. Jeong, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 20799–20805.
- [42] A. Eisfeld, J. S. Briggs, *Chem. Phys.* **2006**, *324*, 376–384.

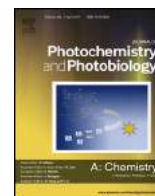
- [43] K. Sayama, S. Tsukagoshi, T. Mori, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, S. Suga, H. Arakawa, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2003**, *80*, 47–71.
- [44] T. Hasobe, S. Hattori, P. V. Kamat, Y. Urano, N. Umezawa, T. Nagano, S. Fukuzumi, *Chem. Phys.* **2005**, *319*, 243–252.
- [45] Z.-S. Wang, K. Sayama, H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22449–22455.
- [46] S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1260–1264.

Manuscript received: October 13, 2016
Accepted Article published: October 17, 2016
Final Article published: November 7, 2016



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem

Research article

New fluorescein dye derivatives and their use as an efficient photoinitiator using blue light LED



Rafael Turra Alarcon, Caroline Gaglieri, Bruno Henrique Sacoman Torquato da Silva, Luiz Carlos da Silva Filho, Gilbert Bannach*

São Paulo State University (UNESP), School of Sciences, Chemistry Department, 17033-260, Bauru, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 February 2017

Received in revised form 14 April 2017

Accepted 18 April 2017

Available online 23 April 2017

ABSTRACT

This work investigates the degree of conversion, thermal properties, and morphological features of polymers obtained using UDMA monomer and fluorescein and its derivatives dyes as photoinitiator. Photopolymerization has opened new research and material due to its synthesis ability as well as ecological and economic advantages. Fluorescein is a dye with great fluorescent properties; therefore, it could be used as initiator in photopolymerization, including its derivatives. Simultaneous Thermogravimetry–Differential Thermal Analysis and Derivative Thermogravimetric (TG/DTG–DTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Middle Infrared Spectroscopy (MIR), and Scanning Electronic Microscopy (SEM) were used to determine thermal properties, degree of conversion, and morphological characteristics of polymers obtained. The data show that the use of fluorescein and its derivatives as photoinitiators did not change the thermal stability of the polymer ($193.13 \pm 7.9^\circ\text{C}$); however, the chlorinated dyes produced a better degree of conversion (78.73% to F-2 and 69.36% to F-5) than brominated dyes (21.18% to F-3 and 1.21% to F-6), resulting in solid rigid polymers.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Photopolymers are widely used in dentistry, with applications ranging from restoration material, sealing, and cementation for dental adhesives, as well as new materials, biomaterial, paints, coatings, optical materials, and composites [1–6]. Hence, photocuring techniques of polymerization is of great interest, due to its ease of synthesis, economic and ecological benefits, fast curing, low energy demand, ability to perform at room temperature, low toxicity, and relatively inexpensive cost, when compared to common thermal methods for polymerization [1,6–8]. Polymerization is triggered by initiators, which generate reactive forms (radicals) that attack the alkene in the monomer structure. The two-component (Type II) method is the most widely used, applying dye as initiator and coinitiators such as ethyl-*p*-dimethylaminobenzoate (tertiary amine) [9,10].

Fluorescein is a common and inexpensive dye that is widely used in fluorescent materials and paints. It has a high molar absorptivity, because protolytic reactions occur in the excited state

[11–13]. Hence, this dye could be used as an initiator in photopolymerization, and some research has indicated its use in solar cells, chemical sensors to identify metallic ions, and new monomers [14–17]. This work shows new synthesis of fluorescein derivatives and their use as photoinitiators for polymerization.

To verify the extent to which polymerization occurs when using these new dyes, Middle Infrared Spectroscopy (MIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were used. Common thermo-analytic methods, such as Thermogravimetry (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA), were conducted to compare the impact of different dyes on the thermal stability and other thermal events of the polymer. Derivative Thermogravimetry (DTG) was applied to the TG curve to better observe the thermal events on the assays. Finally, Scanning Electron Microscopy (SEM) was performed to analyze the morphological aspects of the polymers.

2. Material and methods

2.1. Dyes synthesis

All dyes used in this study were synthesized following the route described by Silva et al. [14], through the reaction between

* Corresponding author.

E-mail address: gilbert@fc.unesp.br (G. Bannach).

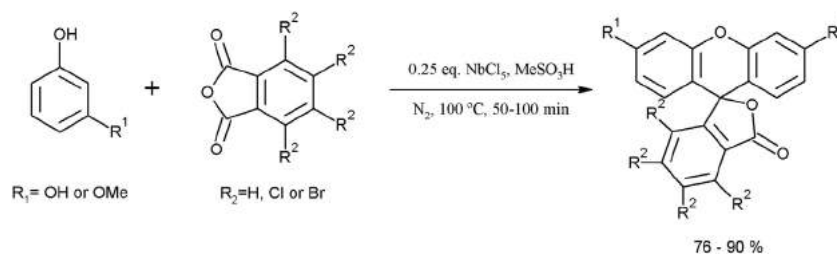


Fig. 1. Syntheses of fluorescein derivatives.

2.0 mmol of phenol derivatives with 1.0 mmol of anhydride derivatives, under heating at 100 °C, using MeSO₃H as solvent and 0.25 equivalent of NbCl₅ as catalyst (Fig. 1).

2.2. Preparation of the monomeric mixtures and photopolymerization

For the preparation of the monomeric mixtures, UDMA (Urethane Dimethacrylate) (Aldrich) was added to six individual plastic containers, each with 0.01 mol of the monomer. The photoinitiating solutions were prepared by dissolving the respective dye (Fig. 2) and Ethyl-*p*-dimethylaminobenzoate in ethanol at a concentration of 20 mmol of each reagent and added to the reaction mixture (UDMA) in the proportion of 20% (mol).

To simplify the explanation, each initiator system was named by F-system number, for example, the system containing fluorescein without modification was called F-1. The final mixtures containing monomers and initiator system were photopolymerized using the light emission equipment D-2000 (DMC Ltd., São Carlos, SP, Brazil), which uses LED to emit blue light in the 430–490 nm range, as specified by the manufacturer. The mixtures were placed in a Teflon mold of 1.5 mm in depth and 3.0 mm in diameter, and were polymerized for 470 s. After that, the cured polymers underwent thermal analysis.

2.3. Sample characterization

2.3.1. Thermogravimetry- Differential Thermal Analysis (TG-DTA), and Derivative Thermogravimetry (DTG)

Simultaneous TG-DTA curves for each polymer were obtained using the thermal analysis system from Netzsch, model STA 449 F3. Approximately 10 mg of sample were measured and placed in a 70 μL α-alumina open crucible. The parameters were set at a heating rate of 10.0 °C min⁻¹, and a flow rate of 50.0 mL min⁻¹ in a dry air atmosphere. The temperature range was from 30.0 °C to 800.0 °C.

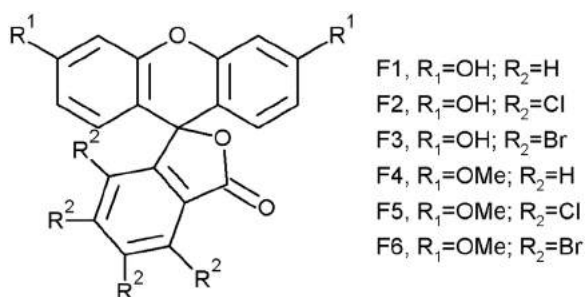


Fig. 2. Chemical structure of fluorescein and its derivatives.

2.3.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC curves for each polymer were obtained with a Mettler-Toledo DSC1 Star^e system. Approximately 10 mg of sample were placed in a 40 μL closed aluminum crucible with perforated lid. The heating rate was 10 °C min⁻¹, and the flow rate was 50 mL min⁻¹. Dry air atmosphere used was. The temperature range was from 150.0 °C to 220.0 °C. Using the thermal events observed in DSC curves, the degree of conversion (DC) was calculated. It is known that the C=C bond requires 60 kJ mol⁻¹ to cleave the π ligation, which is considered the standard enthalpy of polymerization (ΔH_{pol}) [18–21], and the energy obtained in polymerization peak DSC curves of polymers refers to residual monomer in photopolymerization (E_p). Then, the DC (%) can be obtained from DSC curves using Eq. (1).

$$DC(\%) = \left[1 - \left(\frac{E_p \cdot MM}{\Delta H_{pol} \cdot m_a} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

Formula to calculate the percent of degree of conversion (DC) using the DSC.

The MM is the molar mass of monomer, and m_a is the sample mass used in DSC analysis.

2.3.3. Middle Infrared Spectroscopy (MIR)

To calculate the degree of conversion for each polymer, a spectrophotometer from Bruker, model Vertex 70, was used. The equipment operated in the range 4000–400 cm⁻¹. Monomeric mixtures were placed over the diamond crystal and polymerized while the transmittance (T%) of each sample was collected. Data collection occurred every 10 s, and 47 measurements were made for all samples. Eq. (2) was used to quantify the degree of conversion for each sample [22].

$$D1(\%) = \left[1 - \frac{T_{t=0}(CC)}{T_{t=x}(CC)} \right] \times (-1000) \quad (2)$$

Formula to calculate the percent of degree of conversion (DC) using the transmittance of double carbon bonds (C=C) present in the monomer.

Transmittance of the C=C bond can be observed near the wavenumber 1640 cm⁻¹. At the initial time (t=0), a minimum of transmittance is observed at this wave number, as polymerization has not yet begun. At any other future time (t=x), the transmittance increases, as polymerization takes place and double bonds are cleaved. With this input of data and applying Eq. (2), graphs of degree of conversion over time were plotted.

2.3.4. Scanning Electronic Microscopy (SEM)

To study the morphology of the polymer, an EVO LS15 scanning electronic microscope from Zeiss was used. Preparation of the samples involved powdering them, placing them over a carbon

Table 1

Luminescent properties of dyes: maximum absorbance (λ_{abs}), maximum emission (λ_{em}), Stokes shift ($\Delta\nu$), molar absorption coefficients (ϵ) and quantum yields (ϕ_f) [14].

Dye	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	$\Delta\nu$ (nm)	ϵ (LM ⁻¹ cm ⁻¹)	ϕ_f
F-1	491	515	24	1.1×10^5	0.93
F-2	511	525	14	5.0×10^4	0.75
F-3	512	525	13	5.7×10^4	0.72
F-4	479	515	39	2.7×10^3	0.63
F-5	507	525	29	7.4×10^3	0.78
F-6	507	525	29	3.4×10^4	0.60

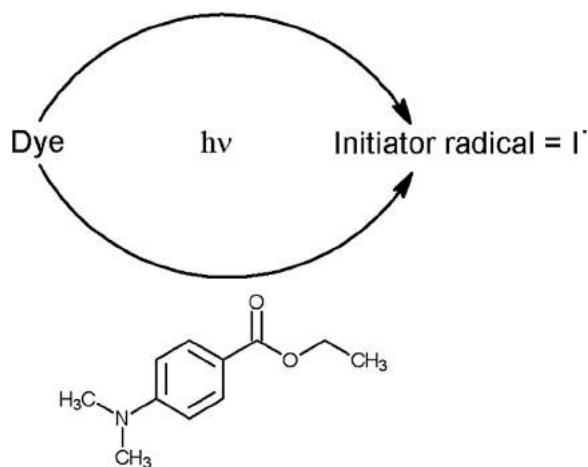


Fig. 3. Mechanism for formation initiators.

adhesive, and finally plating them with gold. The voltage was set at 15 kV, and the samples were magnified 300 times in a low-pressure environment (10^{-3} Pa).

3. Results and discussion

3.1. Photopolymerization

The reaction was initiated with free radical photoinitiators. The dyes absorbed light in the spectrum of 476–512 nm (Table 1 shows all the fluorescence properties of each dye), reaching an excited

state and withdrawing a hydrogen atom (H^\bullet) from the tertiary amine, to produce a primary radical (I^\bullet). Furthermore, the radical is formed in the dye, and this radical may participate in the polymerization propagation. Fig. 3 shows the mechanism of initiator formation by light.

The radical triggers the homolytic cleavage in π bonds ($\text{C}=\text{C}$) on dimethacrylate monomers, which produces new radicals (propagation step) [23–25]. Two different radicals might be formed, a tertiary one [more stable (A), Fig. 4-a] or a primary one [less stable (B), Fig. 4-a], both of which can initiate and propagate the polymerization (Fig. 4-b).

The termination step of polymerization may have occurred according to two reaction processes in the polymer. In the first process, a bond between the radical UDMA and the radical initiator may have formed, similar to the termination step. The second process may have involved the formation of a bond between two radicals present in neighboring UDMA molecules (Fig. 4-b).

3.2. Thermogravimetry- Differential Thermal Analysis (TG-DTA) and first derivate of TG curve (DTG)

The TG/DTG-DTA curves of the composites are presented simultaneously in Fig. 5. The DTG was applied to obtain the thermal steps (to understand better) and the maximum degradation rate of the first step in all samples. Table 2 summarizes these findings. Each polymer has four steps of mass loss: the first indicates the volatilization of the solvent and the other three remaining steps indicate its thermal degradation (related with exothermic events in DTA). The average thermal stability for the samples was 193.1_3 °C, with a standard deviation (SD) of 7.9. The small value of SD indicates that the different dyes had little effect on the thermal stability of the samples. Another factor that did not modify was the residual mass (carbonaceous matter not degraded); hence, it was possible to calculate this content, which had an average value of 1.32%. The moisture content displayed no big difference in the samples, with an average moisture of 2.44% and SD=1.35. The maximum degradation rates for polymers using initiator system with different dyes (F-1 to F-6) were $8.73\% \text{ min}^{-1}$, $7.64\% \text{ min}^{-1}$, $6.59\% \text{ min}^{-1}$, $7.89\% \text{ min}^{-1}$, $7.77\% \text{ min}^{-1}$, and $7.09\% \text{ min}^{-1}$, respectively. The only difference observed in F-3 and F-6 DTA curves was an exothermic peak at 184.8 °C and 183.9 °C due to monomer polymerization [26].

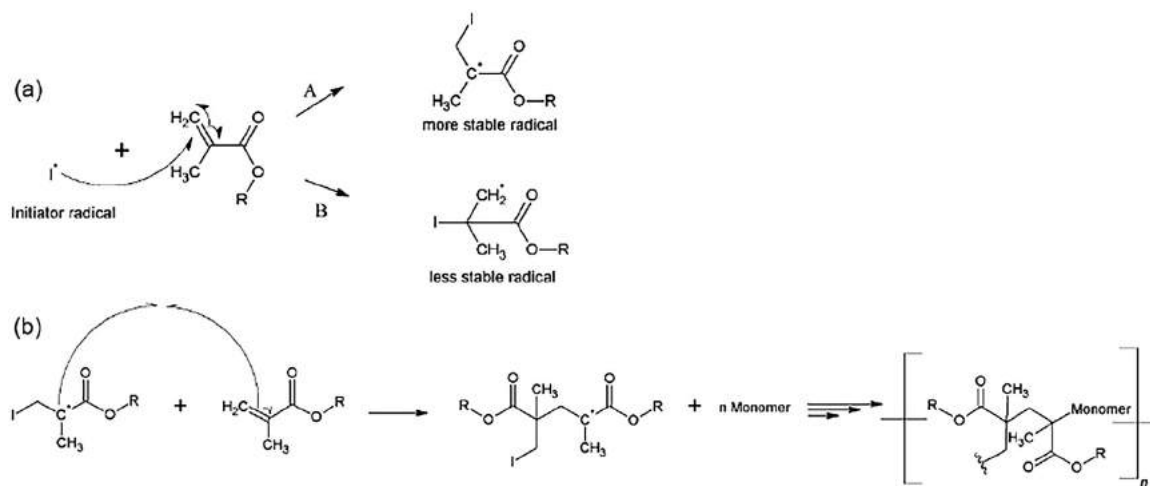


Fig. 4. Reaction mechanism: production of new radicals (a); and propagation and termination in UDMA (b).

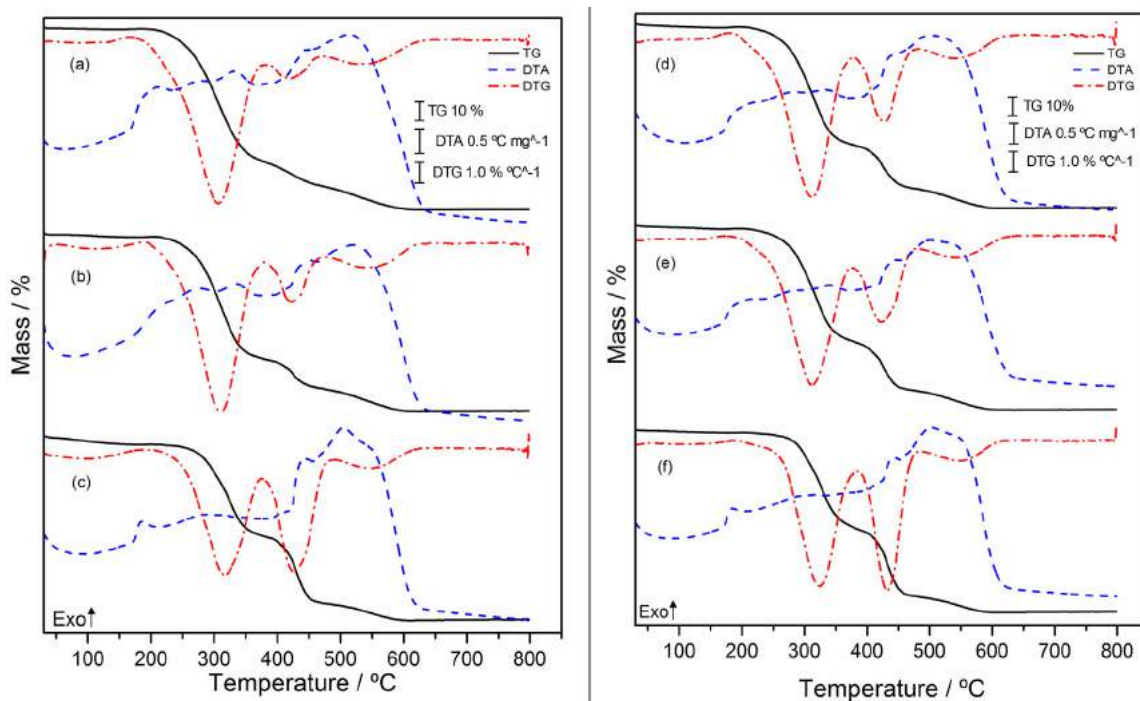


Fig. 5. TG-DTA/DTG curves for F-1 (a), F-2 (b), F-3 (c), F-4 (d), F-5 (e), and F-6 (f).

Table 2

Summary of polymers' mass loss events ($\Delta m/\%$), the temperature range in which each event occurred (θ °C), and the temperature peak (T_p /°C) are also given.

Initiator System		Volatilization Step	1st decomposition Step	2nd decomposition Step	3th decomposition Step
F-1	θ °C	30.0–180.6	188.2–380.8	380.8–473.4	473.4–652.6
	loss/%	0.89	70.91	12.95	12.37
	Peak/°C	–	210.8 \uparrow ; 244.5–300.8 \uparrow ; 331.6 \uparrow	442.8 \uparrow	511.6 \uparrow
F-2	θ °C	30.0–187.7	187.7–379.7	379.7–473.3	473.3–637.7
	loss/%	3.44	64.88	15.84	11.99
	Peak/°C	–	252.0–303.1 \uparrow ; 334.3 \uparrow	420.3–445.9 \uparrow ; 452.7 \uparrow	522.5 \uparrow
F-3	θ °C	30.0–203.4	203.4–376.0	376.0–488.5	488.5–642.0
	loss/%	4.61	48.62	36.64	8.29
	Peak/°C	–	251.0–354.9 \uparrow ;	441.4 \uparrow	504.7 \uparrow
F-4	θ °C	30.0–188.0	188.0–378.8	376.0–483.8	483.8–636.3
	loss/%	2.14	63.40	23.82	10.11
	Peak/°C	–	256.8–305.4 \uparrow ; 315.9–365.5 \uparrow	421.7–457.0 \uparrow ;	504.9 \uparrow
F-5	θ °C	30.0–188.0	188.0–375.0	375.0–482.8	482.8–647.7
	loss/%	2.01	60.32	26.99	10.06
	Peak/°C	–	190.0–236.7 \uparrow ; 262.5–306.4 \uparrow ; 339.9 \uparrow	419.9–439.8 \uparrow ; 447.5 \uparrow	502.1 \uparrow
F-6	θ °C	30.0–209.0	203.5–384.5	384.5–485.6	485.6–634.5
	loss/%	1.57	51.77	36.47	8.19
	Peak/°C	–	257.7–336.8 \uparrow	402.6–423.6 \uparrow ; 440.8 \uparrow	502.4 \uparrow

\uparrow = Exothermic peak; \uparrow = Exotherm.

In conclusion, the initiator system of the dyes does not affect the moisture content, thermal stability, residual matter, and mass loss steps. The details of the thermal steps for all the samples are shown in Table 2.

3.3. Degree of conversion

3.3.1. Middle Infrared Spectroscopy (MIR)

The MIR measurements depicted a band near 1640 cm^{-1} , evincing the C=C double bond present in the dimethacrylate molecules. As expected, the intensity of this band decreased

considerably for the polymers, because this process involves the cleavage of the π bond. Hence, it was possible to calculate the degree of conversion for each monomer using Eq. (2). Table 3 and Fig. 6 show the degree of conversion at different times during polymerization for all six monomeric mixtures studied.

The F-1 system (standard fluorescein) had lower conversion in the first 20 s (0.87%), and after 200 s, over half the monomers were converted (52.70%). At 470 s, there was a total conversion of 75.59%, which is a very good result in cross-linked polymers.

In the F-2 system (Chlorinated fluorescein), the same conversion as F-1 was observed in the first 10 s (0.86%). However, after 20 s, 5.61% conversion was obtained, which is higher than F-1, and a baseline line

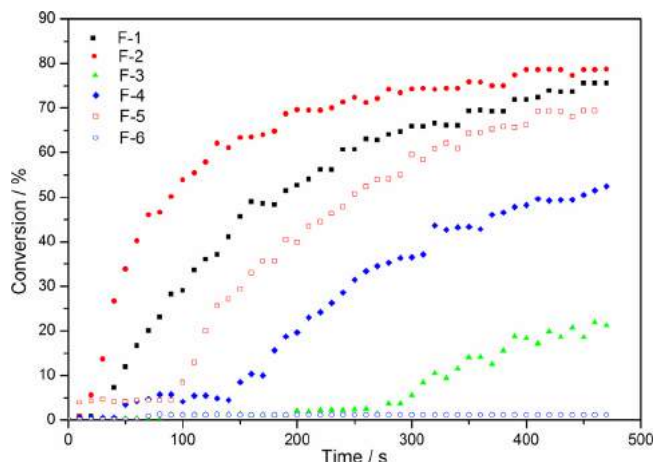


Fig. 6. Conversion degree curves for polymers F-1 to F-6.

was observed at 350 s (75.86%). The F-2 system showed great conversion (78.73%), higher than standard fluorescein, this could be explained due to chlorine atoms in the structure, which form the excited triplet state in the dye, promote radical formation, and consequently faster polymerization reaction [27,28].

The F-3 system did not have good conversion, just 0.36% in the first 50 s, and 21.18% of total conversion. This variance was explained due to the chemical structure of the dye, which has Bromine. It is known that bromine stabilizes radicals, thus it could stabilize radical generated from any process, due to the ability to put an electron in its electro sphere, consequently these radicals do not cleave the π bond on the monomers (C=C). For this propriety, the brominated compounds are widely used in antioxidants and flame retardants [29–35].

The F-4 system had a low conversion at 100 s (4.10%), and a total conversion of 52.36%, which is slightly over half. This system had a lower conversion than F-1; both had no halogen in the structure. On the other hand, the F-5 system had conversion as good as the F-1 system, with a fast conversion in the first 10 s (3.96%) and a total conversion of 69.36% in 470 s. This good conversion was related to chlorine atoms in the dye structure that promote radical similar to the F-2 system. Finally, the F-6 system had poor conversion, just 1.21% after 470 s, due to bromine in the dye structure and low light excitation. In this case, MIR measurement was not sensitive enough to obtain double bond variation.

Table 3

Conversion degree (%) of monomers to polymers with different initiators systems.

Initiator System	10 s	20 seconds	50 Seconds	100 seconds	200 s	350 s	470 s	Total DC by DSC
F-1	0.86%	0.87%	11.99%	29.01%	52.70%	69.34%	75.59%	69.67%
F-2	0.86%	5.61%	33.86%	53.94%	69.60%	75.86%	78.73%	82.84%
F-3	0.38%	0.36%	0.36%	1.19%	2.03%	13.96%	21.18%	25.77%
F-4	0.54%	0.54%	3.44%	4.10%	19.66%	43.37%	52.36%	68.96%
F-5	3.96%	4.26%	4.14%	8.45%	39.89%	64.34%	69.36%	68.55%
F-6	0.03%	0.03%	0.04%	1.21%	1.21%	1.21%	1.21%	–

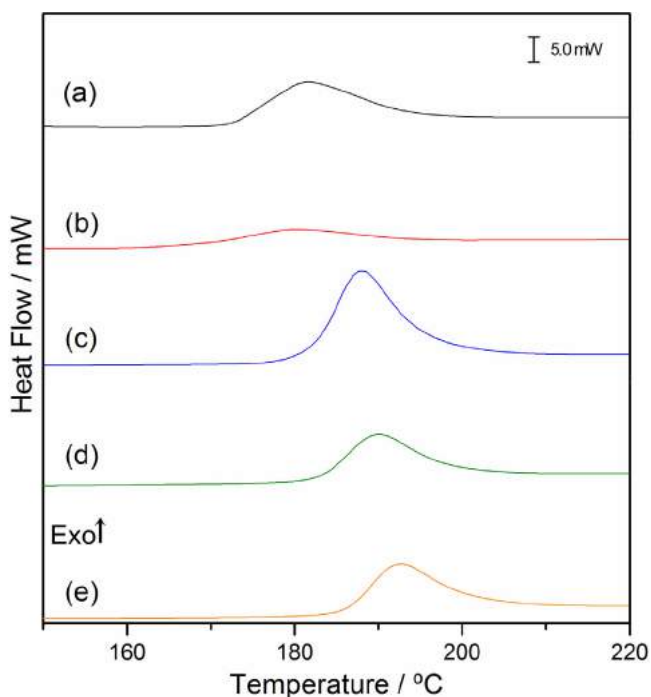


Fig. 7. DSC curves for F-1 (a), F-2 (b), F-3 (c), F-4 (d), and F-5 (e).

3.3.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The DSC curves are shown in Fig. 7. All systems had a similar thermal behavior: an exothermic peak associated to polymerization of residual monomers in photopolymerization. The F-1 system (7-a) had an exothermic peak at 181.5 °C and an energy associated to event (E_p) equals 525.09 mJ, using Eq. (2), in which the DC obtained in photopolymerization was 69.67%. The F-2 system (7-b) showed the thermal polymerization peak at 179.95 °C and $E_p = 285.3$ mJ; the DC obtained was 82.84%. The curve 7-c is associated to the F3 system which presented the polymerization peak at 188.0 °C, $E_p = 1092.13$ and DC = 25.77%. The F-4 and F5 systems can be viewed in Fig. 7-d and -e, respectively. The F-4 system had a peak polymerization at 189.98, with $E_p = 616.34$ mJ involved in process and DC = 68.96%. The data obtained for the F-5 system were thermal polymerization at 192.55 °C and $E_p = 591.84$ mJ, resulting in DC = 68.55% photopolymerization. The F-6 system was not considered in DSC analyses because the DC results from the MIR found an insignificant conversion (1.21%); thus, this system was considered just UDMA monomers, not a polymer. All conversion data by DSC analysis are in Table 3.

The values of DC obtained from DSC curves showed minimal variance compared with values from MIR and are considered good results. The difference between the values could be associated to higher sensitivity of DSC. Notwithstanding, the F-1, F-2, F-4, and F-5 systems showed close or higher conversions when compared with the standard system, which uses Camphorquinone dye (CQ)

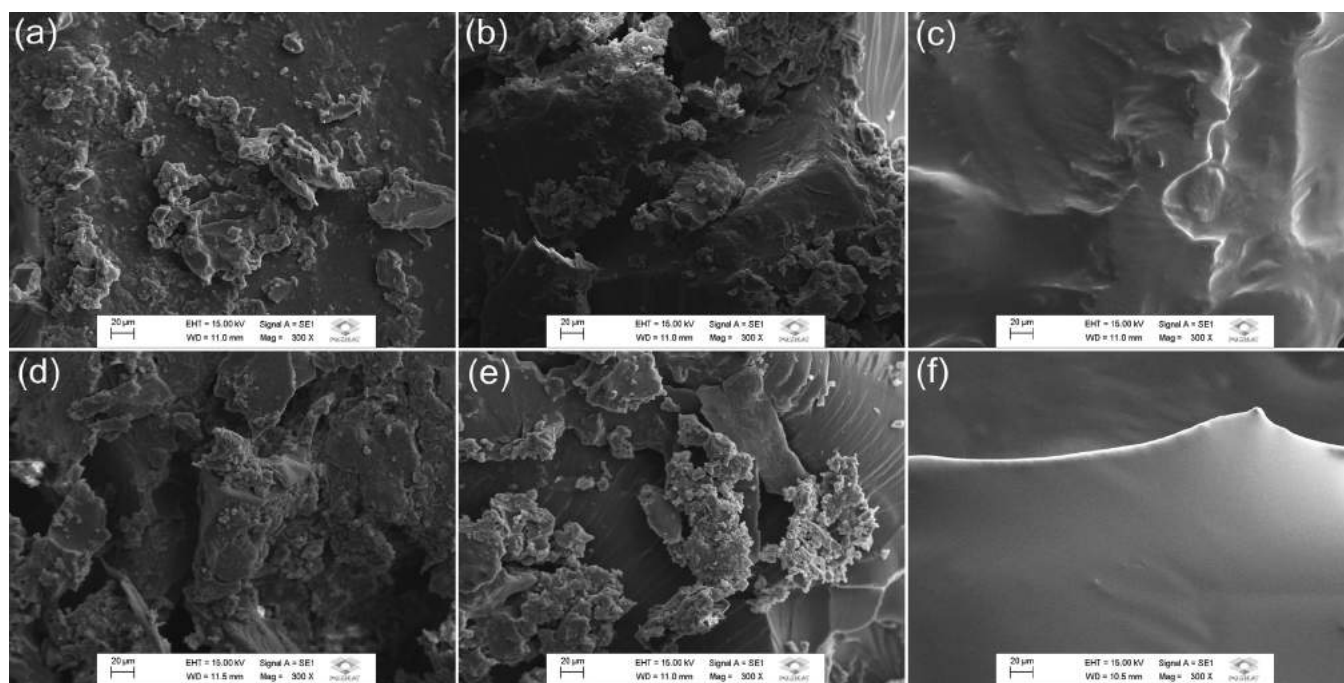


Fig. 8. SEM analysis at magnification of 300x for F-1 (a), F-2 (b), F-3 (c), F-4 (d), F-5 (e), and F-6 (f).

as initiator. This standard system has a conversion of about 69–80% in UDMA monomer [36–39].

3.4. Scanning Electronic Microscopy (SEM)

Polymers F-1, F-2, F-4, and F-5 had the same morphology, all were solid rigid and showed fractures due to maceration, which prove hardness. However, polymer F-3 showed no hardness, but a gelatinous aspect, due to low conversion to polymers. This indicates a high quantity of monomers in the cross-linked polymer, which was also evident in F-6 that had the lowest conversion. Images of morphology (amplified 300 times) of all the polymers are shown in Fig. 8.

4. Conclusions

The use of fluorescein as a photoinitiator in the polymerization of urethane dimethacrylate (UDMA) proved to be effective, with a conversion of 75.79%. Furthermore, the chlorinated dyes exhibited good results. The F-2 system had a higher conversion than standard fluorescein (F-1 system), and the F-5 system had a conversion of 69.36%, which could be due to chlorine atoms in the structure that facilitate the excited triplet state. However, brominated dyes (F-3 and F-6) produced low conversion (21.18% and 1.21%, respectively), attributed to bromine atoms in the dye structure, which stabilize radicals. Similar degree of conversion was obtained using DSC analysis, which presented a higher sensibility than MIR. The TG-DTA/DTG curves showed that polymers with different systems (F-1–F-6) had an average stability at $193.9^{\circ}\text{C} \pm 7.9$. However, the different initiator systems did not modify the thermal stability of the polymers or their thermal degradation steps.

The SEM images shown that systems F-1, F-2, F-4, and F-5 had similar morphology, which was solid rigid with fractures, proving hardness. On the other hand, the F-3 and F-6 systems exhibited gelatinous aspects, due to low conversion of monomers.

To sum up, the chlorinated dyes (F-2 and F-5) are promising for photoinitiators, with higher conversion than the standard system, which is currently widely used (Camphorquinone/tertiary amine).

However, brominated dyes should be investigated for other applications, such as flame-retardants or antioxidants.

Acknowledgements

The authors wish to thank CAPES (proc. 024/2012 Pro-equipment), POSMAT/UNESP, and FAPESP (processes: 2012/21450-1, 2013/09022-7, 2014/01337-1 and 2016/01599-1) for financial support.

References

- [1] J.P. Fouassier, X. Allonas, D. Burget, Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications, *Prog. Org. Coat.* 47 (2003) 16–36.
- [2] J. Jakubiak, J. Nie, L.A. Lúden, J.F. Rabek, Crosslinking photocopolymerization of acrylic acid (and N-vinylpyrrolidone) with triethylene glycol dimethacrylate initiated by camphorquinone/ethyl-4-dimethylaminobenzoate, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 38 (2000) 876–886.
- [3] H. Lu, L.G. Lovell, C.N. Bowman, Exploiting the heterogeneity of cross-linked photopolymers to create high-Tg polymers from polymerizations performed at ambient conditions, *Macromolecules* 34 (2001) 8021–8025.
- [4] Q. Ye, P. Spencer, Y. Wang, A. Misra, Relationship of solvent to the photopolymerization process, properties, and structure in model dentin adhesives, *J. Biomater. Mat. Res.* 80 (2007) 342–350.
- [5] M.R. Rodrigues, M.G. Neumann, Fotopolimerização: princípios e métodos, *Pol. Cienc. Tecnol.* 13 (2003) 276–286.
- [6] K.S. Lim, B.J. Schon, N.V. Mekhileri, G.C.J. Brown, C.M. Chia, S. Prabakar, G.J. Hooper, T.B.F. Woodfield, New visible-light photoinitiating system for improved print fidelity in gelatin-based bioinks, *Biomater. Sci. Eng.* 10 (2016) 1752–1762.
- [7] N.S. Allen, Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 100 (1996) 101–107.
- [8] J. Zhao, J. Lalevée, H. Lu, R. MacQueen, S.H. Kable, T.W. Schmidt, M.H. Stenzel, P. Xiao, A new role of curcumin: as a multicolor photoinitiator for polymer fabrication under household UV to red LED bulbs, *Polym. Chem.* 6 (2015) 5053–5062.
- [9] J. Lalevée, J.P. Fouassier, *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, first ed., Wiley-John Wiley & Sons, Weinheim, 2015.
- [10] J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, first ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2012.
- [11] M.M. Martin, L. Lindqvist, The pH dependence of fluorescein fluorescence, *J. Lumin.* 10 (1975) 381–390.
- [12] H. Diehl, R. Markuszewski, Studies on fluorescence VII: the fluorescence of fluorescein as a function of pH, *Talanta* 36 (1989) 416–418.

- [13] R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista, Absorption and fluorescence properties of fluorescein, *Spectrochim. Acta* 51 (1995) L7–L21.
- [14] B.H.S.T. Silva, B.A. Bregadiolli, C.F.O. Graeff, L.C. da Silva-Filho, NbCl₅-promoted synthesis of novel fluorescein dye derivatives: spectroscopic and spectrometric characterization and its application in dye-sensitized solar cells, *ChemPlusChem* 82 (2017) 261–269.
- [15] L.P. Icart, E. Fernandes, L. Agüero, J. Ramón, D. Zaldivar, M.L. Dias, Fluorescent microspheres of poly(ethylene glycol)-poly(lactic acid)-fluorescein copolymers synthesized by Ugi four-component condensation, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 1–9.
- [16] Y. Pang, M.K. Sarvothaman, H. Ritter, Novel of Synthetic routes synthesis of 5-(methacryloylamino)-fluorescein and fluorescein polymers using 5-MAF as fluorescein marker, *J. Macromol. Sci.* 42 (2014) 1013–1024.
- [17] B. Wang, X. Guan, Y. Hu, Z. Si, Synthesis and photophysical behavior of a water-soluble fluorescein-bearing polymer for Fe³⁺ ion sensing, *J. Pol. Res.* 15 (2008) 427–433.
- [18] M.A. Terrin, M.A. Horn, M.G. Neumann, E.T. Cavalheiro, I.C. Correa, C.C. Schmitt, Effect of the loading of organomodified clays on the thermal and mechanical properties of a model dental resin, *Mat. Res.* 19 (2016) 40–44.
- [19] D.E. Roberts, Heats of polymerization: a summary of published values and their relation structure, U.S. Dep. Commerce Natl. Bur. Stand. 44 (1950) 221–232.
- [20] Y. Tanimot, T. Hayakawa, K. Nemoto, Analysis of photopolymerization behavior of UDMA/TEGDMA resin mixture and its composite by Differential Scanning Calorimetry, *J. Biomed. Sci.* 72 (B) (2004) 310–315.
- [21] S.V. Canevarolo Junior, *Técnicas De Caracterização De Polímeros*, first ed., Artliber Editora, São Paulo, 2007.
- [22] D.S.B.L. Oliveira, L.S.B.L. Oliveira, R.T. Alarcon, B.B.C. Holanda, G. Bannach, Use of curcumin and glycerol as an effective photoinitiating system in the polymerization of urethane dimethacrylate, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2017), doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6094-x>.
- [23] J.P. Fischer, D. Dean, P.S. Engel, A.G. Mikos, Photoinitiated polymerization of biomaterials, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 31 (2001) 171–181.
- [24] R. Hari Krishna, S. Ponrathnam, C.R. Rajan, S.S. Tambe, Photopolymerization of bis-aromatic and alicyclic based solid urethane acrylate macromonomer in the presence of large excess of reactive diluents, *J. Therm. Anal. Calorim.* 112 (2013) 805–813.
- [25] J.M. Morancho, A. Cadenato, X. Fernandez-Franco, J.M. Salla, X. Ramis, Isothermal kinetics of photopolymerization and thermal polymerization of Bis-GMA/TEGDMA resins, *J. Therm. Anal. Calorim.* 95 (2008) 513–522.
- [26] T. Hayama, K. Takahashi, K. Kikutake, I. Yokota, K. Nemoto, Analysis of polymerization behavior of dental dimethacrylate monomers by differential scanning calorimetry, *J. Oral Sci.* 41 (1999) 9–13.
- [27] R. Podsiadly, K. Podemska, A.M. Swymczak, Novel visible photoinitiators system for free radical/cationic hybrid photopolymerization, *Dyes Pigm.* 91 (2011) 422–426.
- [28] R. Podsiadly, A.M. Swymczak, K. Podemska, The synthesis of novel, visible-waveleght, oxidizable polymerization sensitizers based on the 8-halogen-5, 12-dihydroquinoxalino [2, 3-b]quinoxaline skeleton, *Dyes Pigm.* 82 (2009) 365–371.
- [29] K. Podemska, R. Podsiadly, A.M. Swymczak, J. Sokolowska, Diazobenzo[a] fluorine derivatives as visible photosensitizers for free radical polymerization, *Dyes Pigm.* 94 (2012) 113–119.
- [30] F. Rahman, K.H. Langford, M.D. Scrimshaw, J.N. Lester, Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants, *Sci. Total Environ.* 275 (2001) 1–17.
- [31] C.A. Wit, An overview of brominated flame retardants in the environment, *Chemosphere* 46 (2002) 583–624.
- [32] Z. Guo, S. Ran, Z. Fang, Smoke suppression of graphene platelets fabricated by Friedel-Crafts reaction in brominated flame-retarded PS, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2017), doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6093-y>.
- [33] A. Covaci, S. Harrad, M.A.E. Abdallah, N. Ali, R.J. Law, D. Herzke, C.A. Wit, Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behavior, *Environ. Int.* 37 (2011) 532–556.
- [34] I. Watanabe, S.I. Sakai, Environmental release and behavior of brominated flame retardants, *Environ. Int.* 29 (2003) 665–682.
- [35] M. Alaei, P. Arias, A. Sjodin, A. Bergman, An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release, *Environ. Int.* 29 (2003) 683–689.
- [36] V.E.S. Gajewski, C.S. Pfeifer, N.R.G. Fróes-Salgado, L.C.C. Boaro, R.R. Braga, Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility, *Braz. Dent. J.* 23 (2012) 508–514.
- [37] I.D. Siderou, D.S. Achilias, Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC, *Interscience* 74 (2004) 617–626.
- [38] I. Siderou, V. Tserki, G. Papanastasiou, Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins, *Biomaterials* 23 (2002) 1819–1829.
- [39] R.M. Guerra, I. Durán, P. Ortiz, FTIR monomer conversion analysis of UDMA-based dental resins, *J. Oral. Rehabil.* 23 (1996) 632–637.