

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta Tese
será disponibilizado somente a partir
De 23/02/2019

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.

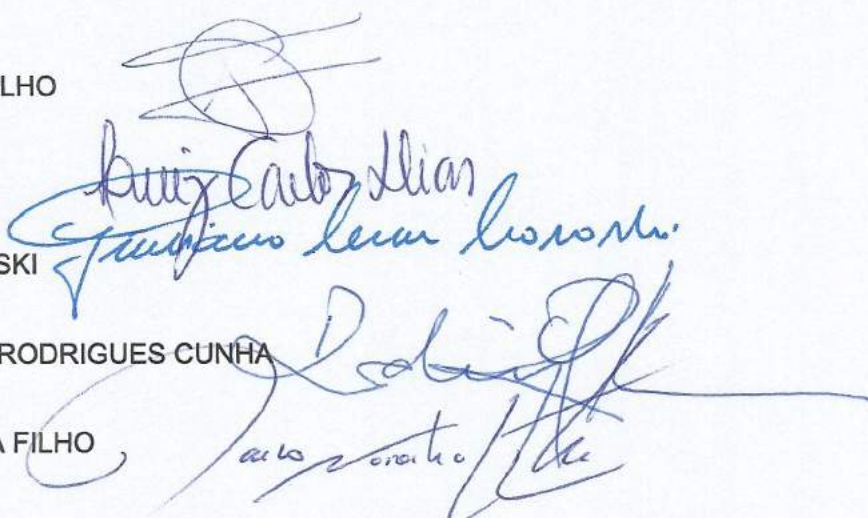
Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO

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 pentacloreto 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).

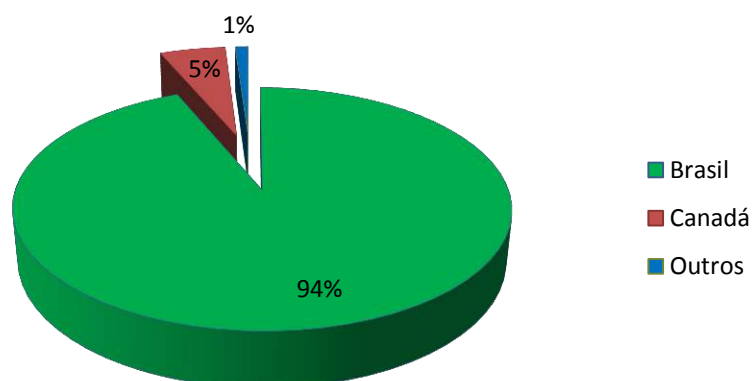
Países	Reservas em 2014 (t)	%
Brasil	10.827.843	98,2
Canadá	200.000	1,8
Outros países	nd	----

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 (Å)	Raio iônico M⁺³ (Å)	Ponto de fusão °C	Ponto de ebulição °C	Densidade (g/cm³)	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).

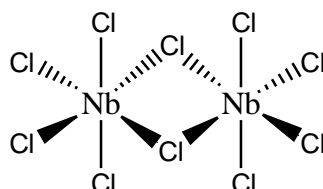
Além das suas vastas aplicações industriais, o nióbio vem atraindo o interesse de diversos grupos de pesquisa, devido aos numerosos usos dos compostos de nióbio principalmente na química sintética orgânica. O nióbio atua como ácido de Lewis promovendo diversas reações que não ocorreriam ou então ocorreriam 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.



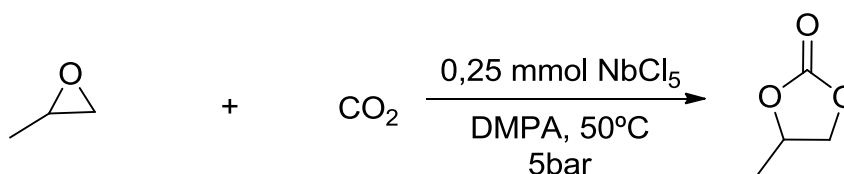
Devido ao seu elevado caráter eletrofílico, o NbCl₅ pode agir como ácido de Lewis em uma grande variedade de reações orgânicas, dentre elas podemos citar: preparação de β-Mercaptanas, síntese de 3,4-di-hidropirimidinonas (reação de Biginelli), síntese de β -cetoésteres, reações do tipo Mannich, condensação 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).

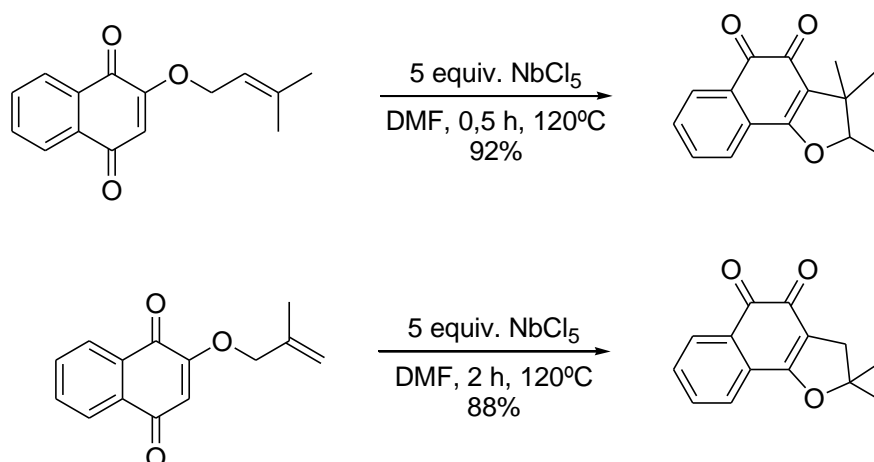
Dentre as recentes aplicações descritas na literatura para o NbCl_5 , Monassier *et al.* (2013) relataram a síntese de carbonatos cíclicos, através da reação entre epóxidos e CO_2 . Esta reação foi testada na presença de diversos ácidos de Lewis, contudo quando utiliza-se o NbCl_5 é observado as maiores 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.

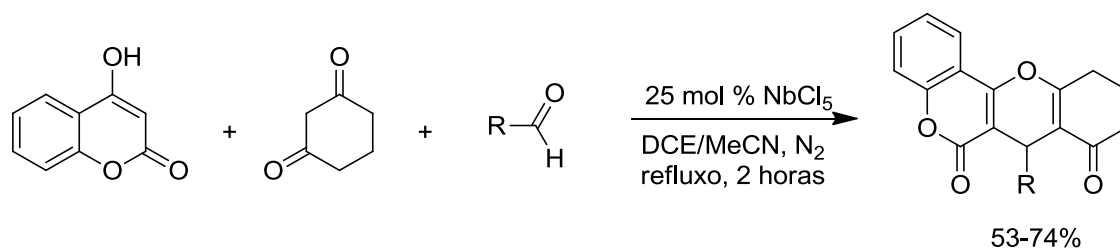


Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%)
TiCl_4	12	61
ZrCl_4	12	68
VCl_3	12	68
VCl_2	12	10
MoCl_5	12	84
NbCl_5	12	96
NbCl_5	5	84

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).

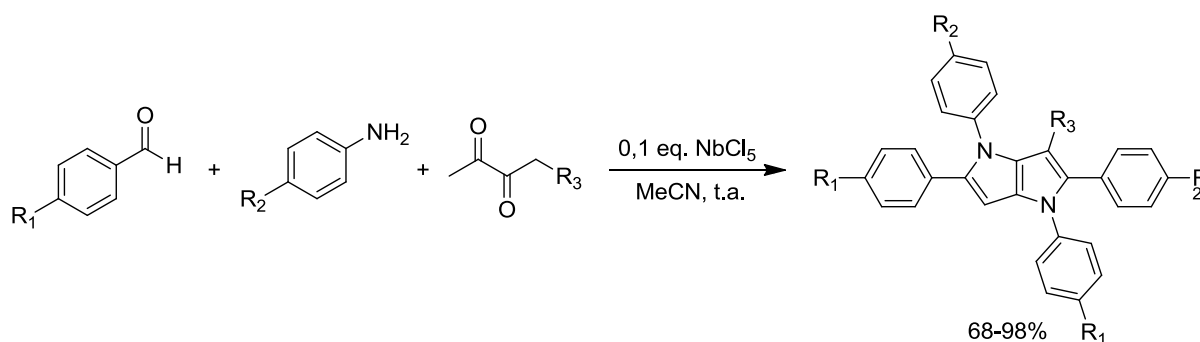
Esquema 3: Síntese de derivados de cromeno[4,3-b]cromenos catalisada por NbCl_5 (SANTOS, 2017).

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.

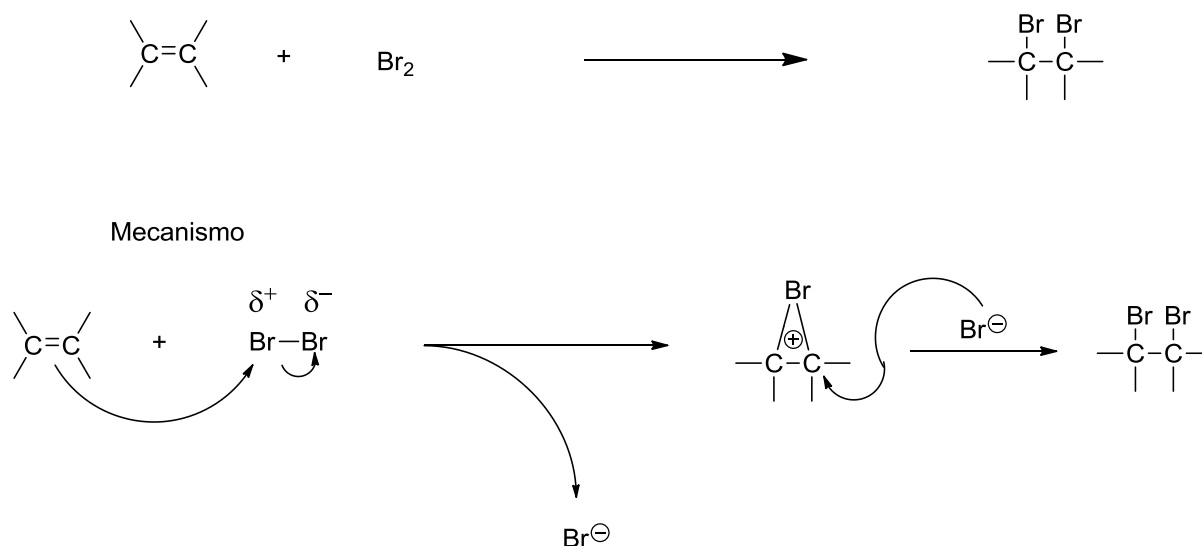
1.3. Ácidos de Lewis:

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)

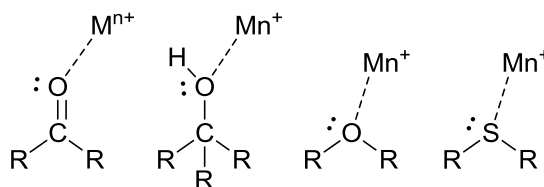
Esquema 5: Bromação em alcenos, em exemplo de reações ácido-base de Lewis.



Introdução

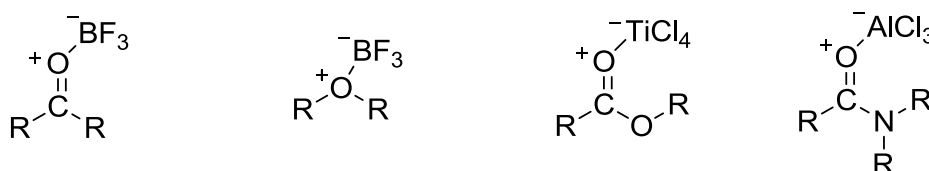
Normalmente, os ácidos de Lewis mais comuns na química orgânica são cátions metálicos e compostos covalentes metálicos. Dentre os cátions metálicos que podem funcionar como ácidos de Lewis, podemos citar os monocátions dos metais alcalinos, Li^+ , Na^+ , K^+ , cátions di e trivalentes como, Mg^{2+} , 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.



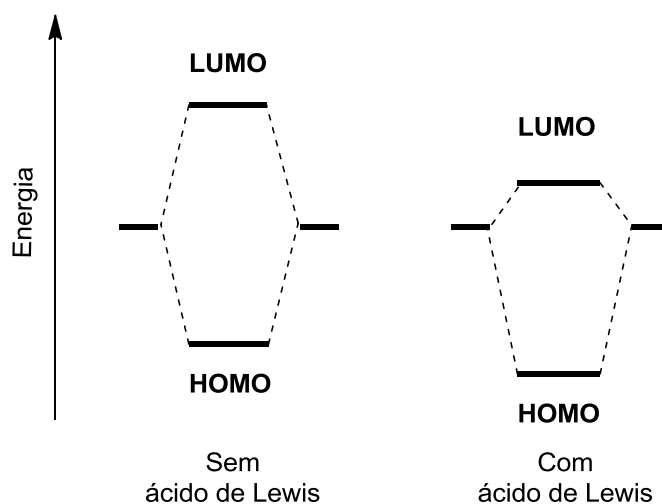
Contudo, espécies neutras, como BF_3 , AlCl_3 e TiCl_4 , também agem como ácidos de Lewis. Estas espécies atuam de maneira muito parecida com os cátions metálicos, onde ocorre a complexação entre os grupos funcionais (que atuam como doadores) e as espécies neutras (como aceitadores). Neste caso a complexação 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 duros 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^-

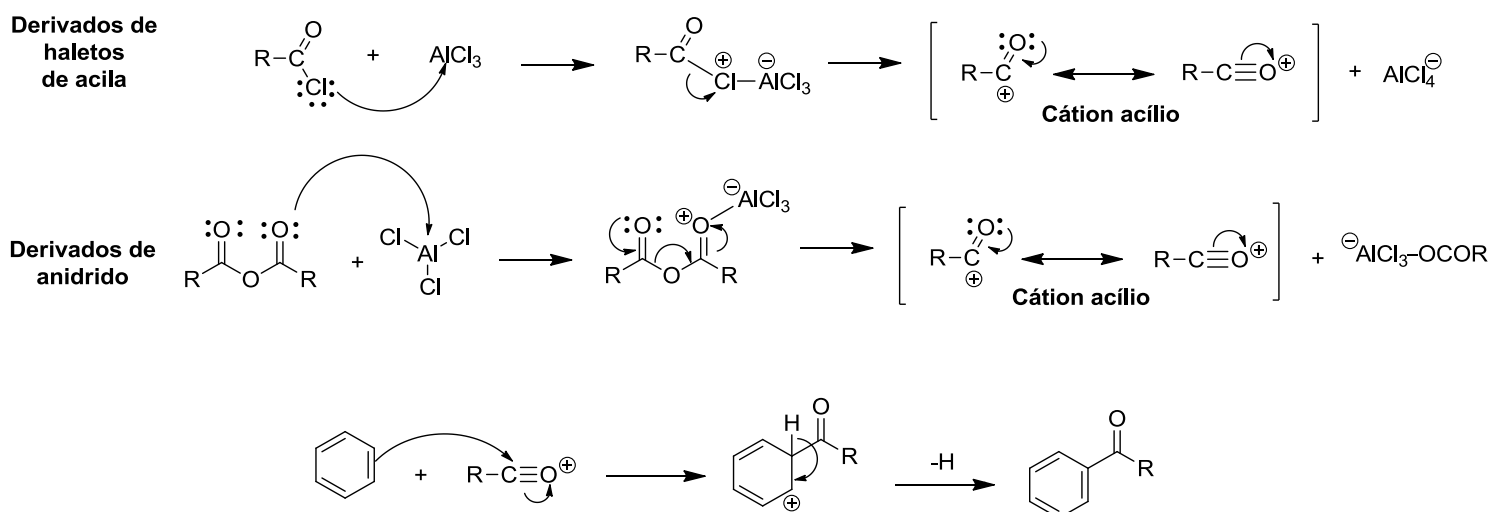
1.4. Reação de acilação de Friedel-Crafts:

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).

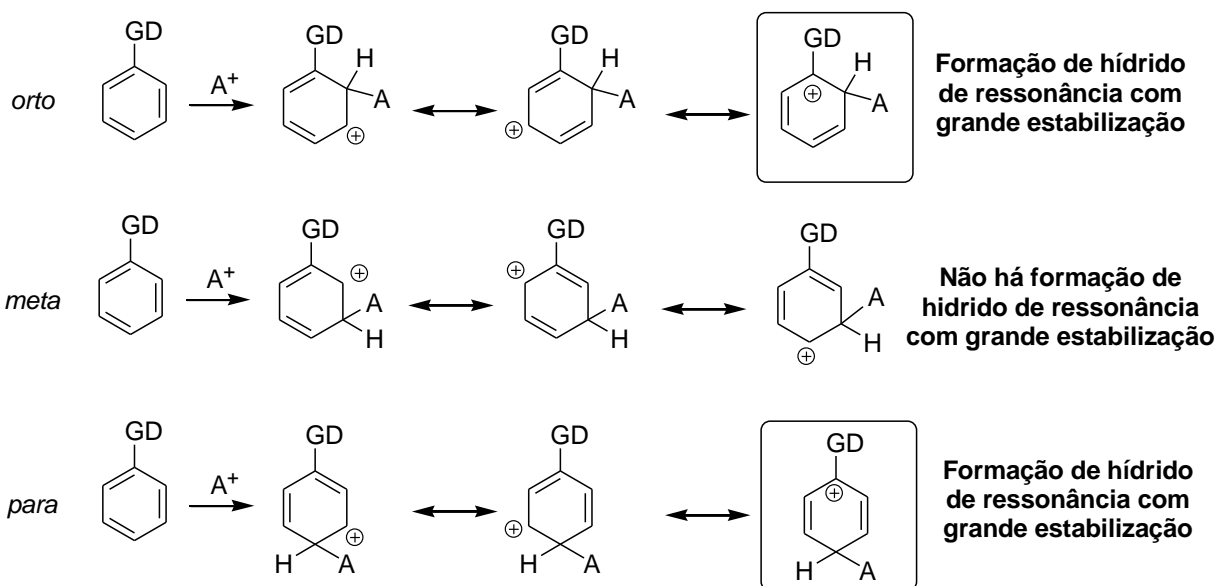
Dois fatores são importantíssimos quando falamos de substituição eletrofílica em compostos aromáticos (como é o caso da reação de acilação de Friedel-Crafts), a reatividade e a orientação (CONSTANTINO, 2004). A reatividade varia fortemente nos compostos aromáticos mediante aos diferentes substituintes 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)

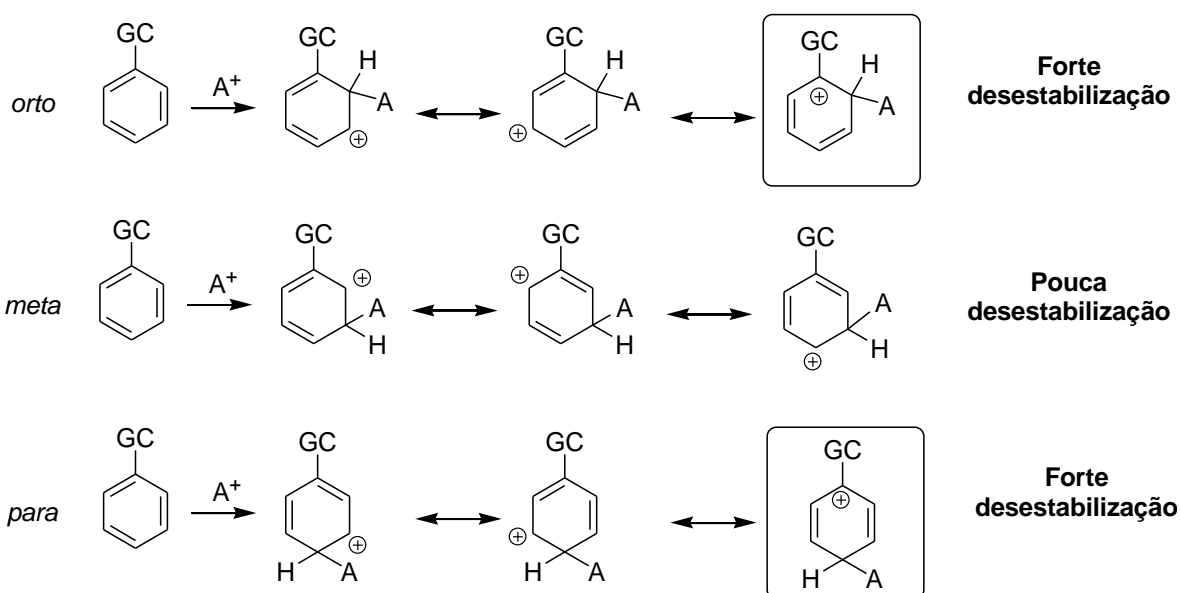
Introdução

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.

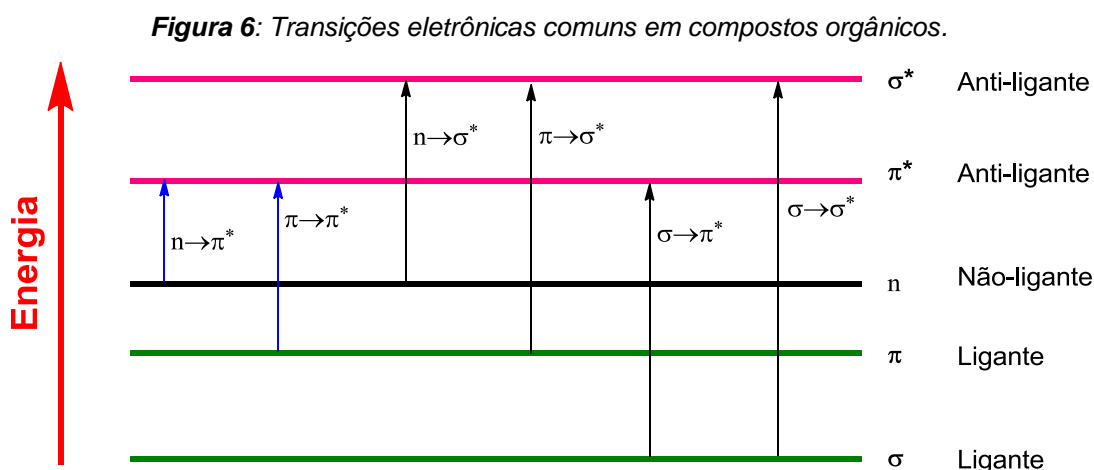
O processo de absorção ocorre quando um fóton incide sobre determinada molécula no seu estado fundamental, ela absorve essa energia e então passa para o seu estado excitado. É importante ressaltar que esse processo só ocorre se o fóton incidente possui energia maior ou igual à diferença de energia entre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

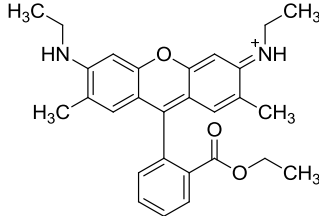
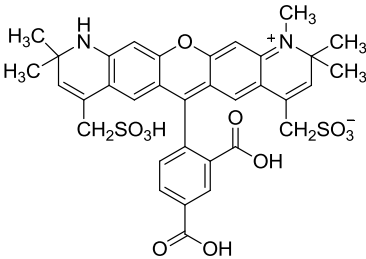
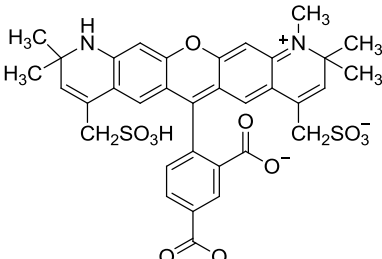
A lei de Lambert-Beer descreve relações importantes entre a absorção de luz e as propriedades da amostra, e pode ser definida através da seguinte equação:

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

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).

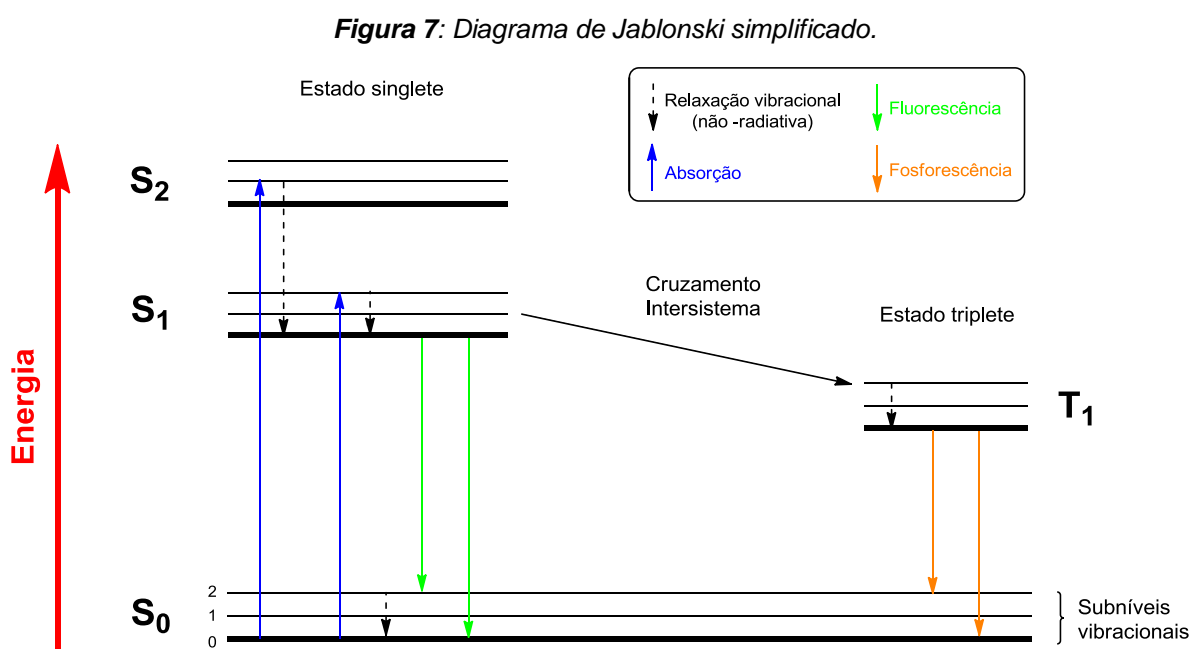
Tabela 6: Coeficientes de absorvidade molar de alguns corantes derivados de fluoresceína.

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

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).

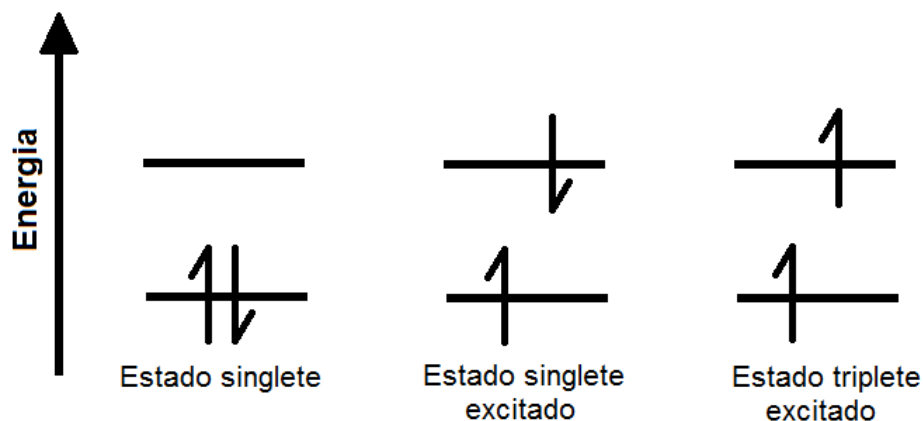
O diagrama de Jablonski descreve de maneira clara os eventos que podem ocorrer durante os processos de absorção/emissão de luz. (Figura 7)



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-tripleto) 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):

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

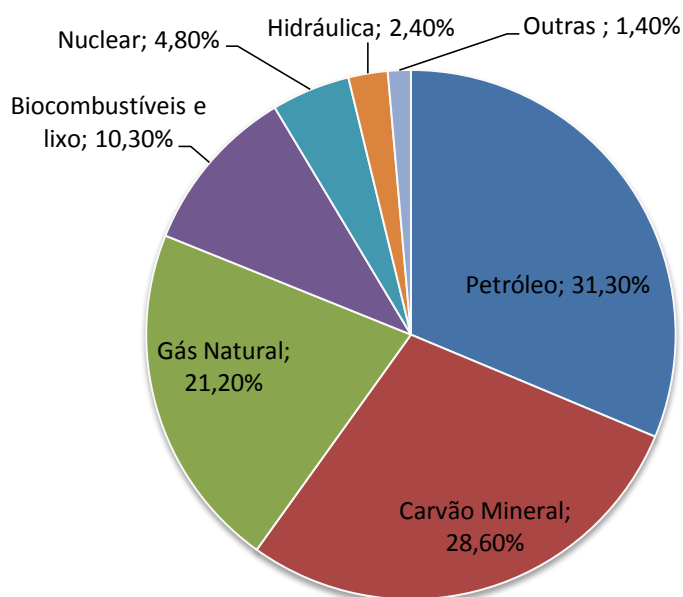
Onde: Φ_f é o rendimento quântico da amostra; Φ_{ref} é o rendimento quântico da referência; F e F_{ref} são respectivamente as integrais das curvas de emissão de fluorescência da amostra e da referência respectivamente; A e A_{ref} as absorvâncias da amostra e da referência respectivamente; e n e n_{ref} 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:

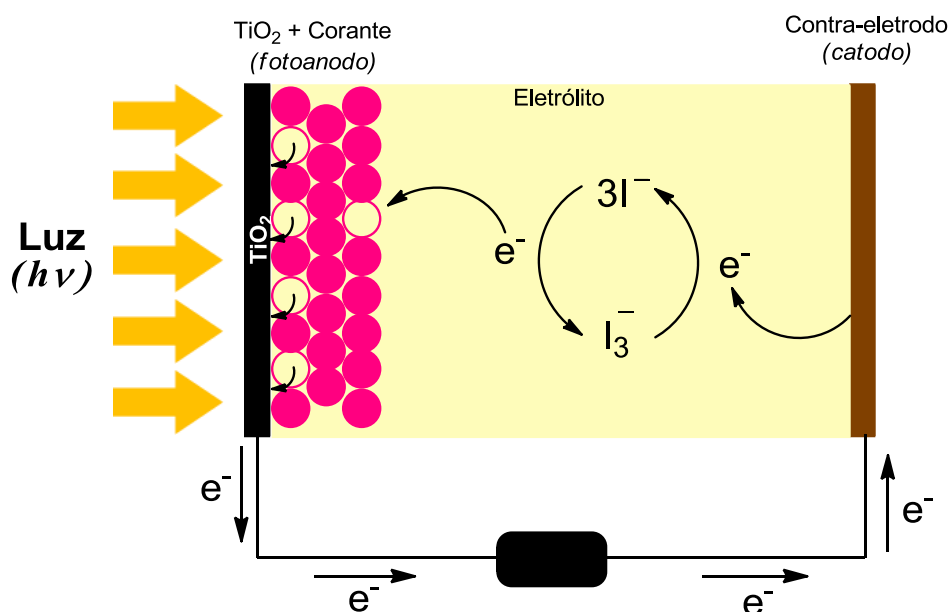
- Células de silício - Largamente utilizadas no mercado e apresentam uma eficiência fotovoltaica que variam de 14% a 25% (CHAPIN, 1994).
- Células fotovoltaicas de filmes finos – Apresentam baixo custo de produção e são aplicados em dispositivos onde o consumo de energia é baixo (DIAS, 2004).
- Células 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).



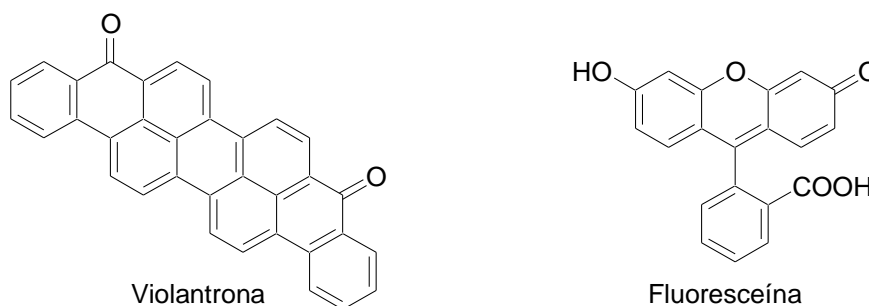
Introdução

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.

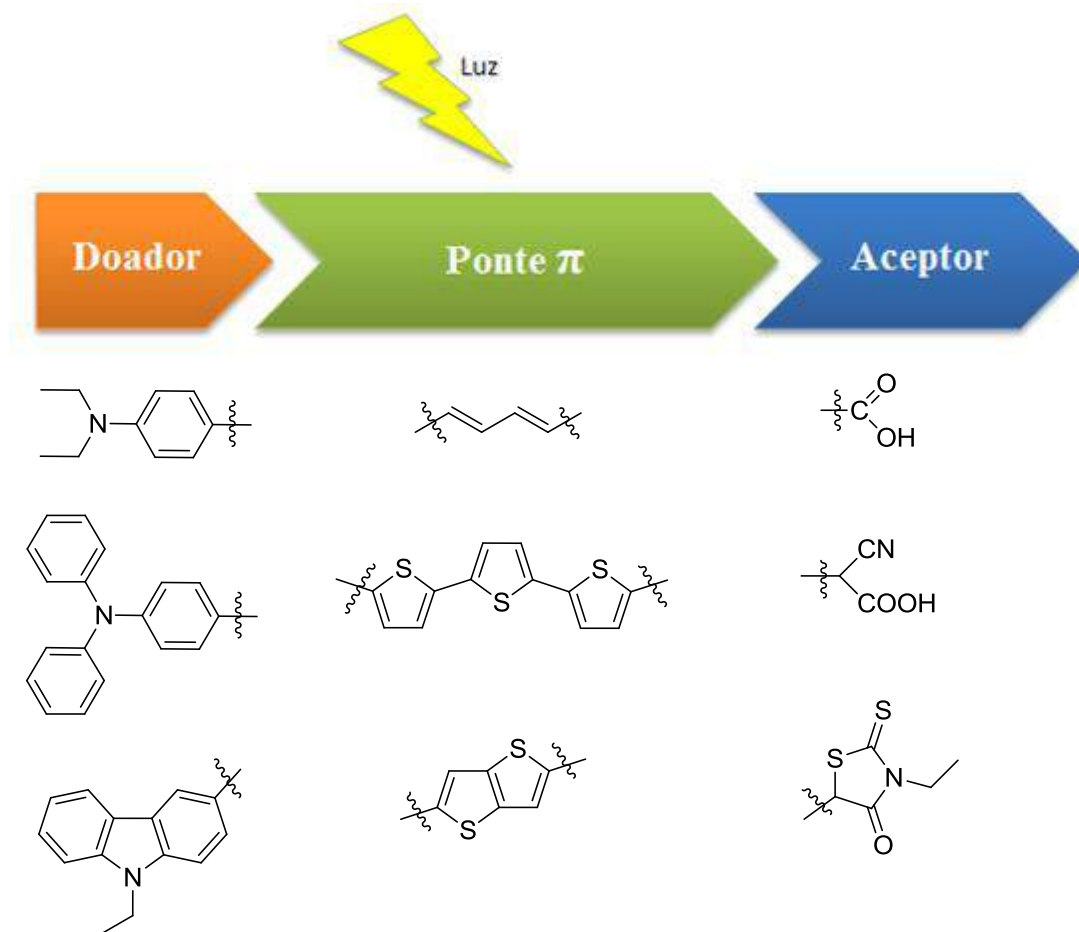
Vários exemplos de corantes sensibilizadores de células solares são descritos na literatura, como por exemplo: violantrona (o primeiro corante sensibilizador orgânico) e fluoresceína (com aplicações nas áreas de saúde, higiene, industriais, entre outras) (INOKUCHI, 2006; SUN, 1997). (Figura 11)

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 aceptor, diminuindo a diferença de energia entre HOMO do doador com o LUMO do aceptor, facilitando a injeção de elétrons do corante na banda de condução do TiO_2 (OOYAMA, 2012).

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 à 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**, 6ª 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.