



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

PAULA BEATRIZ OSHIRO

**ESTUDOS SOBRE A UTILIZAÇÃO DO PENTACLORETO DE NIÓBIO NA
SÍNTESE DE DERIVADOS CUMARÍNICOS COM ESTRUTURA DOADOR-II-
ACCEPTOR COM POTENCIAL APLICAÇÃO COMO CORANTES
SENSIBILIZADORES EM DISPOSITIVOS FOTOELETROQUÍMICOS DE
GRATZEL**

Bauru

2019

Paula Beatriz Oshiro

**ESTUDOS SOBRE A UTILIZAÇÃO DO PENTACLORETO DE NIÓBIO NA
SÍNTESE DE DERIVADOS CUMARÍNICOS COM ESTRUTURA DOADOR-II-
ACCEPTOR COM POTENCIAL APLICAÇÃO COMO CORANTES
SENSIBILIZADORES EM DISPOSITIVOS FOTOELETROQUÍMICOS DE
GRATZEL**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de
Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais pela
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

Bauru

2019

Oshiro, Paula Beatriz.

Estudos sobre a utilização do pentacloro de nióbio na síntese de derivados cumarínicos com estrutura doador- π -aceptor com potencial aplicação como corantes sensibilizadores em dispositivos fotoeletroquímicos de Gratzel / Paula Beatriz Oshiro, 2019

125 f.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho
Tese (Doutorado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2019

1. Pentacloro de Nióbio. 2. Reação Multicomponente. 3. Cumarina. 4. Célula Solar
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE PAULA BEATRIZ OSHIRO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 08 dias do mês de abril do ano de 2019, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro do Departamento de Química - FC/Bauru, 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 / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, Prof. Dr. BRUNO HENRIQUE SACOMAN TORQUATO DA SILVA do(a) Instituto de Química / Universidade Federal de Uberlândia, Prof. Dr. CRISTIANO RAMINELLI do(a) Campus Diadema / Universidade Federal de São Paulo, Prof^ª Dr^ª ERIKA SOARES BRONZE-UHLE do(a) Faculdade de Ciências - / UNESP/Bauru, Prof. Dr. GILBERT BANNACH do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de PAULA BEATRIZ OSHIRO, intitulada **Estudos sobre a utilização do pentacloreto de nióbio na síntese de derivados cumarinicos com estrutura doador-aceptor com potencial aplicação como corantes sensibilizadores em dispositivos fotoeletroquímicos de Gratzel**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. 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

Bruno H. Sacoman P. de Silva
Prof. Dr. BRUNO HENRIQUE SACOMAN TORQUATO DA SILVA

Cristiano Raminelli
Prof. Dr. CRISTIANO RAMINELLI

Erika Soares Bronze Uhle
Prof^ª Dr^ª ERIKA SOARES BRONZE-UHLE

Gilbert Bannach
Prof. Dr. GILBERT BANNACH

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Jaime e Alice, ao meu irmão Gustavo e ao meu noivo José Luiz, pelo incentivo, amor e carinho, por acreditarem em mim, na minha capacidade e por estarem sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela minha vida, minha família e pela força de seguir nessa jornada. Por sempre me iluminar indicando o caminho correto a ser seguido. Sem a bênção dEle, nada disso seria possível.

Aos meus pais e meu irmão, por me apoiarem quando tomei a decisão de seguir na vida acadêmica. Pelos ensinamentos, amizade, carinho, exemplo e por estarem ao meu lado nos momentos de dificuldade. Ao meu noivo José Luiz, pelo amor e companheirismo, me levantando em meio às dificuldades dessa trajetória. Aos meus avós pela constante lição de vida. Em especial ao Odi Eiko (*em memória*) que me ensinou o quanto o estudo é importante na vida.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho, que chamo carinhosamente por “Chefe”. Em 2012 ele viu em mim mais do que eu mesma podia ver, em meio a inúmeras reprovações, ele acreditou na minha capacidade e abriu as portas do laboratório, momento em que minha vida mudou completamente. Só na pesquisa pude me apaixonar pela química como ela merece, e se hoje sou uma pessoa melhor, o Chefe tem grande participação em tudo isso. A confiança que ele depositou em mim eu jamais vou esquecer, assim como as conversas, conselhos, críticas, cobranças e grandes ensinamentos. Ele é um grande, literalmente, químico, profissional e amigo. Obrigada pelos 8 anos de convivência, e por me tornar a química que sou hoje. Serei eternamente grata pela oportunidade.

Agradeço aos colegas e amigos do melhor laboratório de pesquisa, Bruna (Chefa), Lucas, Giovanny (Vagabundo), Bruna Pastrello, Brunão, Willian (Monstro), José (The Queen), Lais, Luiza, Julia, Gyordanna e Vitor, pela ajuda durante os trabalhos, pelos momentos de estudos, brincadeiras e churrascos. Pelos sorrisos, abraços e brigas, que deixaram esta etapa ainda mais inesquecível.

Agradeço aos amigos Mayara (dos Santos), Natália (Nat), Renan (Peder), Daniel (Nego), Paula (Paulinha) e Dom Ricci, pelo apoio, força nos momentos difíceis, pelas orações e principalmente pela amizade verdadeira.

A CAPES pela bolsa concedida, à CBMM pelo Pentacloro de Nióbio e à FAPESP pelo apoio financeiro.

“Tudo o que temos de decidir é o que fazer com o tempo que nos é dado.”

Gandalf, O Senhor dos Anéis: A Sociedade do Anel

RESUMO

Derivados de cumarina representam uma grande e importante classe de produtos naturais com diversas atividades biológicas. Entretanto, com a eletrônica orgânica e a utilização de novos materiais como absorvedores de luz, derivados de cumarina têm despertado grande interesse da comunidade científica. As cumarinas possuem grande absorção na região visível e alto rendimento quântico de fluorescência, o que sugere ser um material promissor para aplicação como corantes em células solares. Entre os métodos de síntese de cumarina descritos na literatura, podemos citar a reação de Knoevenagel, Pechmann e Perkin. A reação multicomponente (RMC) é outro método de síntese dos derivados de cumarina e foi desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa. As RMCs ocorrem entre três ou mais reagentes em uma única etapa reacional, no mesmo frasco. Os compostos de interesse foram obtidos através dos reagentes de partida: 4-aminocumarina, derivados de aldeído e benzoilacetato de etila, catalisados por ácidos de Lewis. A reação ocorreu na presença de NbCl_5 , em N_2 , sob refluxo, em DCM, DCE, MeCN, MeOH ou THF durante 5, 24 ou 48 h. Essas foram as condições reacionais estudadas para se estabelecer protocolos de síntese para a formação dos produtos de interesse. Os resultados mais promissores foram obtidos em 24 h, com DCE e NbCl_5 , com rendimentos que variam entre 38 e 58%. As caracterizações ópticas mostraram um comprimento de onda de absorção em torno de 355 nm, emissão de fluorescência em torno de 420 nm e rendimento quântico de fluorescência chegando a 0,129%. Também foram utilizados os reagentes: furan-2-carboxaldeído, 2-tiofenocarboxaldeído, 4-metoxifenol, 3,5-dimetoxifenol, 3,4,5-trimetoxifenol, β -naftol, malonato de dimetila, ácido 3-etoxi-3-oxopropanóico e acetoacetato de metila, para a síntese de outros derivados de cumarina. Essas reações ocorreram na presença de NbCl_5 , em N_2 , a temperatura ambiente ou 50 °C, em DCM, DCE, MeCN ou MeOH, durante 48 h, 24 h, 12 h, 3 h ou 10 min. O pentacloreto de nióbio, que apresenta grande aplicabilidade em reações orgânicas, demonstrou ser capaz de catalisar apenas algumas dessas reações mencionadas, demonstrando um baixo rendimento e difícil purificação de inúmeros produtos formados.

Palavras-chave: Pentacloreto de Nióbio, Reações Multicomponentes, Cumarinas, Célula Solar.

ABSTRACT

Coumarin derivatives represent a large and important class of natural products with diverse biological activities. However, with organic electronics and the use of new materials as light absorbers, coumarin derivatives have aroused great interest from the scientific community. Coumarins have high absorption in the visible region and high fluorescence quantum yield, which suggests to be a promising material for application as dyes sensitized solar cells. Among the methods of coumarin synthesis described in the literature, we can mention the reaction of Knoevenagel, Pechmann and Perkin. The multicomponent reaction (MCR) is another method of synthesis of coumarin derivatives and was developed by our research group. MCRs occur between three or more reactants in a single reaction step, in the same flask. Compounds of interest were obtained from the starting reagents: 4-aminocoumarin, aldehyde derivatives and ethyl benzoylacetate, catalysed by Lewis acids. The reaction occurred in the presence of NbCl₅, in N₂, under reflux in DCM, DCE, MeCN, MeOH or THF for 5, 24 or 48 h. These were the reactional conditions studied to establish synthesis protocols for the formation of the products of interest. The most promising results were obtained in 24 h with DCE and NbCl₅ with yields ranging from 38 to 58%. The optical characterizations showed an absorption wavelength around 355 nm, fluorescence emission around 420 nm and fluorescence quantum yield reaching 0.129%. Also, the reactants: furan-2-carboxaldehyde, 2-thiophenecarboxaldehyde, 4-methoxyphenol, 3,5-dimethoxyphenol, 3,4,5-trimethoxyphenol, β-naphthol, dimethyl malonate, 3-ethoxy-3-oxopropanoic acid and methyl acetoacetate for the synthesis of other coumarin derivatives. These reactions occurred in the presence of NbCl₅, in N₂ at room temperature or 50 °C in DCM, DCE, MeCN or MeOH for 48 h, 24 h, 12 h, 3 h or 10 min. Niobium pentachloride, which has great applicability in organic reactions, has been shown to be able to catalyze only some of these reactions, demonstrating a low yield and difficult purification of the numerous products formed.

Keywords: Niobium Pentachloride, Multicomponent Reaction, Coumarin, Solar Cell.

LISTA DE ABREVIACOES

CBMM	Companhia Brasileira de Mineralogia e Minerao
CCD	Cromatografia em camada delgada
d	Dupleto
dd	Duplo Dupleto
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DCE	Dicloroetano
DCM	Diclorometano
DEPT-135	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer Using a 135 Degree Decoupler Pulse
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
[DMDBSI]. ₂ HSO ₄	1,3-Dimetil-2-oxo-1,3-bis(4-sulfobutil)imidazolidina-1:3-di-hidrogenossulfato
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
DSSC	<i>Dye-sensitized solar cells</i> - Células solares sensibilizadas por corantes
D- π -A	Doador-ponte π -Acceptor
Et ₃ N	Trietilamina
FTO	xido de estanho dopado com flúor
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> - Orbital molecular ocupado de maior energia
h ν	Fótons de luz

IC	<i>Internal conversion</i> - Conversão interna
ISC	<i>Intersystem crossing</i> - Cruzamento intersistemas
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	Espectroscopia na região do infravermelho
<i>J</i>	Constante de acoplamento
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> - Orbital molecular desocupado de menor energia
m	Multiplete
mmol	milimol
Mt	Megatoneladas (10^6 t)
PTSA	Ácido p-toluenossulfônico
RMC	Reação multicomponente
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMN ^{13}C	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RV	Relaxação vibracional
S_0	Singlete Fundamental
S_1	Singlete primeiro
S_2	Singlete segundo
t	Triplete

t	Tonelada
t. a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UV-Vis	Ultravioleta visível
Yb(OTf) ₃	Trifluorometanossulfonato de itérbio (III)
δ	Deslocamento químico em relação ao tetrametilsilano
λ	Comprimento de onda
λ _{abs}	Comprimento de onda de absorção
λ _{em}	Comprimento de onda de emissão
Φ _f	Rendimento quântico de fluorescência
ε	Absortividade molar

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura dimérica do Nb ₂ Cl ₁₀	25
Figura 2: Ácido e base de Lewis (McMURRY, 2010).	30
Figura 3: Estrutura básica das cumarinas (AUDISIO; et al. 2010).....	36
Figura 4: (1) Cleomiscosins D, extraído da <i>Acer mono</i> ; (2) Dracunculin, isolado da <i>Artemisia</i>	37
Figura 5: Representação dos estados eletrônicos	39
Figura 6: Diagrama de Jablonski.....	41
Figura 7: Célula sensibilizada por corante vs. célula convencional (BAROLO, 2014).....	44
Figura 8: Funcionamento de uma célula fotoeletroquímica de Grätzel (BAROLO, 2014). ...	45
Figura 9: Estrutura do corante sensibilizador do tipo D- π -A.	46
Figura 10: Exemplo de molécula com estrutura desejável para aplicação como corantes em DSSC.	47
Figura 11: Exemplos de corantes sensibilizadores de célula solar (INOKUCHI, 2006) (SUN, et al., 1997).	47
Figura 12: Estruturas de corantes à base de cumarinas.	48
Figura 13: Estrutura básica do 4 <i>H</i> -cromeno.	57
Figura 14: Derivados de benzaldeído utilizados nas RMCs	66
Figura 15: Espectro de RMN ¹ H para a 5-oxo-2,4-difenil-4,5-di-hidro-1 <i>H</i> -cromeno[4,3- <i>b</i>] piridina-3-carboxilato de etila (25a) em CDCl ₃	69
Figura 16: Espectro de RMN ¹³ C para a 5-oxo-2,4-difenil-4,5-di-hidro-1 <i>H</i> -cromeno[4,3- <i>b</i>] piridina-3-carboxilato de etila (25a) em CDCl ₃	70
Figura 17: Espectro de IV para a 5-oxo-2,4-difenil-4,5-di-hidro-1 <i>H</i> -cromeno[4,3- <i>b</i>] piridina- 3-carboxilato de etila (25a).....	72
Figura 18: Espectro de Absorbância vs Comprimento de Onda para o derivado 25a em Acetato de Etila	73
Figura 19: Espectro de absorção dos derivados de cromeno[4,3- <i>b</i>]piridina em acetato de etila	74
Figura 20: Espectro de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda do composto 25a	75

Figura 21: Espectro de emissão de fluorescência para os derivados de cromeno[4,3-b]piridina em acetato de etila	76
Figura 22: Espectro de UV-Vis comparativo dos produtos com suas respectivas oxidações.	79

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reação de alquilação de Friedel-Crafts	26
Esquema 2: Reação de acilação de Friedel-Crafts	26
Esquema 3: Reação de redução de derivados de benzaldeído com $NbCl_5/NaAlH_4$	26
Esquema 4: reação de oxidação de álcoois	27
Esquema 5: Reação de abertura de anéis de epóxidos	27
Esquema 6: Reação de Mukaiyama	27
Esquema 7: Reação de Sakurai	27
Esquema 8: Reação aldólica	27
Esquema 9: RMC para obtenção de pirrolo[3,2- <i>b</i>]pirróis.....	28
Esquema 10: RMC para obtenção de xantenos.....	28
Esquema 11: Síntese de derivados de fluoresceína	28
Esquema 12: Síntese de derivados de floroglucinol.....	29
Esquema 13: Síntese de derivados de cumarina	29
Esquema 14: Reações ácido-base segundo Lewis.....	30
Esquema 15: Esquema representativo de uma reação multicomponente.....	33
Esquema 16: Características das RMCs	34
Esquema 17: Síntese de α -aminoácidos	34
Esquema 18: RMC de Mannich na presença de vários ácidos de Lewis	35
Esquema 19: RMC para síntese de derivados cromênicos	35
Esquema 20: Condensação de Pechmann catalisada por ácidos	38
Esquema 22: RMC para síntese de derivados de di-hidroumarinas	52
Esquema 23: Derivado cumarínico com estrutura doador- π -aceptor.....	52
Esquema 24: Reação multicomponente entre 3,5-dimetóxfenol (7a), malonato de dimetila (8) e 2-tiofenocarboxaldeído (11), catalisada pelo $NbCl_5$	53
Esquema 25: Síntese dos grupos de ancoragem.....	54
Esquema 27: RMC para obtenção de derivados cromênicos.....	57
Esquema 28: Nova RMC entre 3,5-dimetóxfenol (7a), acetoacetato de metila (15) e 2-tiofenocarboxaldeído (11), catalisada pelo $NbCl_5$	57

Esquema 29: Reação multicomponente entre 3,5-dimetóxfenol (7a), ácido 3-etóxi-3-oxopropanóico (18) e 2-tiofenocarboxaldeído (9), catalisada pelo NbCl ₅	59
Esquema 30: Reação multicomponente entre 3,5-dimetóxfenol (7a), malonato de dimetila (8) e furan-2-carboxaldeído (20), catalisada pelo NbCl ₅	60
Esquema 31: Reação multicomponente entre 3,5-dimetóxfenol (7a), ácido 3-etóxi-3-oxopropanóico (18) e furan-2-carboxaldeído (20), catalisada pelo NbCl ₅	61
Esquema 32: RMC entre 4-aminocumarina (23), benzaldeído (9a) e benzoilacetato de etila (24).....	62
Esquema 33: Reação entre 4-hidroxycumarina (26) e acetato de amônio (27).	64
Esquema 34: RMC entre 4-aminocumarina (23), benzaldeído (9a) e benzoilacetato de etila (24), catalisada pelo NbCl ₅	64
Esquema 35: Proposta de mecanismo para a reação multicomponente promovida pelo NbCl ₅	68
Esquema 36: Oxidação dos compostos com DDQ.....	78
Esquema 37: Estrutura dos corantes a serem testados.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reserva e produção mundial de nióbio.	22
Tabela 2: Produção bruta do nióbio no Brasil em 2015.	22
Tabela 3: Classificação de ácidos de Lewis (CONSTANTINO, 2004).	31
Tabela 4: Catalisadores e rendimentos da reação de Mannich (WANG, et al., 2007).	35
Tabela 5: Condições reacionais dos testes para a síntese dos derivados de 2-oxo-4-(tiofen-2-il)croman-3-carboxilato de metila (12a).	54
Tabela 6: Reação multicomponente entre derivados fenólicos, malonato de dimetila e 2-tiofenocarboxaldeído.	56
Tabela 7: Condições reacionais dos testes para a síntese dos derivados de 6,8-dimetoxi-2-metil-4-(tiofen-2-il)-4 <i>H</i> -cromeno-3-carboxilato de metila (17).	58
Tabela 8: Condições reacionais dos testes para a síntese dos derivados de 6,8-dimetoxi-2-oxo-4-(tiofen-2-il)croman-3-carboxilato de etila (19).	59
Tabela 9: Condições reacionais dos testes para a síntese dos derivados de 4-(furan-2-il)-2-oxocroman-3-carboxilato de metila (21).	61
Tabela 10: Condições reacionais dos testes para a síntese dos derivados de 4-(furan-2-il)-6,8-dimetoxi-2-oxocroman-3-carboxilato de etila (22)	62
Tabela 11: Resultados de CHEN, 2013.	63
Tabela 12: Condições reacionais dos testes para a síntese dos derivados de 5-oxo-2,4-difenil-4,5-di-hidro-1 <i>H</i> -cromeno[4,3- <i>b</i>] piridina-3-carboxilato de etila (25a).	65
Tabela 13: Reação multicomponente entre 4-aminocumarina (23), derivado de benzaldeído (9a-j) e benzoilacetato de etila (24).	66
Tabela 14: Dados Espectrais de RMN de ¹ H do composto 25a (CDCl ₃)	70
Tabela 15: Dados espectrais de RMN de ¹³ C do composto 25a (CDCl ₃)	71
Tabela 16: Comprimento de onda máximo para os derivados de cromeno[4,3- <i>b</i>]piridina em acetato de etila.	74
Tabela 17: Resultados dos processos fotofísicos para os derivados de cromeno[4,3- <i>b</i>]piridina	77
Tabela 18: Rendimentos da reação de oxidação com DDQ	78
Tabela 19: Comparativo entre o λ _{máx} para os produtos oxidados	79
Tabela 20: Concentrações dos corantes adsorvidos em TiO ₂	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	NIÓBIO	21
1.2	PENTACLORETO DE NIÓBIO	24
1.3	ÁCIDO DE LEWIS	30
1.4	REAÇÕES MULTICOMPONENTES.....	33
1.5	CUMARINAS	36
1.6	PROCESSOS FOTOFÍSICOS.....	39
1.7	CÉLULAS SOLARES	44
2	OBJETIVO.....	50
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
3.1	SÍNTESE DE DERIVADOS DE CUMARINA CATALISADA PELO PENTACLORETO DE NIÓBIO.....	52
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DE CROMENO[4,3-B]PIRIDINA 69	
3.3	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS DERIVADOS DE CROMENO[4,3- B]PIRIDINA.....	73
3.4	CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE.....	80
4	PARTE EXPERIMENTAL	83
4.1	PROCEDIMENTO GERAL DAS REAÇÕES MULTICOMPONENTES PARA PREPARAÇÃO DOS DERIVADOS DE CUMARINA	83
4.1.1	Síntese dos derivados de 2-oxo-4-(tiofen-2-il)croman-3-carboxilato de metila (14a- d)	83
4.1.2	Síntese dos derivados de 6,8-dimetoxi-2-metil-4-(tiofen-2-il)-4 <i>H</i> -cromeno-3- carboxilato de metila (10).....	83
4.1.3	Síntese dos derivados de 6,8-dimetoxi-2-oxo-4-(tiofen-2-il)croman-3-carboxilato de etila (12)	84
4.1.4	Síntese dos derivados de 4-(furan-2-il)-2-oxocroman-3-carboxilato de metila (16) 84	

4.1.5 Síntese dos derivados de 4-(furan-2-il)-6,8-dimetoxi-2-oxocroman-3-carboxilato de etila (17)	85
4.1.6 Síntese da 4-aminocumarina (20).....	85
4.1.7 Síntese dos derivados de 5-oxo-2,4-difenil-4,5-di-hidro-1 <i>H</i> -cromeno[4,3-b]piridina-3-carboxilato de etila (23a-j).....	86
4.1.8 Oxidação dos derivados de cromeno[4,3-b]piridina com DDQ (26a-i)	87
4.2 ANÁLISES REALIZADAS.....	87
4.3 MONTAGEM DAS CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE.....	88
4.4 DADOS ESPECTROSCÓPICOS.....	89
5 CONCLUSÃO.....	94
6 REFERÊNCIAS.....	96
7 APÊNDICE.....	110

1. INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 NIÓBIO

Nióbio (Nb), nome dado em homenagem à Niobe, filha de Tântalo (mitologia), anteriormente chamado de columbium (Cb), por ter sido encontrado em amostras de columbita, foi descoberto em 1801 pelo britânico Hatchett (WEEKS, 1968) e isolado somente em 1866 por Bloomstrand (SCHLEWTIZ, 1996). Somente em 1949 foi oficializado o nome Nióbio pela IUPAC (GREENWOOD, 1992).

Na natureza o nióbio não se apresenta em um estado livre, como metal, geralmente é encontrado em conjunto com o tântalo devido a sua afinidade geoquímica com esse elemento. Existem mais de 90 espécies de minerais de nióbio e tântalo, as mais comuns são (JÚNIOR, 2013):

- Columbita ou tantalita: possui fórmula $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{M}_2\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) dependendo do metal predominante (GREENWOOD, 1992), pode chegar a 76% de Nb_2O_5 ;
- Pirocloro: fórmula $(\text{Na}_3, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti})(\text{O}, \text{F})_7$ contém 71% de Nb_2O_5 no máximo;
- Bariopirocloro: $(\text{Ba}, \text{Sr})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_7$, com teor máximo de 67% de Nb_2O_5 ;
- Loparita: $[(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6]$, com teor máximo de 20% de Nb_2O_5 ;
- Pandaíta: $[(\text{Ba}, \text{Sr})_2(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_7]$.

Sendo a columbita e o pirocloro as principais fontes de nióbio no Brasil e no mundo.

O Brasil possui as maiores reservas mundiais de nióbio (98,2%), seguido por Canadá (províncias de Québec e Ontário), Austrália (província da Austrália Ocidental), Egito, República Democrática do Congo, Groenlândia (território pertencente à Dinamarca), Rússia (Sibéria), Finlândia dentre outros. É também o maior produtor mundial da substância, representando mais de 90% do total mundial (PINHEIRO/DNPM, 2018) (Tabela 1).

O Brasil exportou aproximadamente 71.263 t de liga Fe-Nb, com 47.034 t de nióbio contido, aproximadamente 90% de sua produção e 880 t de óxido de nióbio no ano de 2014. A liga Fe-Nb gerou uma receita de US\$ 1,7 bilhão em exportações no ano de 2014. Os Países Baixos (Holanda) com 29% do total, seguidos por China (22%), Cingapura (16%), Estados Unidos (14%) e Japão (11%) foram os principais países importadores da liga ferro-nióbio (PINHEIRO/DNPM, 2018) (Tabela 1).

Tabela 1: Reserva e produção mundial de nióbio.

Discriminação	Reservas ⁽¹⁾ (t)		Produção ⁽²⁾ (t)		
	2014 ^(p)	2012(r)	2013(r)	2014(p)	(%)
Países					
Brasil	10.827.843	82.214	76.899	88.771	83,67
Canadá	200.000	4.710	5.260	5.000	5,28
Outros países	nd	370	1000	1000	1,05
Total	>11.027.843	87.299	83.159	94.771	100,00

Fonte: DNPM / DIPLAM (RAL), *USGS Mineral Commodity Summaries* – 2016

(1) Reserva lavrável em pirocloro contido no minério; (2) Dados referentes à Nb₂O₅ contido no concentrado; (p) Preliminar; (r) Revisado; nd: não disponível.

Tabela 2: Produção bruta do nióbio no Brasil em 2015.

Local	Quantidade bruta (t)	Nb ₂ O ₅ Contido (t)	Teor Médio de Nb ₂ O ₅ (%)
Amazonas (columbita-tantalita)	6.012.674	1.000	0,02%
Goiás (pirocloro)	6.295.066	48.870	0,78%
Minas Gerais (pirocloro)	3.297.810	90.535	2,75%
Rondônia (columbita-tantalita)	2.135.793	463	0,02%

Fonte: PINHEIRO/DNPM, 2018

As reservas lavráveis de nióbio no Brasil estão nos estados de Minas Gerais, Amazonas, Goiás, Rondônia e Paraíba (Tabela 2). Em Minas Gerais as principais reservas encontram-se em Araxá com 411,5 Mt de minério de pirocloro [(Na,Ca)₂Nb₂O₆(OH,F)] lavráveis. Já em Goiás, as principais reservas estão em Catalão com 106,8 Mt de minério pirocloro. No Amazonas destaca-se o depósito de Pitinga, com uma reserva lavrável de 159,7 Mt de minério columbita-tantalita e de modo menos representativo, o Estado de Rondônia com reservas lavráveis de 42,1 Mt (DNPM, 2016).

Aproximadamente 85 a 90% da produção mundial de nióbio é destinado à indústria de aços e ligas, que utilizam cerca de 40 a 70% do metal (ECKERT, 1996). O nióbio pode ser utilizado na fabricação de aços devido a sua afinidade com o carbono. Nos aços feitos com nióbio, são utilizados cerca de 400 gramas de nióbio para cada tonelada de aço (JÚNIOR,

2013). O aço inoxidável com nióbio garante melhor desempenho nas condições de trabalho em temperatura elevada, garantindo maior durabilidade à peça. O aço é constituído, basicamente por carbonetos de alta dureza, como cromo, tungstênio, molibidênio, vanádio e cobalto. No desenvolvimento do aço de alto desempenho, o nióbio aparece como elemento formador de carbonetos (NbC), muito utilizado em cilindros de laminadores e eletrodos para endurecimento superficial (PATEL; KHUL'KA, 2001; MME, 2010). O uso do nióbio em ferros fundidos é mais recente, por exemplo, em anéis de segmentos e camisas de cilindros nos motores automotivos, na indústria de mineração do cimento. Os corpos moedores e as máquinas de jateamento são compostos por ferro fundido misturado ao nióbio e também é adicionado em discos de freios de caminhões. Em todos estes casos, o nióbio é adicionado, dando origem a carbonetos adequados para uso em situações severas de desgaste e abrasão (JÚNIOR, 2013).

Na indústria aeroespacial, a liga C-103 é composta de nióbio, háfnio e titânio. Resistente a temperaturas acima de 1300 °C, esta liga é utilizada como material refratário e tem capacidade de aceitar revestimentos contra oxidação, sendo utilizada em propulsores e bocais de foguetes. Em geradores de alta potência usados nos caças F15 e F16, está sempre presente na saia do motor Pratt & Whitney F100. As ligas nióbio-titânio tem seu uso em: implantes cirúrgicos; componentes de nióbio-titânio resistentes à ignição que são utilizados por mineradoras na extração de ouro e plataformas marítimas com cabos anódicos de nióbio platinizados para proteção catódica (contra corrosão), lâminas de barbear, lâminas de nióbio puro usadas na produção de diamantes sintéticos e para alvos de evaporação usados na indústria eletrônica (JÚNIOR, 2013).

Outra aplicação siderúrgica importante do nióbio é nas superligas, que são projetadas para resistir a atmosferas oxidantes, corrosivas e sob altas temperaturas por longos períodos de tempo. A INCONEL 718, é umas das superligas mais importantes, possuindo cerca de 5,3% de nióbio. Alguns motores de jatos, feitos a partir dessa liga podem possuir até 300 kg de nióbio puro. (JÚNIOR, 2013).

Os compostos Nb₃Ge, Nb₃Sn, assim como as ligas de nióbio e titânio são utilizados em ímãs supercondutores (LINDENHOVIUS et.al, 2000; NAVE, 2008). Estes ímãs supercondutores são usados em equipamentos de ressonância magnética nuclear, assim como, em aceleradores de partículas (GLOWACKI et.al, 2002).

O Nióbio é um metal de transição do grupo 5 ou 5B da Tabela Periódica, mesmo grupo do tântalo (Ta), vanádio (V) e dúbnio (Db). Possui cor prateada brilhante assim como a maioria dos metais de transição, e em sua forma pura é moderadamente mole e dúctil. Possui estrutura cúbica de corpo centrado e possui altos pontos de fusão e ebulição, respectivamente 2468 °C e 4744 °C. É resistente a corrosão, devido à formação de óxido em sua superfície. Apresenta estados de oxidação de (-I) à (+V), porém apresenta baixa tendência de formar compostos iônicos nos estados de oxidação maiores (LEE, 1999; SCHLEWTIZ, 1996). Possui número atômico 41 e massa atômica relativa de 92,9064 (McGRAW, 1977), massa específica de 8,57 g/cm³, grau de dureza 6 na escala Mohs (HIRAO, 1997; JÚNIOR, 2013).

O nióbio pode facilmente acomodar um grande número de ligantes apresentando diferentes números de coordenação (BROWN, 1973; HUBERT-PFALZGRAF, 1996). Por esta razão sua química de organometálicos é muito rica e um grande número de novos complexos de nióbio tem sido relatado em várias publicações (WIGLEY, 1996).

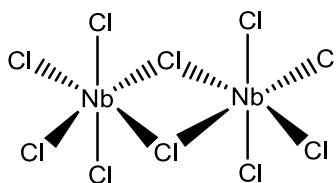
A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), mais importante fornecedor mundial de nióbio e da tecnologia deste metal, é inteiramente integrada, desde a mina até produtos finais atendendo às necessidades do consumidor final. A CBMM está utilizando em sua mina caçambas mais leves em caminhões que transportam o minério. Isto se deve ao fato de que estas caçambas utilizam o aço microligado ao nióbio. Sete caminhões demonstraram ganhos em várias frentes depois da redução de mais de 25% no peso das caçambas, que anteriormente era de 7,4 toneladas e depois da adição do aço microligado ao nióbio passaram a ter 5,5 toneladas por unidade, o que permitiu uma quantidade maior de minério transportado por trecho e reduziu o consumo de combustível nas viagens quando os caminhões voltam descarregados. Reduções nos custos com manutenções também foram evidenciados, já que os aços microligados ao nióbio são mais resistentes. Outra vantagem é que o investimento inicial foi recuperado em dois meses (DNPM, 2014)

1.2 PENTACLORETO DE NIÓBIO

O pentacloreto de nióbio (NbCl₅) é um dos inúmeros compostos que o nióbio pode formar, e sua obtenção se dá principalmente pela cloração do nióbio metálico a 300-350 °C, sendo disponível comercialmente (SCHLEWTIZ, 1996). Apresenta-se como um sólido de cor amarelo limão, em forma de dímero (Figura 1), em um arranjo octaédrico distorcido, onde cada metal é rodeado por seis átomos de cloro, sendo que dois cloros formam uma ponte entre

os dois átomos de nióbio (LACERDA JR. et.al, 2012). Em contato com o ar se hidrolisa facilmente em HCl e NbOCl_3 ou $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ácido nióbico). É solúvel em solventes orgânico, como a acetonitrila (FAIRBROTHER, 1967) e forma complexos estáveis, na proporção 1:1, com vários ligantes doadores de elétrons, como aminas terciárias, tioéteres, nitrilas, etéres, etc (LACERDA JR. et.al, 2012).

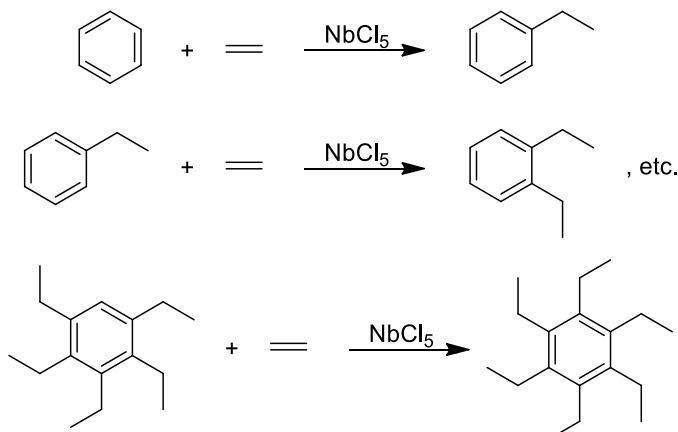
Figura 1: Estrutura dimérica do $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$.



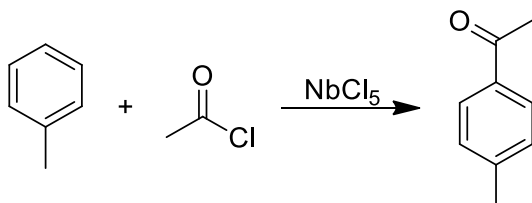
O NbCl_5 é altamente eletrofílico, agindo como um forte ácido de Lewis, devido a essa característica vem apresentando grande aplicabilidade em reações orgânicas no Brasil e no mundo (LACERDA JR.; et al, 2012; ARPINI; et al, 2015).

A reação de alquilação de Friedel-Crafts entre benzeno e etileno, levando a formação de produtos poli-alquilados em 1937, é o primeiro relato do uso do pentacloroeto de nióbio como catalisador (Esquema 1) (GROSSE; IPATIEFF, 1937). Posteriormente, em 1942, Dermer e Billmeier propuseram seu uso na reação de acilação de Friedel-Crafts do tolueno com cloreto de acetila. Esta reação apresentou um rendimento de 70%, semelhante ao da reação catalisada pelo AlCl_3 , porém, a reação foi mais lenta (Esquema 2) (DERMER; BILLMEIER, 1942). Também é possível fazer a redução de vários compostos orgânicos com um composto de nióbio de baixa valência preparado pelo tratamento do NbCl_5 com NaAlH_4 (Esquema 3) (SATO; OSHIMA, 1982).

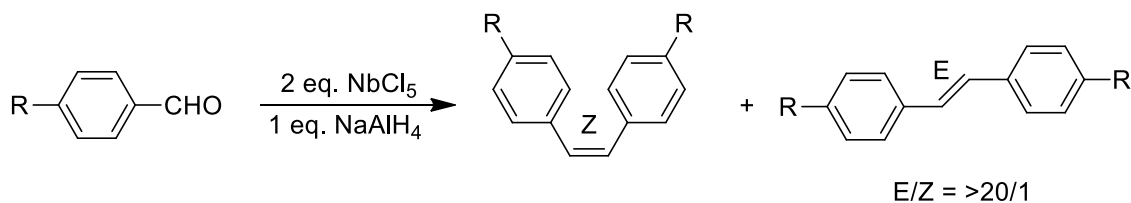
Esquema 1: Reação de alquilação de Friedel-Crafts (GROSSE; IPATIEFF, 1937).



Esquema 2: Reação de acilação de Friedel-Crafts (DERMER; BILLMEIER, 1942).

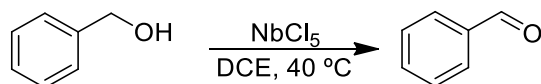


Esquema 3: Reação de redução de derivados de benzaldeído com $\text{NbCl}_5/\text{NaAlH}_4$ (SATO; OSHIMA, 1982).

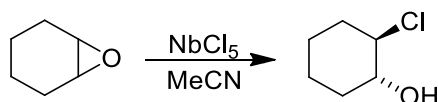


Existem inúmeras reações descritas na literatura sobre a aplicação dos compostos de nióbio em síntese orgânica, dentre as quais podemos citar as seguintes: reação de oxidação de álcoois (Esquema 4) (BATISTA; et al, 1997), reação de abertura de anéis de epóxidos (Esquema 5) (CONSTANTINO; LACERDA; ARAGÃO, 2001), reação de Mukaiyama (Esquema 6) (KOBAYASHI; BUSUJIMA; NAGAYAMA, 2000), reação de Sakurai (Esquema 7) (MAETA; et al, 1995), reação aldólica e aza-aldólica (Esquema 8) (ANDRADE; et al, 2004), entre outras.

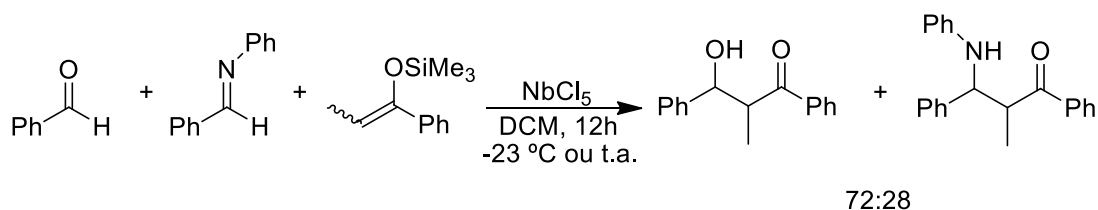
Esquema 4: reação de oxidação de álcoois (BATISTA et al., 1997).



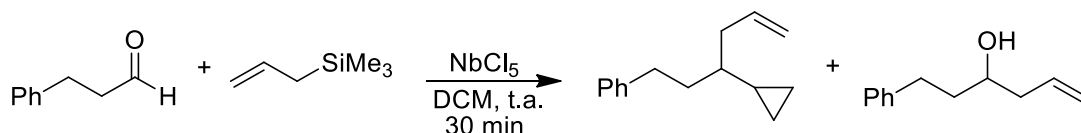
Esquema 5: Reação de abertura de anéis de epóxidos (CONSTANTINO; LACERDA; ARAGÃO, 2001).



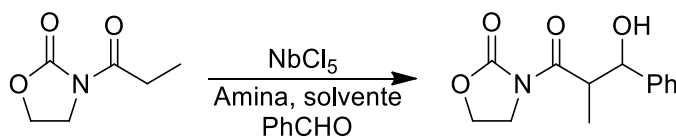
Esquema 6: Reação de Mukaiyama (KOBAYASHI; BUSUJIMA; NAGAYAMA, 2000).



Esquema 7: Reação de Sakurai (MAETA et al, 1995).



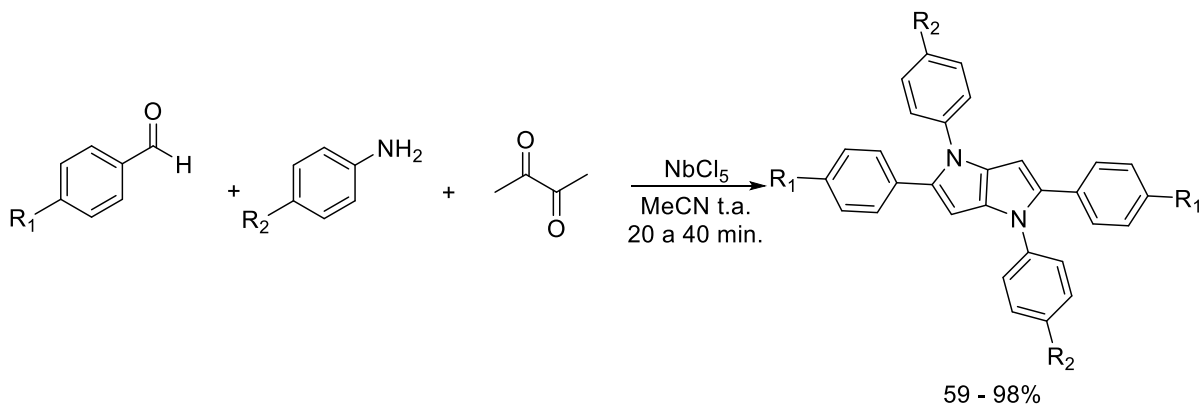
Esquema 8: Reação aldólica (ANDRADE, C. et al., 2004)



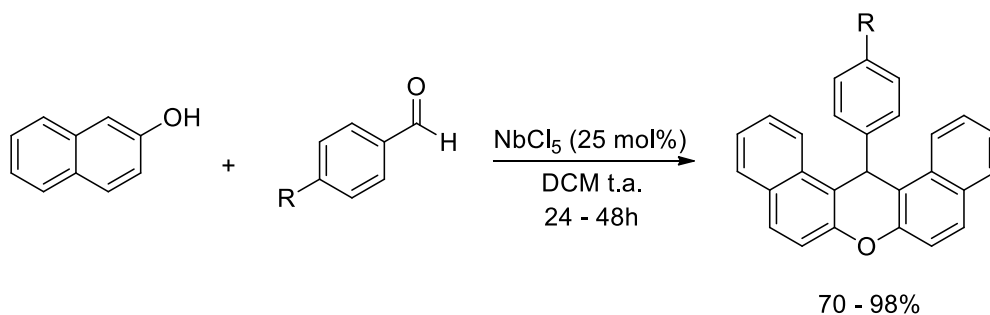
Em meio à grande utilidade do nióbio, nosso grupo de pesquisa visa promover a aplicação do pentacloreto, como catalisador ou promotor, em diversos tipos de reações multicomponentes, onde podemos citar trabalhos publicados recentemente, como por exemplo: o uso do NbCl_5 na síntese de pirrolo[3,2-*b*]pirróis (MARTINS, et al. 2018) (Esquema 9), síntese de xantenos (MARTINS, et al. 2017) (Esquema 10), síntese de derivados de fluoresceína (Esquema 11) (SILVA, et al. 2017), derivados de floroglucinol (Esquema 12)

(SANTOS, et al. 2017), síntese de derivados de cumarina (Esquema 13) (SANTOS; SILVA-FILHO, 2017), etc.

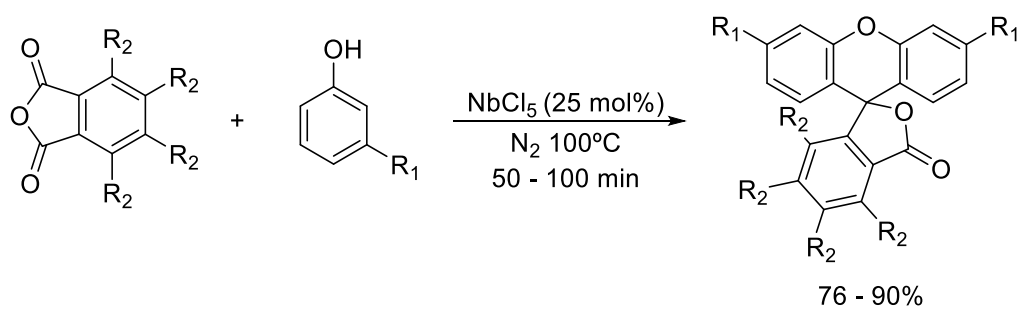
Esquema 9: RMC para obtenção de pirrolo[3,2-*b*]pirróis (MARTINS, et al. 2018).



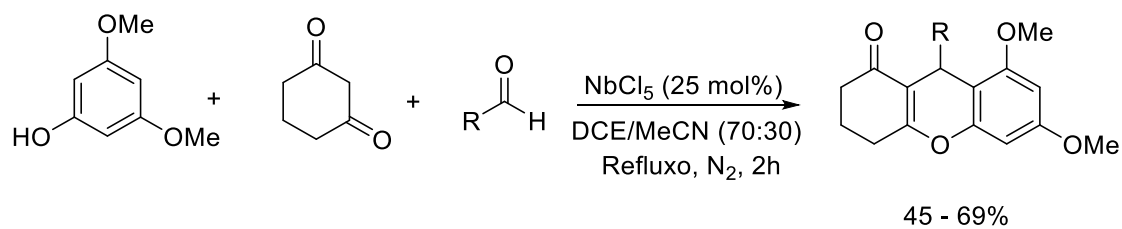
Esquema 10: RMC para obtenção de xantenos (MARTINS, et al. 2017).



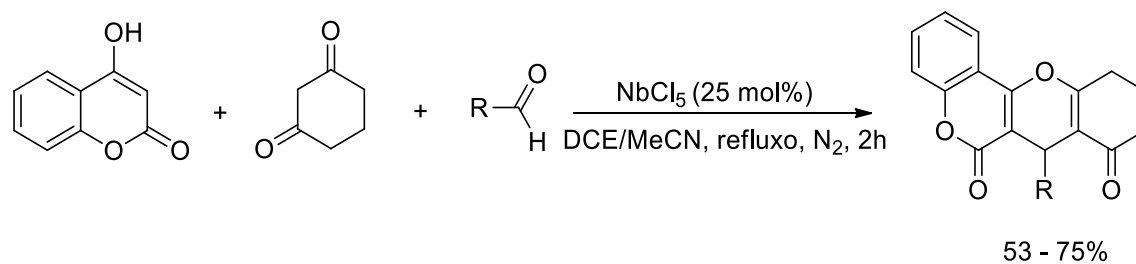
Esquema 11: Síntese de derivados de fluoresceína (SILVA, et al. 2017).



Esquema 12: Síntese de derivados de floroglucinol (SANTOS, et al. 2017).



Esquema 13: Síntese de derivados de cumarina (SANTOS; SILVA-FILHO, 2017).

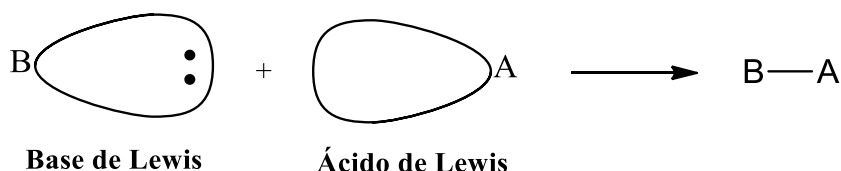


1.3 ÁCIDO DE LEWIS

Ao longo dos anos, diversas teorias tentam explicar os conceitos e as características inerentes aos ácidos e as bases. Dentre elas, em 1938, Gilbert Newton Lewis, propôs uma definição mais ampla que as demais definições já existentes para ácidos e bases, como por exemplo, as definições propostas por Arrhenius e Bronsted-Lowry (CONSTANTINO, 2004).

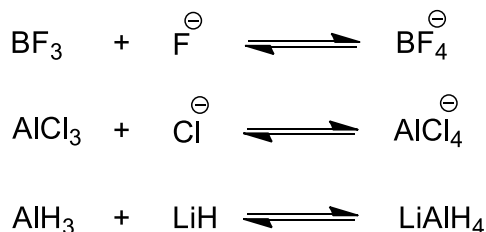
Um ácido de Lewis é uma substância que aceita um par de elétrons e uma base de Lewis é uma substância que doa um par de elétrons (McMURRY, 2010). O par de elétrons doado é compartilhado entre o ácido e a base por uma ligação covalente (Figura 2) (CONSTANTINO, 2004).

Figura 2: Ácido e base de Lewis (McMURRY, 2010).



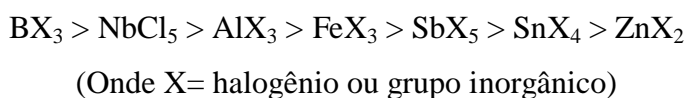
O fato de um ácido de Lewis ser capaz de aceitar um par de elétrons significa que ele deve possuir um orbital vazio. Desse modo, a definição de Lewis de acidez inclui muitas espécies além do íon H^+ . Por exemplo, vários cátions metálicos, como o Mg^{2+} são ácidos de Lewis porque eles aceitam um par de elétrons quando formam uma ligação com uma base. Do mesmo modo, compostos contendo elementos do grupo 3A, como BF_3 e $AlCl_3$, são ácidos de Lewis porque possuem orbitais de valência não preenchidos e podem aceitar pares de elétrons de bases de Lewis. Similarmente, muitos compostos de metais de transição, como $TiCl_4$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ e $NbCl_5$ são ácidos de Lewis (Esquema 14) (McMURRY, 2010).

Esquema 14: Reações ácido-base segundo Lewis.



Segundo Lewis, ácidos são representados geralmente na forma MX_n , no qual X é o ligante (halogênio, amina, etc.), M é o metal e n é a valência do metal (CORMA, 2003).

Difícilmente pode-se medir a força de um ácido de Lewis quantitativamente, uma vez que a força de um ácido de Lewis depende da natureza da base. Dessa forma, fica inviável construir tabelas comparativas de força de ácidos como se faz para os ácidos de Arrhenius e Bronsted-Lowry ou então para a escala de pKa. Entretanto, de uma maneira aproximada, é possível medir qualitativamente a força dos ácidos Lewis. Uma sequência básica da força de alguns ácidos de Lewis é representado a seguir (CONSTANTINO, 2004).



Entretanto, é importante frisar que esta sequência é superficial e pouco precisa, e que existem ácidos de Lewis mais fortes e mais fracos que não foram expressos nela. Pearson, propôs, em 1963, uma certa classificação para os ácidos de Lewis, com o intuito explicar a reatividade caótica deles. Segundo Pearson, ácidos duros preferem bases duras e ácidos moles preferem bases moles. Esta definição de dureza e moleza dos ácidos é baseada nas características do átomo que vai receber o par de elétrons, os ácidos duros apresentam átomos pequenos, com alto caráter positivo, e não são facilmente polarizáveis, enquanto que os átomos moles são grandes, e apresentam um baixo caráter positivo e têm alguns elétrons de valência que podem ser facilmente removidos (McMURRY, 2010). A Tabela 3 mostra a classificação de alguns ácidos de Lewis.

Tabela 3: Classificação de ácidos de Lewis (CONSTANTINO, 2004).

	Duros	Intermediários	Moles
Ácidos de Lewis	$H^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+},$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+},$	$M^0, Cu^+, Ag^+, Hg^+,$ $Pb^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+},$ $BH_3, I_2, Br_2,$ Carbenos
	$Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Cr^{2+},$	$Ni^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+},$	
	$Fe^{3+}, BF_3, B(OR)_3,$	$Ru^{2+}, Sb^{2+}, Bi^{2+},$	
	$AlMe_3, AlCl_3, AlH_3,$	$SO_2, BMe_3, NO^+,$	
	SO_3, RCO^+, CO_2	$R_3C^+, C_6H_5^+$	

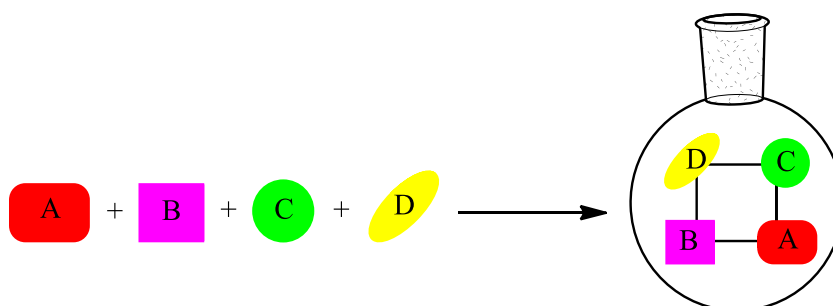
A dureza dos ácidos e das bases também pode ser relacionada com a eletronegatividade. As bases, por exemplo, têm sua dureza aumentada de acordo com a

eletronegatividade. Desta forma, para halogênios a ordem é $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$, e para uma segunda série de ânions, $F^- > HO^- > H_2N^- > H_3C^-$. Para cátions, a dureza está relacionada com o tamanho e aumenta com o aumento da carga, então, $H^+ > Li^+ > K^+$. Para o próton, a ausência de elétrons, torna-o infinitamente duro (CAREY, 2007).

1.4 REAÇÕES MULTICOMPONENTES

As reações multicomponentes (RMCs) são geralmente definidas como um processo em que três ou mais reagentes combinam-se, em um mesmo frasco reacional, para formar um produto que tenha características estruturais de cada reagente utilizado, gerando produtos com uma boa complexidade estrutural em apenas uma etapa (Esquema 15). As RMCs também possuem vantagens adicionais de serem seletivas e terem economia de átomos (BIENAYMÉ, 2000), apresentando um papel muito importante na metodologia sintética moderna (ISAMBERT, 2008).

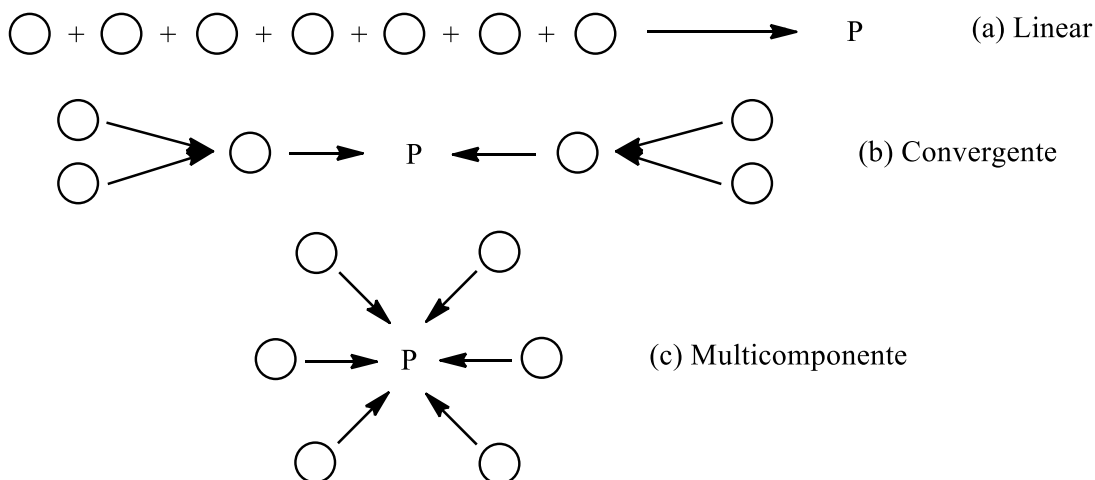
Esquema 15: Esquema representativo de uma reação multicomponente.



As vantagens oferecidas pelas RMCs são a simplicidade e eficiência quando comparada com as reações químicas tradicionais. Também apresentam como características principais uma ótima eficiência da formação de ligações químicas e alta convergência. O Esquema 16 apresenta algumas características das RMCs (ZHU; BIENAYMÉ, 2005). Os reagentes de partida podem se combinar de diferentes modos dependendo de sua reatividade:

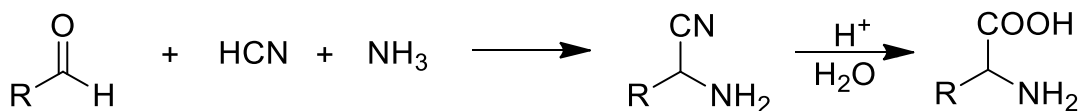
- **Linear:** ocorre através de uma sequência de eventos, ou seja, a formação de uma determinada molécula torna a espécie em questão reativa frente a outro reagente presente no mesmo meio reacional. Isto ocorre de forma sequencial até a formação do produto final (Esquema 16a).
- **Convergente:** devido à reatividade, a reação pode ter início em mais de um ponto, ocorrendo então à união de dois intermediários vindos de outras reações no mesmo meio de reação (Esquema 16b).
- **Multicomponente:** quando os reagentes de partida apresentam grande afinidade, pode haver uma reação na qual não há formação de intermediários, mas a quantidade de diferentes produtos aumentará (Esquema 16c).

Esquema 16: Características das RMCs (ZHU; BIENAYMÉ, 2005).



A primeira reação multicomponente aconteceu de forma acidental e foi relatada em 1850 por Adolph Strecker com a síntese de α -aminonitrilas a partir de uma reação tri-componente entre aldeídos, HCN e NH_3 . A hidrólise dessas α -aminonitrilas resulta em uma mistura de α -aminoácidos (Esquema 17) (MÜLLER, 2014).

Esquema 17: Síntese de α -aminoácidos (MÜLLER, 2014).



Dentre as reações multicomponentes mais conhecidas podemos citar as reações de Biginelli (KAPPE; STADLER, 2004), Hantzsch (REDDY; REGHU, 2008), Mannich (VERKADE; et al, 2008), Passerini (DESIMONI; et al, 2008), Strecker (CONNON, 2008; KANAI; et al, 2005) e Ugi (DOMLING; UGI, 2000), sendo estes procedimentos sintéticos largamente utilizados na indústria farmacêutica (CORDIER; et al, 2008) para o desenvolvimento de novos fármacos através da utilização da química combinatória (BIENAYMÉ, 2000).

A utilização de catalisadores (metálicos, ácidos ou enzimáticos) no desenvolvimento das RMCs também tem sido alvo de pesquisas em diversos grupos de pesquisas (WANG; et al., 2007). O Esquema 18 apresenta a reação multicomponente de Mannich na presença de diferentes ácidos de Lewis.

Esquema 18: RMC de Mannich na presença de vários ácidos de Lewis (WANG, et al., 2007).

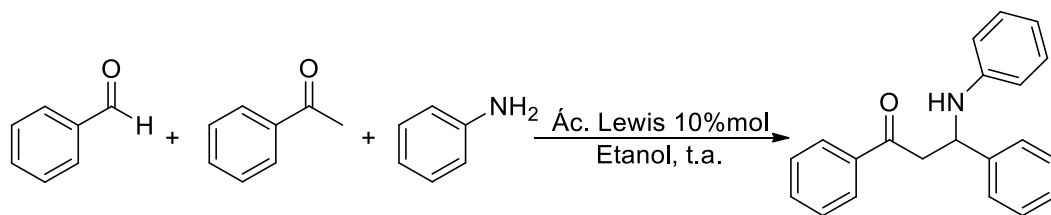


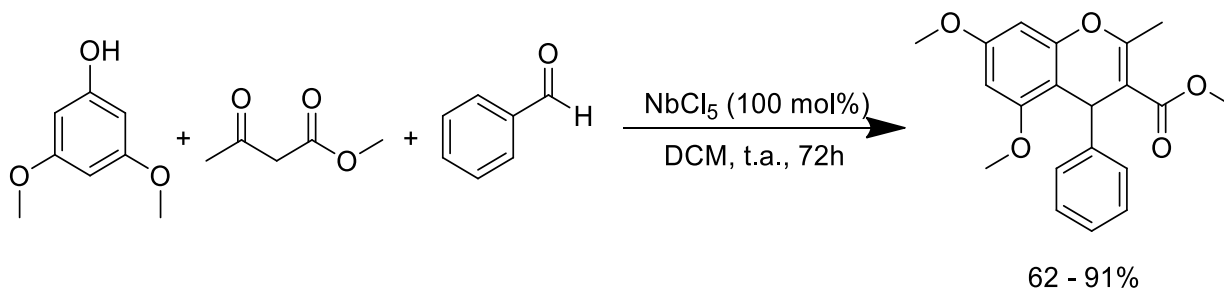
Tabela 4: Catalisadores e rendimentos da reação de Mannich (WANG, et al., 2007).

	Tempo (horas)	Rendimento (%)
Sem catalisador	48	0
AlCl₃	24	0
FeCl₃	24	0
InCl₃	24	0
NbCl₅	12	95

Analisando o Esquema 18 e a Tabela 4, podemos verificar que apenas o Pentacloreto de Nióbio (NbCl₅) é capaz de favorecer a ocorrência da RMC de Mannich, demonstrando o seu alto poder catalítico, favorecendo a ocorrência da reação em um curto tempo reacional com um alto rendimento, sendo que a mesma reação não se processa na presença de AlCl₃, um forte catalisador utilizado em diversas reações químicas.

Existe uma grande variedade de reações orgânicas multicomponentes descritas na literatura, mas podemos destacar a síntese de derivados cromênicos, realizada por nosso grupo de pesquisa (OSHIRO; et al, 2015) (Esquema 19). Essa reação serviu como base para muitas das reações testadas neste trabalho.

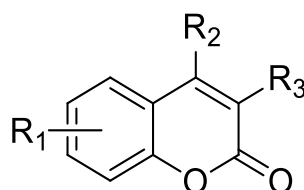
Esquema 19: RMC para síntese de derivados cromênicos (OSHIRO; et al, 2015).



1.5 CUMARINAS

As cumarinas apresentam em sua estrutura básica um anel benzênico ligado a um anel lactônico (Figura 3). as cumarinas são subdivididas em quatro grupos, conforme a substituição encontrada nesses anéis: hidroxycumarinas ou metoxycumarinas, piranocumarinas, furanocumarinas, e cumarinas isoprenílicas (AUDISIO; et al. 2010).

Figura 3: Estrutura básica das cumarinas (AUDISIO; et al. 2010).



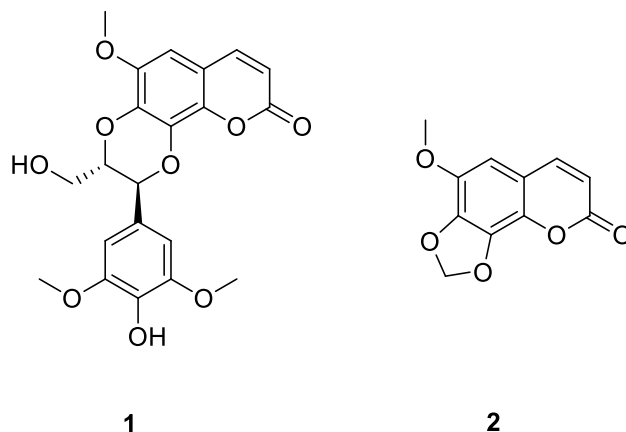
A importância biológica das cumarinas faz com que o desenvolvimento de estratégias para a sua síntese seja significativa. Desde a primeira vez em que foi isolada, em 1820, de flores de trevo (*Melilotus officinalis*) e de sementes de Cumaru, mais de 1400 cumarinas naturais foram isoladas. Esse produto natural constitui uma classe de metabólitos secundários derivados do ácido cinâmico, amplamente difundido no reino vegetal (em gramíneas de citros e em folhas de alguns vegetais) (ROBERTS, 1965; HOULT, 1988). Podem ser encontradas sozinhas ou combinadas com açúcares ou ácidos. Devido às suas características odoríferas, são utilizadas na fabricação de perfumes e agentes flavorizantes, como repelentes de insetos. Outra propriedade muito peculiar é a de inibir a germinação de alguns tipos de sementes (ROBERTS, 1965). Foi também o primeiro perfume natural sintetizado a partir de produtos químicos derivados do alcatrão da hulha (ROBERTS, 1965). A FDA (Food and Drug Administration, USA) proibiu o seu uso como aditivo alimentício, devido à sua potencial hepatotoxicidade (HAZELETON, 1956; HAGAN, 1967). Há evidências de que algumas cumarinas possam ser carcinogênicas (ROBERTS, 1965). Entretanto, as mais diversas aplicações desta classe de compostos superam eventuais aspectos negativos, as quais podem estar relacionadas com a inibição de enzimas e com a sua capacidade de suprimir espécies reativas de oxigênio (HOULT, 1988).

A cumarina é um princípio ativo natural que pode ser encontrado em diversas plantas e frutas, como no agrião, guaco, canela, chicória, cumaru, emburana, sucupira, chambá, carapiá, ipeca, cereja, morango, framboesa e damasco. Seu aroma é semelhante ao da baunilha

(RIBEIRO; KAPLAN, 2002). A Figura 4 apresenta duas cumarinas de ocorrência natural (SARKER; NAHAR, 2017).

Figura 4: (1) Cleomiscosinsa D, extraída da *Acer mono*; (2) Dracunculina, isolada da *Artemisia*

indica como um potencial agente antitumoral.



Na indústria alimentícia, as cumarinas são usadas como corantes, essências, e em bebidas alcoólicas. Na indústria de cosmético são utilizadas como fixador de perfumes e em pasta de dentes (PAGONA; KATERINOPOULOS; TAGMATARCHIS, 2011). As cumarinas também são utilizadas em borrachas sintéticas, materiais plásticos, inseticidas, detergentes, cigarros, tintas e sprays (JACQUEMIN, 2008; AMMAR; FERY-FORGUES; GHARBI, 2003).

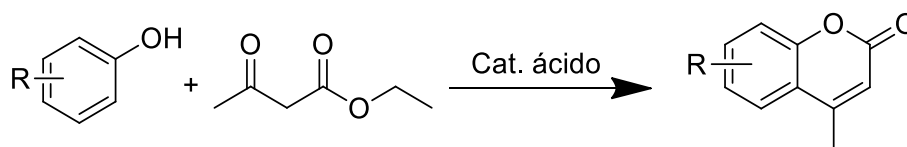
As cumarinas ainda possuem inúmeras atividades biológicas, que incluem atividades anti-inflamatórias, antioxidantes, anticoagulantes, antibióticas, imunomodulatórias, antimicrobianas, antiviral e broncodilatadoras, sendo assim amplamente utilizadas no tratamento de linfedemas, câncer, queimaduras, varizes e doenças reumáticas (TROST; TOSTE; GREENMAN, 2003; BECKLEY-KARTEY; HOTCHKISS; CAPEL, 1997).

Mais recentemente a utilização de compostos cumarínicos e seus derivados na área de novos materiais tem despertado o interesse de um grande número de grupos de pesquisa, pela possibilidade de sua utilização como corantes sensibilizadores em células solares (DSSC) e lasers. O desenvolvimento e utilização da energia solar tem sido uma das mais importantes mudanças científicas e tecnológicas nos últimos anos. A célula solar demonstra ser um promissor dispositivo de conversão de energia solar em elétrica através de processos fotovoltaicos. As cumarinas absorvem fortemente na região do visível, por isso elas têm

grande possibilidade de serem bons sensibilizadores para semicondutores com grande *band gap*, outro fator que favorece a utilização dos derivados cumarínicos é devido a estes compostos apresentarem um elevado rendimento quântico de fluorescência (LIU, 2012).

A primeira síntese de cumarina foi realizada em 1868 pelo químico inglês Sir William Henry Perkin (TROST; TOSTE; GREENMAN, 2003). Hoje há várias rotas de síntese de cumarinas, que incluem reações de Pechmann (PECHMANN; DUISBERG, 1884), Perkin (JOHNSON, 1942), Knoevenagel (BRUFOLA, 1996), e Reformatsky (SHRINER, 1942). Dentre essas sínteses, a mais comum é, sem dúvida, a Condensação de Pechmann (TROST; TOSTE; GREENMAN, 2003). Essa condensação envolve o uso de materiais de partida simples, isto é, fenóis e β -cetoésteres, na presença de catalisadores ácidos como H_2SO_4 , P_2O_5 , $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $POCl_3$, $AlCl_3$, HCl , entre outros (LI, 1998) (Esquema 20).

Esquema 20: Condensação de Pechmann catalisada por ácidos (SETHNA; PHADKE 1953)



1.6 PROCESSOS FOTOFÍSICOS

A luz pode provocar modificações na estrutura das moléculas, isso ocorre quando há absorção da luz. Essa absorção da luz é resultado de uma transição eletrônica, ou seja, a promoção de um elétron do estado fundamental para um estado excitado (JAFFÉ; ORCHIN, 1996).

É possível se estabelecer uma relação entre a quantidade de radiação absorvida por uma espécie, sua concentração e o percurso percorrido pela radiação, através da lei de Lambert-Beer (Equação 1).

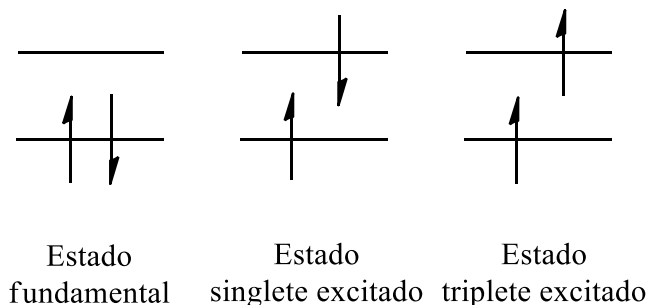
$$A = \varepsilon cb \quad (\text{Eq. 1})$$

onde ε representa a absortividade molar, também conhecido por coeficiente de extinção molar, c é a concentração do soluto, b é o caminho percorrido pela radiação através da amostra e A é a absorbância da solução (GILBERT; BAGGOTT, 1991).

1.6.1. Estado eletrônico de singlete e triplete

As moléculas podem apresentar dois tipos de estados eletrônicos. O estado eletrônico singlete excitado é quando os spins eletrônicos estão emparelhados após chegarem ao estado excitado. O estado triplete acontece quando a partir do estado singlete acontece o processo de cruzamento intersistemas, neste estado os spins estão desemparelhados. O estado triplete apresenta tempo de vida mais longo em comparação ao singlete (Figura 5). Estes estados ajudam a compreender os processos de fotoluminescência.

Figura 5: Representação dos estados eletrônicos



1.6.2. Diagrama de Jablonski

Uma molécula excitada é energeticamente instável se comparada com seu estado fundamental. Se a molécula não sofrer rearranjo ou se fragmentar, ela perderá energia para retornar ao estado fundamental. Existem diferentes possibilidades para a perda de energia. Esses caminhos são classificados como processos radiativos, não-radiativos e de supressão (BRACKMANN, 1986).

Processos radiativos: ocorrem com emissão de radiação eletromagnética e são conhecidos como fenômenos de luminescência, que são divididos em fosforescência e fluorescência (GILBERT; BAGGOTT, 1991; BRACKMANN, 1986).

- Fosforescência (P) é a emissão de luz a partir do estado triplete excitado, onde o elétron no estado excitado tem o mesmo spin do elétron remanescente no estado fundamental. As transições ocorrem com velocidades de 10^3 a 10^0 s⁻¹.
- Fluorescência (F), no estado excitado o elétron preserva a multiplicidade que tinha quando no estado fundamental. O retorno ao estado fundamental ocorre com velocidade da ordem de 10^8 s⁻¹, com emissão de um fóton.

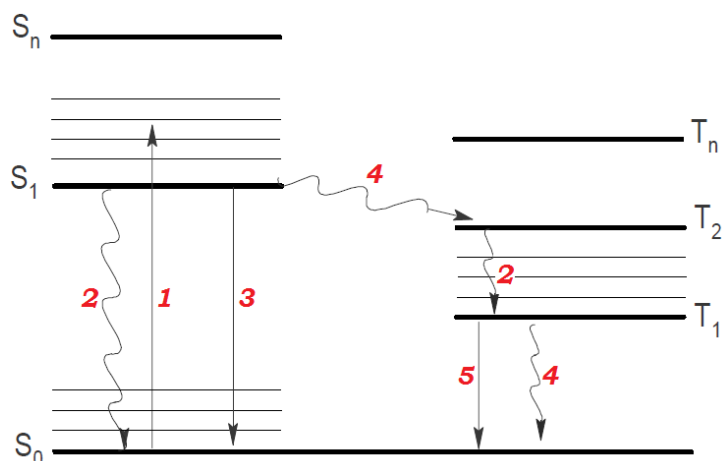
Transações não-radiativas: envolvem a conversão de um estado eletrônico para outra, sem a emissão de fótons. São classificados em conversão interna e cruzamento entre sistemas (LAKOWICZ, 1999).

- Conversão interna (IC), consiste na desativação da espécie para estados de mesma multiplicidade de spin.
- Cruzamento entre sistemas (ISC), desativação vibracional que envolve uma mudança de multiplicidade de spin.

Processo de Supressão: são processos tais como transferência de energia, transferência de elétron, etc., que podem levar à desativação da molécula ao estado fundamental, ou a transformações químicas, resultando em novas moléculas (BRACKMANN, 1986).

O diagrama de Jablonski (Figura 6) compreende todos os processos citados acima. Onde os processos fotofísicos são representados por (1) Absorção de luz, (2) Conversão Interna (IC), (3) Fluorescência (F), (4) Cruzamento entre Sistemas (ISC) e (5) Fosforescência (P).

Figura 6: Diagrama de Jablonski



Os estados eletrônicos singlete fundamental, primeiro e segundo são descritos por S₀, S₁, S₂, respectivamente. Entre os estados eletrônicos, estão representados os subníveis que representam os estados vibracionais, os quais são desativados por processos de relaxação vibracional. Para os estados tripleto, a descrição é: T_n, onde n = 0, 1, 2 (GILBERT; BAGGOTT, 1991).

As linhas verticais representam as transições eletrônicas entre os estados. A absorção de radiação eletromagnética (1), ocorre em aproximadamente 10⁻¹⁸ s, um tempo muito curto se comparado ao movimento nuclear (EWING, 1972). Assim, a transição vibrônica mais provável será aquela em que não estão envolvidas mudanças nas coordenadas nucleares. Essa transição é chamada de máximo de Franck-Condon (FC), e representa uma transição vertical no diagrama de energia potencial (BRACKMANN, 1986; THOMAS, 1987). O máximo de FC corresponde à sobreposição máxima entre a função de onda vibracional do estado fundamental e a função de onda do estado excitado.

1.6.3. Deslocamento de Stokes

Existe um efeito causado pela interação entre o solvente e uma molécula, sobre o seu espectro eletrônico, esse efeito é responsável, por exemplo, pelo deslocamento de Stokes ($\Delta\nu$), que é o resultado da acomodação da molécula excitada em virtude da sua solvatação (LAKOWICZ, 1999).

Stokes observou que o espectro de fluorescência de uma espécie ocorria, usualmente, deslocado com relação ao espectro de absorção. Assim, a espécie fluorescente apresentava um

excedente de energia menor que o fornecido pelo fóton no momento da excitação. Com base nas suas observações, Stokes estabeleceu um parâmetro (Eq. 2) que permite relacionar a solvatação dos estados fundamental e excitado através da diferença dos números de onda dos máximos de absorção e emissão (LAKOWICZ, 1999).

$$\Delta\nu = \nu_a - \nu_f \quad (\text{Eq. 2})$$

1.6.4. Deslocamento Solvatocrômicos

A mudança na posição e/ou intensidade de uma banda de absorção UV-Visível, é um processo denominado solvatocromismo e variam em função de mudanças na polaridade do meio (LEROSEN, 1952).

Um deslocamento hipsocrômico (para a região do azul), observado com o aumento da polaridade do solvente, é usualmente chamado de solvatocromismo negativo. O deslocamento batocrômico (para a região do vermelho) é chamado de solvatocromismo positivo (LEROSEN, 1952).

1.6.5. Rendimento Quântico de Fluorescência

O rendimento quântico de fluorescência (Φ_f) é definido como (GILBERT; BAGGOTT, 1991),

$$\Phi_f = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moléculas fluorescentes por unidade de tempo por unidade de volume}}{\text{n}^\circ \text{ de quanta absorvidos por unidade de tempo por unidade de volume}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Esse rendimento nos informa a relação entre a quantidade de moléculas que efetivamente fluorescem (N_F) e de moléculas que foram eletronicamente excitadas (N_{exc}). O número de moléculas excitadas é, em princípio, equivalente ao número de fótons absorvidos.

Nas medidas experimentais de Φ_f é necessário que haja uma correção prévia do espectro de emissão do material ou o uso de um padrão que apresente propriedades semelhantes às da espécie (o espectro de emissão da amostra deve estar na mesma faixa do de emissão do padrão) (EATON, 1988).

Existem duas classes de métodos que são utilizados para medidas experimentais de Φ_f (EATON, 1988).

- Métodos Primários: incluem o uso de superfícies espalhadoras ou soluções para calibrar absolutamente o sistema detector/excitação;
- Método do Padrão Secundário: consiste no uso de espécies cujo Φ_f é conhecido e é o método mais utilizado devido à sua simplicidade.

A relação matemática que permite obter o valor experimental do Φ_f , empregando o método do padrão secundário, é dada por,

$$\Phi_f = \left(\frac{A_p \cdot F \cdot n^2}{A \cdot F_p \cdot np^2} \right) \Phi_p \quad (\text{Eq. 4})$$

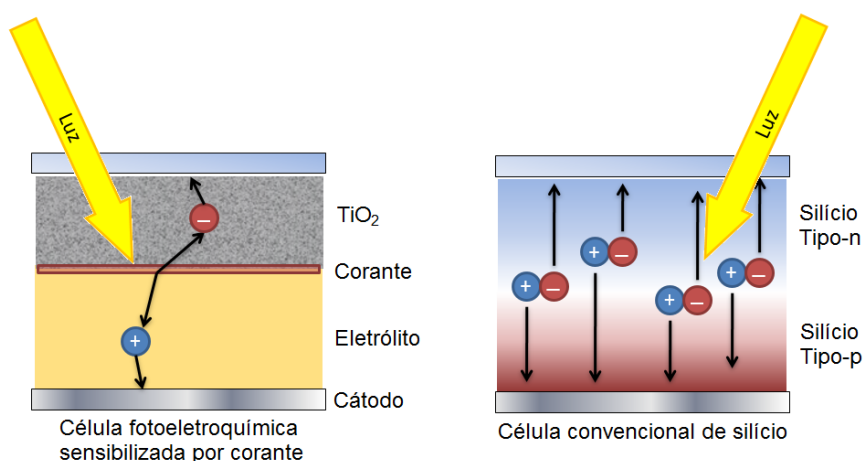
onde p refere-se ao padrão, A e A_p são respectivamente as absorções da amostra e do padrão nos respectivos comprimentos de onda de excitação, F é a área sob o espectro de emissão da amostra (F_p do padrão) e n índice de refração do solvente onde se encontra a amostra (np do solvente onde se encontra o padrão) (BECKER, 1994).

1.7 CÉLULAS SOLARES

Células solares são dispositivos semicondutores que possuem a capacidade de gerar eletricidade diretamente a partir da radiação luminosa do sol através de processos fotovoltaicos (TRYKOZKO, 1997). Na conversão da energia solar em elétrica, a luz que incide sobre a superfície do semicondutor promove a formação de portadores de carga, que são separados pelos eletrodos dos dispositivos solares, produzindo corrente elétrica.

Existem vários dispositivos fotovoltaicos utilizados na conversão de energia solar em elétrica, os dispositivos estudados no presente trabalho são conhecidos como células fotoeletroquímicas de Grätzel ou *dye cell*. A principal diferença entre as células de silício e este novo tipo de célula solar, é a presença de um novo elemento responsável pela absorção da luz, que é um corante orgânico, que está separado do mecanismo de transporte dos portadores de carga (Figura 7). O corante aumenta a fotossensibilidade do eletrodo semicondutor, pois o corante deve apresentar um espectro de absorção luminosa compreendido no intervalo de comprimento de onda da radiação visível (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). Para a sua montagem, utiliza-se materiais de baixo custo, na forma de filmes finos nanocristalinos, além de corantes naturais ou sintéticos. O objetivo é obter um dispositivo que apresente boa eficiência, durabilidade e facilidade de construção, com um custo mais acessível do que as convencionais células de silício (GRÄTZEL, 2001).

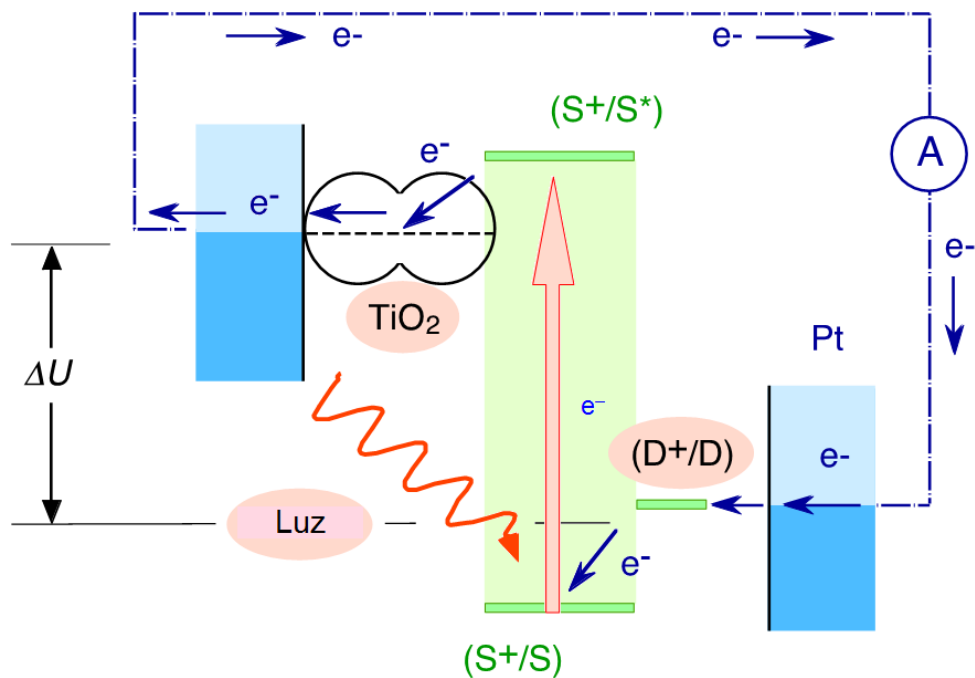
Figura 7: Célula sensibilizada por corante vs. célula convencional (BAROLO, 2014).



As células solares que utilizam corantes sensibilizadores, também chamadas de DSSC, funcionam utilizando um princípio distinto, onde o processo de absorção da luz ocorre em nível molecular (GRÄTZEL, 2003).

Quando a célula solar fotoeletroquímica é irradiada com luz visível, moléculas do corante absorvem essa radiação e passam a um estado excitado. Essas moléculas excitadas injetam elétrons na banda de condução do semicondutor TiO_2 , ficando o corante no estado oxidado. Esses elétrons são transportados para o contra-eletródo, via circuito externo, e então, injetados no eletrólito, onde reagem com o par oxi-redutor (iodeto/triodeto) e a seguir com a molécula que havia sido oxidada, 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 8), sem passar por outra forma de energia (GRÄTZEL, 2003).

Figura 8: Funcionamento de uma célula fotoeletroquímica de Grätzel (BAROLO, 2014).

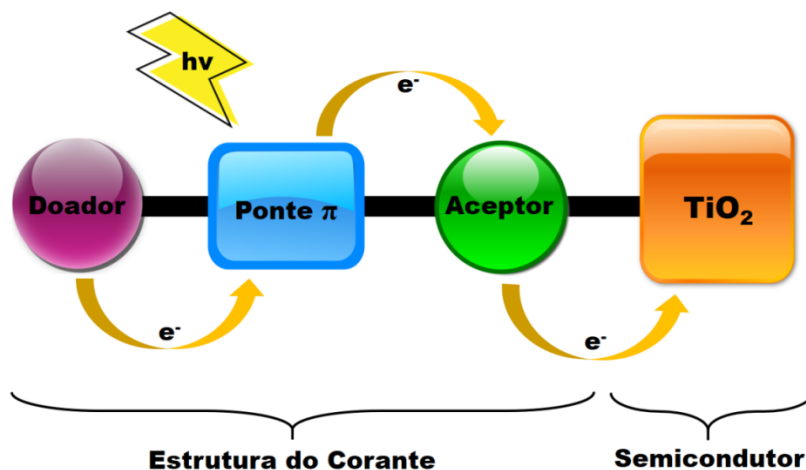


Um dos fatores limitantes na eficiência de uma DSSC é o processo de recombinação dos portadores de cargas, que ocorre principalmente entre aqueles que estão na superfície nanoporosa do TiO_2 e os íons de triiodeto, I^{3-} , antes mesmo desses portadores deixarem o semicondutor (AGNALDO et al., 2006). Além deste, outro processo de recombinação de cargas, que também pode ser considerado, ocorre entre os elétrons injetados na banda de condução do TiO_2 e as moléculas oxidadas do corante sensibilizador. Entretanto, o tempo que

os elétrons de iodo levam para preencher os níveis nas moléculas de corante oxidadas é muito curto (GRÄTZEL, 2004), fazendo com que esse tipo de perda seja desprezível (AGNALDO et al., 2006).

Em geral, os corantes sensibilizadores são compostos orgânicos ou organometálicos que apresentam um grande número de duplas ligações conjugadas em suas estruturas, possibilitando a estes a absorção da radiação solar na faixa da luz visível. Entretanto, absorver o máximo possível da radiação na região do visível é apenas um dos requisitos para que esses compostos possam ser utilizados como sensibilizadores em DSSCs. Assim, esses corantes devem apresentar também um potencial redox adequado em relação ao nível de Fermi do semicondutor e em relação ao mediador de cargas redox presente no eletrólito, sítios capazes de ancorar na superfície do semicondutor, capacidade de injetar elétrons na banda de condução do semicondutor antes da desativação de seu estado excitado, além de outras características (GRÄTZEL, 2004). Recentemente, corantes sensibilizadores do tipo doador-ponte π -aceptor (Figura 9) têm sido propostos como potenciais candidatos para substituir os sensibilizadores caros que contêm o metal rutênio (MANOHARAN; ANANDAN, 2014; ZHAO et al., 2014). Esses compostos têm se mostrado muito promissores, pois esse tipo de molécula facilita a separação espacial dos elétrons e buracos e, assim, diminui a sua taxa de recombinação (ZEGKINOGLU et al., 2013).

Figura 9: Estrutura do corante sensibilizador do tipo D- π -A.

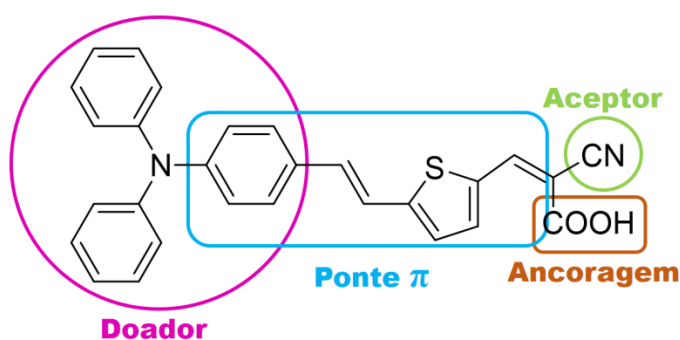


Na Figura 10 é mostrado o corante D5, que possui em sua estrutura um grupo doador separado do aceitador pela ponte π conjugada, e ainda um grupo de ancoragem, no caso o grupo

carboxílico que também serve como aceptor, atraindo a carga eletrônica para aquela região e facilitando a transferência eletrônica para o semicondutor (HAGBERG, 2006).

Além disso, moléculas com estrutura do tipo D- π -A livres de metais já proporcionaram uma eficiência de até 10,3% (QU; HUA; TIAN, 2012). Entretanto, uma eficiência de até 13% só foi conseguida utilizando moléculas de porfirina complexadas com o metal zinco (YELLA et al., 2011; MATHEW et al., 2014).

Figura 10: Exemplo de molécula com estrutura desejável para aplicação como corantes em DSSC.



Vários exemplos de corantes sensibilizadores de células solares são descritos na literatura, como por exemplo: Violantrona (o primeiro corante sensibilizador orgânico) (INOKUCHI, 2006), Fluoresceína, um derivado cromênico, (com aplicações nas áreas de saúde, higiene, industriais, entre outras) (Figura 11) (SUN, et al., 1997). Várias outras classes de compostos têm sido estudadas como sensibilizadores em DSSCs, a Figura 12 demonstra alguns exemplos de derivados cumarínicos **3**, **4**, **5** e **6** utilizados como sensibilizadores em células solares (HAN et. al, 2015).

Figura 11: Exemplos de corantes sensibilizadores de célula solar (INOKUCHI, 2006) (SUN, et al., 1997).

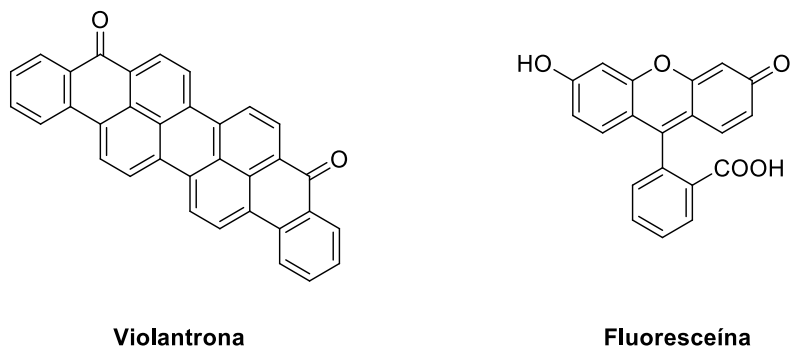
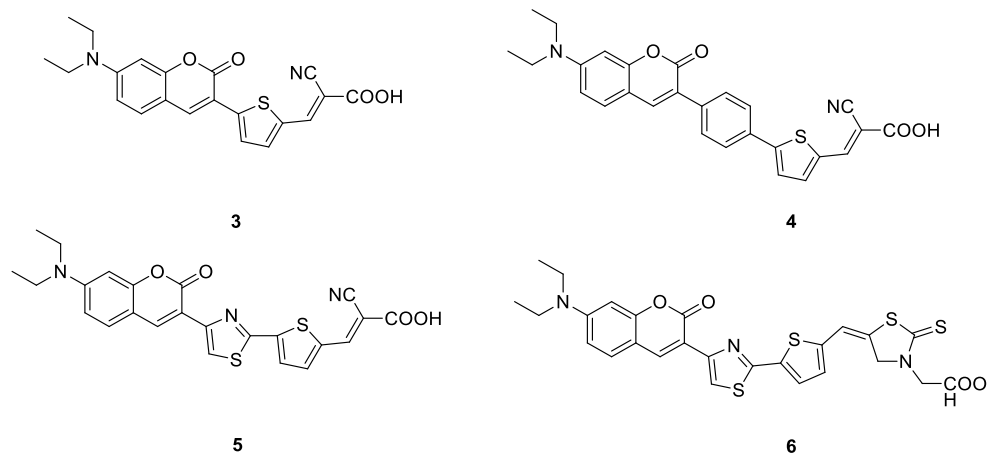


Figura 12: Estruturas de corantes à base de cumarinas.

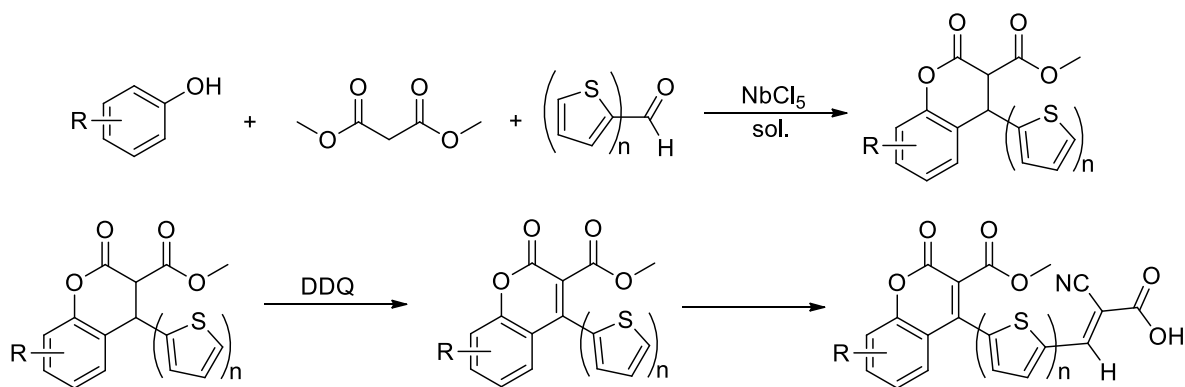


2. OBJETIVO

2 OBJETIVOS

- Estudar o comportamento do pentacloro de nióbio como catalisador em reações multicomponentes para a obtenção de compostos derivados de cumarinas com estrutura D-ponte π -A. O Esquema 20 apresenta a proposta de síntese dos corantes com estrutura D- π -A que serão estudadas;

Esquema 21: RMC dos corantes a serem desenvolvidos neste trabalho.



- Comparar os rendimentos, tempos reacionais, influência de substituintes, proporção dos ácidos de Lewis e solventes;
- Caracterizar todos os compostos sintetizados através de técnicas espectroscópicas;
- Estudar a síntese e a caracterização fotoquímica e fotofísica dos derivados cumarínicos para potencial aplicação como corantes sensibilizadores em células solares de Grätzel;
- Montar e caracterizar as DSSCs com os corantes sintetizados.

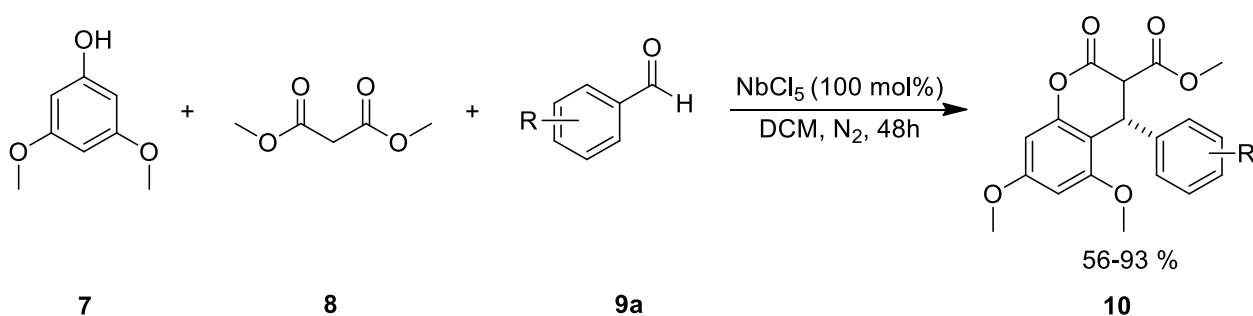
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SÍNTESE DE DERIVADOS DE CUMARINA CATALISADA PELO PENTACLORETO DE NIÓBIO

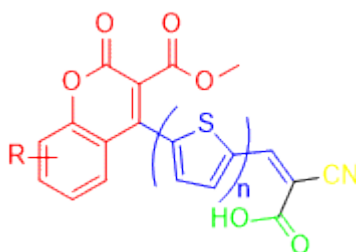
Nosso grupo de pesquisa desenvolveu recentemente um método de síntese de derivados de di-hidrocumarinas através da RMC promovida pelo NbCl_5 (Esquema 21) (SANTOS; SILVA-FILHO, 2012). Esta reação obteve ótimos resultados e rendimentos (56-98%), por esses fatores, para podermos sintetizar os derivados cumarínicos com estrutura D- π -A objetos de nossos estudos, propomos inicialmente realizar a RMC substituindo os derivados de benzaldeído (**9**) pelo 2-tiofenocarboxaldeído (**11**).

Esquema 21: RMC para síntese de derivados de di-hidrocumarinas (SANTOS; SILVA-FILHO, 2012).



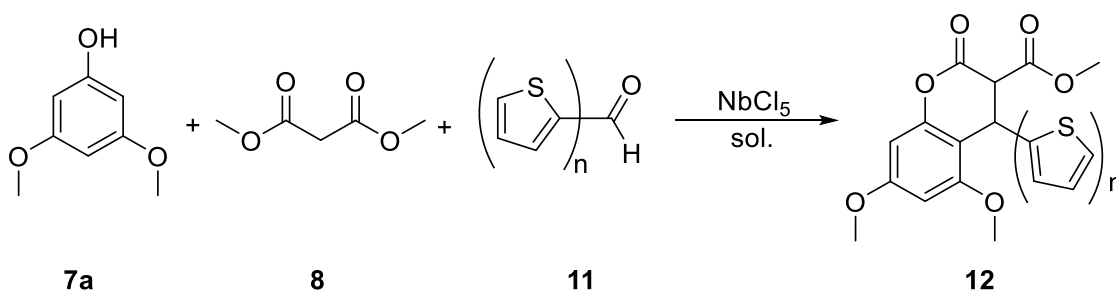
Devido às características apresentadas pelos derivados cumarínicos na aplicação como corantes sensibilizadores em dispositivos fotovoltaicos, no início de nossos estudos de doutoramento propomos desenvolver a síntese de diferentes derivados cumarínicos com estrutura doador- π -aceptor (Esquema 22).

Esquema 22: Derivado cumarínico com estrutura doador- π -aceptor



Para realizar a síntese de diferentes derivados cumarínicos com estrutura doador- π -acceptor propomos inicialmente no desenvolvimento deste estudo de doutoramento realizar a obtenção de diferentes derivados 3,4-di-hidrocumarínicos a partir da reação multicomponente entre derivados fenólicos, 2-politiofenocarboxialdeído e malonato de metila, na presença de NbCl_5 (Esquema 23). A substituição do aldeído é justificada, pois as melhores unidades atuantes como ponte π possuem o grupo tiofeno, devido a suas excelentes propriedades como transportador de carga, também é descrito na literatura que a ponte π possui maior eficiência no transporte de cargas até 3 unidades de tiofeno. Portanto, pretendemos utilizar em nossos estudos derivados de 2-politiofenocarboxialdeído com até no máximo 4 unidades de tiofeno em sua estrutura (NEDELTCHEV; HAN; BROWMIK, 2010).

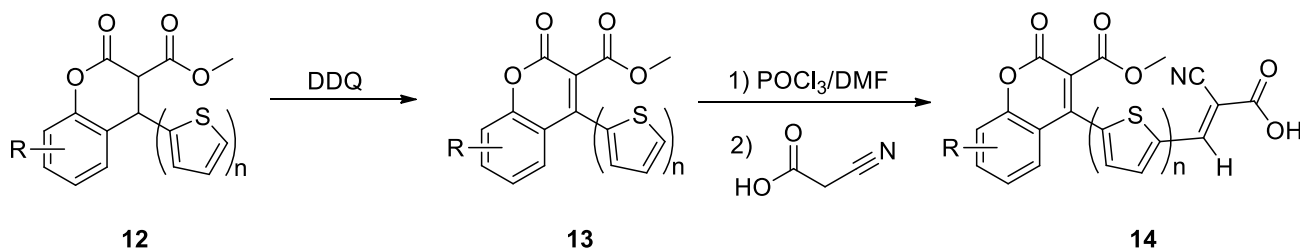
Esquema 23: Reação multicomponente entre 3,5-dimetóxilfenol (**7a**), malonato de dimetila (**8**) e 2-tiofenocarboxialdeído (**11**), catalisada pelo NbCl_5 .



Após a obtenção dos derivados hidrocumarínicos (**12**), propomos realizar a inserção da dupla ligação presente nos derivados cumarínicos (**13**) através da reação de oxidação com DDQ (Esquema 24). Para a inserção dos grupos de ancoragem e acceptor, propomos realizar inicialmente a reação de formilação de Vilsmeier, para inserção de um grupamento aldeído no tiofeno, onde vários métodos são descritos na literatura (ADAMS; LEVINE, 1923; FUSON; et al, 1955; GATTERMANN; KOCH, 1897; LI, 2006), entretanto, a utilização de POCl_3 em DMF também era uma possibilidade (LELIÈGE; et al, 2012). Após a obtenção do derivado cumarínico com a função aldeído, realizaríamos a reação de Knoevenagel deste com o ácido 2-cianoacético, para inserção dos grupos de ancoragem e acceptor (BONNIER; et al, 2013) (Esquema 24). O grupo CN atuará como grupo acceptor, pois, é descrito que este grupo é o que

apresenta os melhores resultados como acceptor de elétrons. O grupamento (COOH) será o responsável pela ancoragem do corante ao eletrodo de TiO₂.

Esquema 24: Síntese dos grupos de ancoragem.



Portanto, os estudos se iniciaram com testes reacionais sobre a aplicação do pentacloreto de nióbio como catalisador da reação multicomponente para obtenção da di-hidrocurmarina com o grupamento tiofênico na estrutura. Para nossos testes iniciais utilizamos a reação entre 3,5-dimetóxfenol (**7a**) (1,0 equiv.), malonato de dimetila (**8**) (1,1 equiv.) e 2-tiofenocarboxaldeído (**11**) (1,1 equiv.) como modelo, na presença de diferentes concentrações de pentacloreto de nióbio (0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 equiv.), sob atmosfera inerte (N₂), utilizando diferentes solventes como: DCM, DCE, MeCN ou MeOH, à temperatura ambiente ou 50 °C em diferentes tempos reacionais (72 horas, 48 horas, 24 horas e 5 horas) (Esquema 23).

A Tabela 5 apresentam os resultados das reações testadas.

Tabela 5: Condições reacionais dos testes para a síntese dos derivados de 2-oxo-4-(tiofen-2-il)croman-3-carboxilato de metila (**12a**).

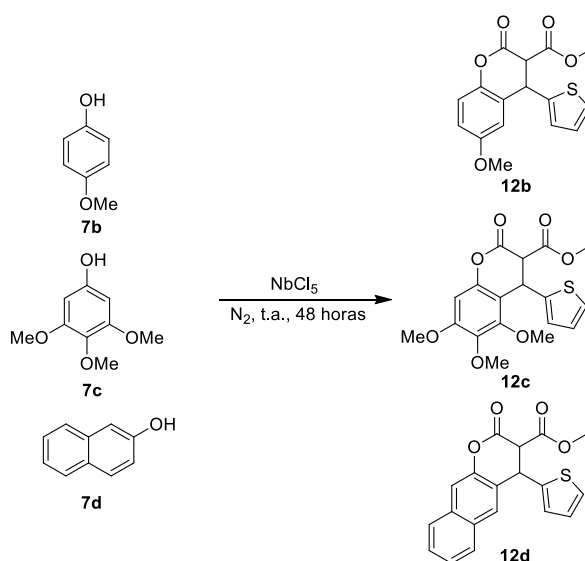
Reação	NbCl ₅ (eq.)	Tempo	Solvente	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
I	1,0	5 horas	DCM	Ambiente	Traços
II	0,5	5 horas	DCM	Ambiente	Traços
III	0,5	5 horas	DCM	50	Traços
IV	0,25	5 horas	DCM	Ambiente	Traços
V	0,1	5 horas	DCM	Ambiente	Traços
VI	0,25	24 horas	DCM	Ambiente	Traços
VII	0,25	48 horas	DCM	Ambiente	Traços
VIII	0,25	72 horas	DCM	Ambiente	Traços

IX	0,25	48 horas	DCM	Ambiente	Traços
X	0,25	48 horas	MeCN	Ambiente	Traços
XI	0,25	48 horas	MeOH	Ambiente	Traços
XII	0,25	48 horas	DCE	Ambiente	Traços

A Tabela 5 mostra que em todos os testes realizados apenas traços do produto de interesse é encontrado (**12a**). É possível observar, através de CCD, que em 5 horas de reação todo o reagente é consumido e há formação do produto, pois uma pequena mancha fluoresce na presença de luz UV. Em 48 horas de reação percebe-se que não existe mais alteração nas manchas de CCD, e a maior quantidade de produto é observada. Porém a extração e separação do produto são inviáveis. Ao final da reação o balão reacional encontra-se com grande quantidade de sólido preto envolto e um líquido da mesma cor. Este precipitado demonstrou ser insolúvel em inúmeros solventes utilizados para a extração, como DCM, acetato de etila e éter etílico, e em todos os casos o precipitado não possibilitou a obtenção do produto. Acredita-se que houve a formação de um polímero.

Para sanar o problema com a polimerização e difícil extração, outras reações foram testadas variando-se os derivados fenólicos. Foram utilizados: 4-metoxifenol (**7b**), 3,4,5-trimetoxifenol (**7c**) e β -naftol (**7d**). As reações foram realizadas com 0,25 equiv. de NbCl_5 , em N_2 , DCM, temperatura ambiente e um tempo reacional de 48 horas. O Esquema 25 apresenta os fenóis utilizados e os possíveis produtos.

Esquema 26: Derivados fenólicos utilizados e seus respectivos produtos.



A Tabela 6 apresenta os resultados encontrados variando-se os derivados fenólicos.

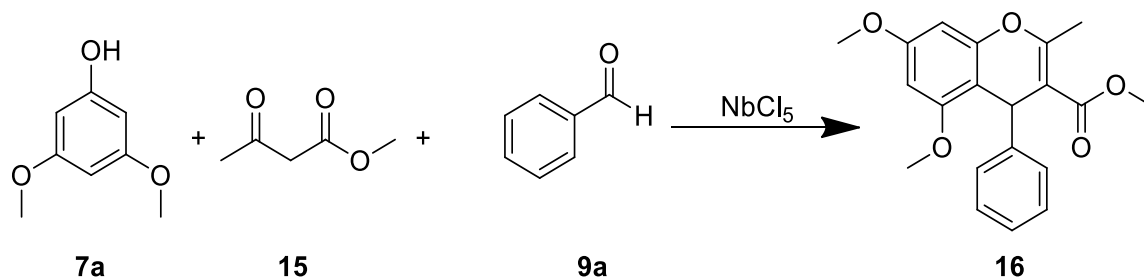
Tabela 6: Reação multicomponente entre derivados fenólicos, malonato de dimetila e 2-tiofenocarboxaldeído.

Reação	Derivado fenólico	Solvente	Rendimento (%)
I	3,5-dimetoxifenol (7a)	DCM	Traços
II	4-metoxifenol (7b)	DCM	Traços
III	3,4,5-trimetoxifenol (7c)	DCM	Traços
IV	β -naftol (7d)	DCM	Traços

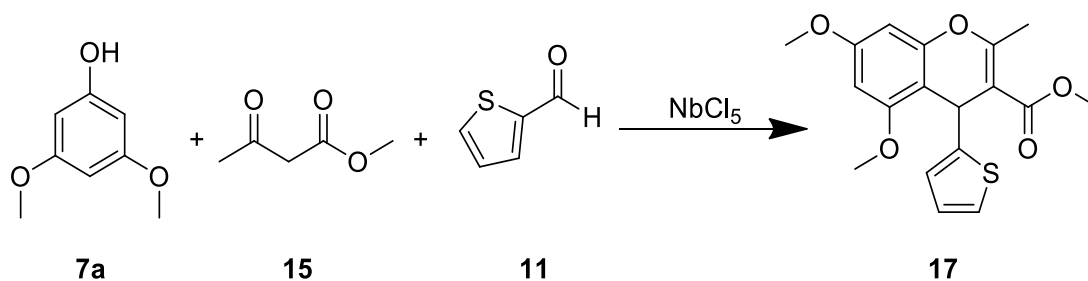
Os resultados apresentados na Tabela 6 demonstram que se variando os derivados fenólicos obtêm-se o mesmo sólido escuro e de difícil purificação, conforme os resultados anteriores. Não foi possível aperfeiçoar o procedimento de purificação para essa reação, não conseguimos um método eficaz para a separação de todos os produtos formados, mesmo em cromatografia em coluna, com diversos tipos de eluentes ou processos de recristalização. Devido à ineficiente purificação não foi possível fazer análises de caracterização com propriedade, não sendo correto afirmar a formação dos produtos de interesse. Portanto, levando em consideração a difícil extração, a ineficaz purificação e as análises inconclusivas, não foi dada continuidade nessa RMC e novas sínteses foram estudadas.

A segunda RMC a ser testada também foi baseada em outro trabalho do nosso grupo de pesquisa (Esquema 26) (OSHIRO; et al, 2015) que apresenta bons resultados e rendimentos na obtenção de derivados cromênicos. Inicialmente alterou-se o benzaldeído (**9a**) pelo 2-tiofenocarboxaldeído (**11**), para obtenção dessa nova classe de produtos naturais, os cromenos (Esquema 27).

Esquema 25: RMC para obtenção de derivados cromênicos (OSHIRO; et al, 2015).

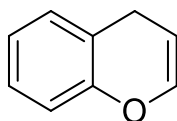


Esquema 26: Nova RMC entre 3,5-dimetóxi-fenol (**7a**), acetoacetato de metila (**15**) e 2-tiofenocarboxaldeído (**11**), catalisada pelo NbCl₅.



Os derivados de cromenos possuem uma estrutura básica (Figura 13) muito parecida com as cumarinas (Figura 3). E sua síntese também nos interessa, pois há trabalhos que relatam sua utilização como corantes (LIU; et al, 2018), chegando a ter uma eficiência de conversão de 6,7 % (JIANG; et al, 2015).

Figura 13: Estrutura básica do 4H-cromeno.



Os estudos se iniciaram examinando a aplicação do pentacloro de nióbio como catalisador da reação multicomponente entre 3,5-dimetoxifenol (**7a**) (1,0 equiv.), acetoacetato de metila (**15**) (1,1 equiv.) e 2-tiofenocarboxaldeído (**11**) (1,1 equiv.), na presença de diferentes concentrações de pentacloro de nióbio (0,1, 0,5 e 1,0 equiv.), sob atmosfera inerte (N₂), utilizando DCM, DCE, MeCN ou MeOH como solvente, à temperatura ambiente ou

50°C em diferentes tempos reacionais (24 horas, 5 horas, 3 horas e 10 minutos) (Esquema 25). A Tabela 7 apresenta as reações testadas.

Tabela 7: Condições reacionais dos testes para a síntese dos derivados de 6,8-dimetoxi-2-metil-4-(tiofen-2-il)-4*H*-cromeno-3-carboxilato de metila (**17**).

Reação	NbCl ₅ (%)	Tempo	Solvente	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
I	1,0	24 horas	DCM	50	-
II	1,0	24 horas	DCM	Ambiente	-
III	1,0	5 horas	DCM	Ambiente	-
IV	1,0	3 horas	DCM	Ambiente	-
V	1,0	10 minutos	DCM	Ambiente	-
VI	0,5	10 minutos	DCM	Ambiente	-
VII	0,1	10 minutos	DCM	Ambiente	-
VIII	0,5	10 minutos	DCE	Ambiente	-
IX	0,5	10 minutos	MeCN	Ambiente	-
X	0,5	10 minutos	MeOH	Ambiente	-

A primeira reação testada foi sob refluxo e o resultado foi um produto sólido preto difícil de ser removido do balão reacional. Por isso, testou-se a mesma reação em temperatura ambiente, onde o resultado foi novamente o sólido aderido ao vidro. Com isso diminuimos ainda mais o tempo reacional e a concentração de NbCl₅, acreditando que estava ocorrendo algum tipo de polimerização do composto. Porém concluímos que essa reação se processa rapidamente, e em todos os casos houve a formação do precipitado preto difícil de retirado do balão, filtrado e extraído. Utilizou-se vários solventes para extração, como diclorometano, acetato de etila e éter etílico, porém, em nenhum caso, não houve boa separação. Foi realizada a análise de RMN do sólido negro, porém os resultados foram negativos quanto a presença de qualquer produto. O RMN não apresentou qualquer tipo de sinal analisável.

Devido aos insucessos obtidos nas duas RMCs anteriores, iniciamos novos estudos substituindo o acetoacetato de metila (**15**) pelo ácido 3-etóxi-3-oxopropanóico (**18**). Nesta reação gostaríamos de verificar se a polimerização ocorreria novamente.

Foram realizados testes reacionais utilizando o pentacloroeto de nióbio como catalisador da reação multicomponente entre 3,5-dimetoxifenol (**7a**) (1,0 equiv.), ácido 3-etóxi-3-oxopropanóico (**18**) (1,1 equiv.) e 2-tiofenocarboxaldeído (**9**) (1,1 equiv.), na presença do pentacloroeto de nióbio (0,5 equiv.), sob atmosfera inerte (N₂), utilizando DCM, DCE, MeCN ou MeOH como solvente, à temperatura ambiente ou 50 °C em diferentes tempos reacionais (5 horas, 1 hora e 10 minutos).

O Esquema 28 e a Tabela 8 apresentam as reações testadas.

Esquema 27: Reação multicomponente entre 3,5-dimetóxi-2-fenol (**7a**), ácido 3-etóxi-3-oxopropanóico (**18**) e 2-tiofenocarboxaldeído (**9**), catalisada pelo NbCl₅.

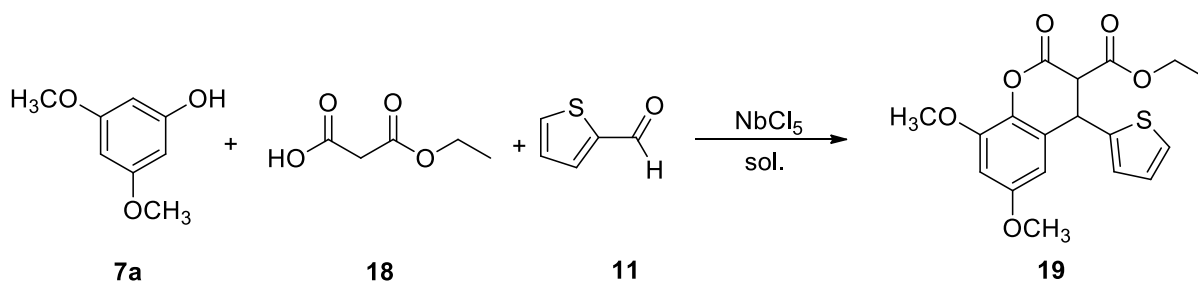


Tabela 8: Condições reacionais dos testes para a síntese dos derivados de 6,8-dimetoxi-2-oxo-4-(tiofen-2-il)croman-3-carboxilato de etila (**19**).

Reação	NbCl ₅ (%)	Tempo	Solvente	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
I	0,5	5 horas	DCM	50	----
II	0,5	1 hora	DCM	50	----
III	0,5	1 hora	DCM	Ambiente	----
IV	0,5	10 minutos	DCM	Ambiente	----
V	0,5	10 minutos	DCE	Ambiente	----
VI	0,5	10 minutos	MeCN	Ambiente	----
VII	0,5	10 minutos	MeOH	Ambiente	----

Esta síntese se processa de forma semelhante à anterior, de maneira rápida com formação de um precipitado negro difícil de ser filtrado. Foram utilizados diclorometano e

acetato de etila para a extração, porém, da mesma maneira que a reação anterior, não houve boa separação. Conclui-se que a mesma polimerização ocorreu em todas as RMCs seja com malonato de dimetila, acetoacetato de metila, ácido 3-etóxi-3-oxopropanóico e os quatro derivados fenólicos. Pensou-se então que esse produto negro poderia ser resultado da utilização do 2-tiofenocarboxaldeído, tendo em vista que alguns outros produtos e reagentes, todos à base de tiofeno, também escurecem ao longo do tempo.

Propomos então, executar novamente duas RMCs já realizadas neste trabalho (Esquemas 23 e 28), cujo produto é a di-hidrocomarina. Porém, substituindo o tiofeno, pois este reagente pode estar causando a formação do produto indissolúvel. Nas novas RMCs sugerimos a substituição pelo anel furano, através da utilização do furan-2-carboxaldeído (**20**). Escolhemos o furano, pois encontra-se na literatura várias pesquisas que utilizam este anel como ponte π em corantes sensibilizadores, exatamente da mesma maneira que o tiofeno (LIN; et al, 2009; KATHIRAVAN; et al, 2017; DONG; et al, 2017; MORRIS; et al, 2017; HE; et al, 2014).

A primeira RMC testada foi utilizando o pentacloro de nióbio como catalisador da reação entre 3,5-dimetoxifenol (**7a**) (1,0 equiv.), malonato de dimetila (**8**) (1,1 equiv.) e furan-2-carboxaldeído (**20**) (1,1 equiv.), na presença de pentacloro de nióbio (0,5 equiv.), sob atmosfera inerte (N_2), utilizando DCM e MeCN como solvente, à temperatura ambiente ou 50 °C em diferentes tempos reacionais (1 hora ou 10 minutos).

O Esquema 29 e a Tabela 9 apresentam as reações testadas.

Esquema 28: Reação multicomponente entre 3,5-dimetóxi-fenol (**7a**), malonato de dimetila (**8**) e furan-2-carboxaldeído (**20**), catalisada pelo $NbCl_5$.

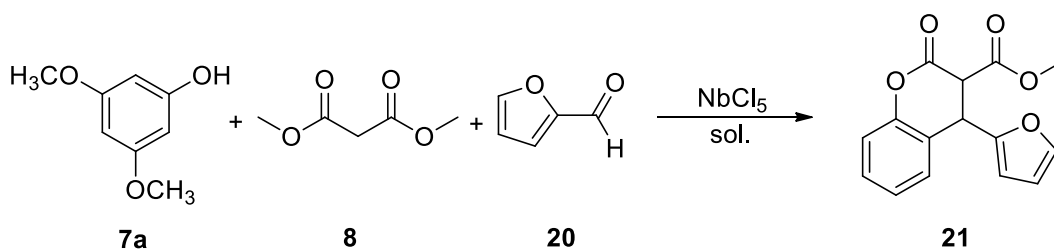


Tabela 9: Condições reacionais dos testes para a síntese dos derivados de 4-(furan-2-il)-2-oxocroman-3-carboxilato de metila (**21**).

Reação	NbCl ₅ (%)	Tempo	Solvente	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
I	0,5	1 hora	DCM	50	----
II	0,5	1 hora	DCM	Ambiente	----
III	0,5	10 minutos	DCM	Ambiente	----
IV	0,5	10 minutos	MeCN	Ambiente	----

Acreditava-se que o 2-tiofenocarboxaldeído polimerizava as reações testadas até o momento, pois em todas havia a formação de um precipitado que dificultava a extração da mesma. Porém o resultado também se apresentou negativo com a utilização do furfural no lugar do tiofeno. O precipitado negro que adere fortemente ao balão reacional também foi formado nesta reação. Tentou-se extrair o produto utilizando diclorometano e acetato de etila, e da mesma maneira não houve boa separação. Desse modo, partimos para a próxima RMC que íamos testar.

A próxima RMC testada foi entre 3,5-dimetoxifenol (**7a**) (1,0 equiv.), ácido 3-etóxi-3-oxopropanóico (**18**) (1,1 equiv.) e furan-2-carboxaldeído (**20**) (1,1 equiv.), na presença de pentacloro de nióbio (0,5 equiv.), sob atmosfera inerte (N₂), utilizando DCM e MeCN como solvente, à temperatura ambiente ou 50 °C em diferentes tempos reacionais (1 hora ou 10 minutos).

O Esquema 30 e a Tabela 10 apresentam as reações testadas.

Esquema 29: Reação multicomponente entre 3,5-dimetóxi-4-hidroxifenol (**7a**), ácido 3-etóxi-3-oxopropanóico (**18**) e furan-2-carboxaldeído (**20**), catalisada pelo NbCl₅.

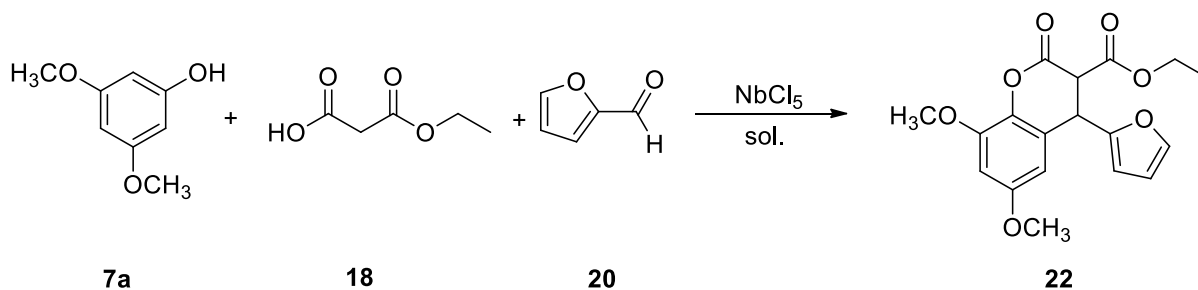


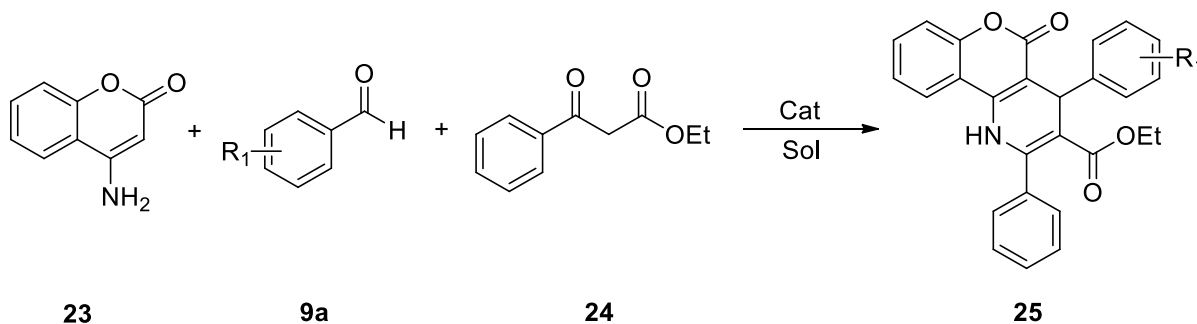
Tabela 10: Condições reacionais dos testes para a síntese dos derivados de 4-(furan-2-il)-6,8-dimetoxi-2-oxocroman-3-carboxilato de etila (22)

Reação	NbCl ₅ (%)	Tempo	Solvente	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
I	0,5	1 hora	DCM	50	----
II	0,5	1 hora	DCM	Ambiente	----
III	0,5	10 minutos	DCM	Ambiente	----
IV	0,5	10 minutos	MeCN	Ambiente	----

Esta síntese se processou da mesma maneira que a anterior, sendo o produto um precipitado preto que adere ao balão reacional, sendo difícil a retirada e extração do produto, não se sabe se houve a formação da di-hidrocurarina de interesse, mas acredita-se que não. Inúmeras foram as tentativas de se criar uma boa metodologia de síntese para esses derivados, porém não conseguiu-se estabelecer uma extração eficiente. Dessa forma encerraram-se os estudos sobre a RMC utilizando o furfural.

Devido a estes resultados negativos, e como o foco do nosso trabalho é a síntese e a aplicação de derivados cumarínicos com estrutura D- π -A como corantes sensibilizadores de dispositivos eletrônicos orgânicos, propomos estudar a síntese de uma nova estrutura de corante com configuração D- π -A. Na literatura CHEN e colaboradores descrevem a obtenção de derivados cumarínicos através da RMC entre 4-aminocumarina (**23**), benzaldeído (**9a**) e benzoilacetato de etila (**24**) na presença de diferentes agentes promotores (CHEN, 2013). O Esquema 31 apresenta a RMC realizada por CHEN.

Esquema 30: RMC entre 4-aminocumarina (**23**), benzaldeído (**9a**) e benzoilacetato de etila (**24**).



CHEN, 2013 estuda o uso de diversos catalisadores e solventes nesta reação. Os resultados obtidos por Chen e seus colaboradores, estão apresentados na Tabela 11.

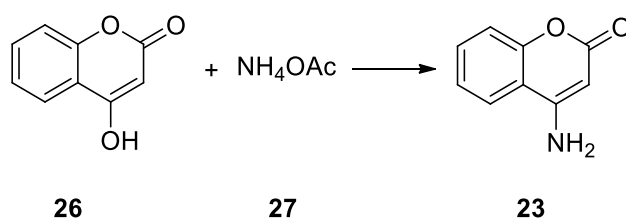
Tabela 11: Resultados de CHEN, 2013.

Reação	Catalisador (%mol)	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo	Rendimento (%) (23a)
I	Et ₃ N (10)	EtOH	Refluxo	7 h	Traços
II	DBU (10)	EtOH	Refluxo	7 h	Traços
III	[DMDBSI].2HSO ₄ (10)	EtOH	Refluxo	7 h	13
IV	PTSA (10)	EtOH	Refluxo	7 h	Traços
V	NH ₂ SO ₃ H (10)	EtOH	Refluxo	7 h	33
VI	Yb(OTf) ₃ (10)	EtOH	Refluxo	7 h	27
VII	POCl ₃ (20)	DCE	Refluxo	7 h	38
VIII	POCl ₃ (50)	DCE	Refluxo	7 h	42
IX	POCl ₃ (150)	DCE	Refluxo	5 h	57
X	POCl ₃ (200)	DCE	Refluxo	5 h	53
XI	POCl ₃ (150)	THF	Refluxo	7 h	25
XI	POCl ₃ (150)	MeCN	Refluxo	7 h	20
XIII	POCl ₃ (150)	PhMe	Refluxo	7 h	46

Nota-se que o melhor resultado obtido (57 %) foi com o uso de POCl₃ como catalisador, em DCE, sob refluxo, durante 5 h. Levando esses dados em consideração, decidimos fazer o estudo da mesma reação utilizando NbCl₅ como catalisador e comparar os resultados.

Iniciamos nossos estudos sintetizando a 4-aminocumarina que é um dos reagentes da RMC (Esquema 32). Seguindo os procedimentos de STAMBOLIYSKA, 2010, reagindo a 4-hidroxycumarina com acetato de amônia, à 140°C por 5 horas e obtendo-se um rendimento de 70 % do produto recristalizado.

Esquema 31: Reação entre 4-hidroxycumarina (**26**) e acetato de amônio (**27**).



Após a síntese e purificação da 4-aminocumarina, começamos os testes sobre a aplicação do pentacloreto de nióbio como catalisador da reação multicomponente entre 4-aminocumarina (**23**) (1,0 equiv.), benzaldeído (**9a**) (1,1 equiv.) e benzoilacetato de etila (**24**) (1,1 equiv.), na presença de diferentes concentrações de pentacloreto de nióbio (0,5, 1,0 e 1,5 equiv.), sob atmosfera inerte (N_2), utilizando DCM, DCE, MeCN, MeOH ou THF como solvente, à temperatura de 50 ou 90 °C em diferentes tempos reacionais (5 horas, 24 horas e 48 horas) (Esquema 33).

Os resultados utilizando o $NbCl_5$ estão listados na Tabela 12. Estes testes foram realizados utilizando o benzaldeído (**9a**) como modelo reacional, para estabelecermos as condições reacionais ideais e depois podermos aplicar em outros derivados de benzaldeído (**9b-j**)

Esquema 32: RMC entre 4-aminocumarina (**23**), benzaldeído (**9a**) e benzoilacetato de etila (**24**), catalisada pelo $NbCl_5$

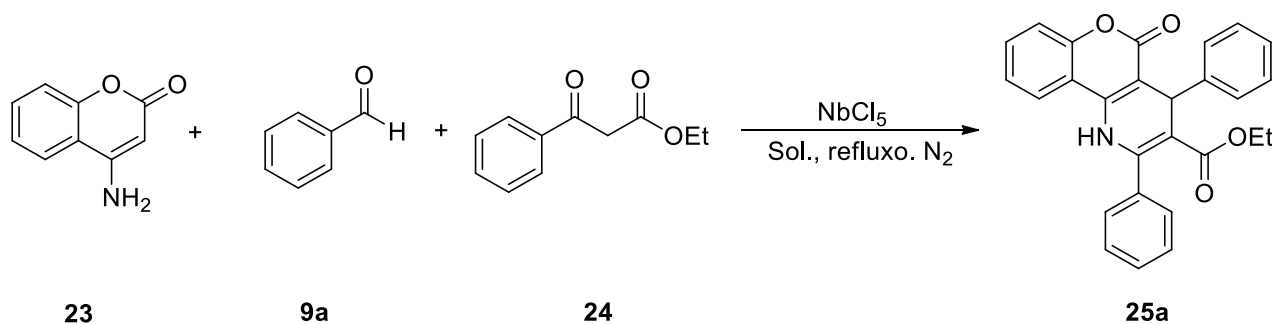


Tabela 12: Condições reacionais dos testes para a síntese dos derivados de 5-oxo-2,4-difenil-4,5-di-hidro-1*H*-cromeno[4,3-*b*] piridina-3-carboxilato de etila (**25a**).

Reação	Solvente	Catalisador	% mol do catalisador	Tempo	Rendimento (%) (25a)
I	DCE	NbCl ₅	150	24 h	60
II	DCE	NbCl ₅	100	24 h	58
III	DCE	NbCl ₅	50	24 h	27
IV	DCE	NbCl ₅	100	48 h	56
V	DCM	NbCl ₅	100	24 h	53
VI	MeCN	NbCl ₅	100	24h	62
VII	MeOH	NbCl ₅	100	24h	Traços
VIII	THF	NbCl ₅	100	24h	Traços

A Tabela 12 mostra que o rendimento obtido na reação com 0,5 equivalente de NbCl₅ é baixo. Quando aumentado para 1,5 equiv. de catalisador o rendimento é semelhante ao 1,0 equiv. não sendo viável o seu aumento tão brusco. Em 48 horas, pode-se dizer que o produto começa a se degradar e um pequeno decréscimo no rendimento é observado. Utilizando MeOH ou THF como solvente apenas traços de produtos são encontrados, quando a reação se processa em DCM o rendimento decresce levemente e se utilizado MeCN há formação de mais produtos reacionais, dificultando sua purificação na cromatografia em coluna.

Com estes resultados, optou-se por utilizar um tempo reacional de 24 horas, 1,0 equivalente em mol de pentacloreto de nióbio, em DCE, sob refluxo e atmosfera de N₂ para todas as outras reações estudadas, variando-se o derivado de benzaldeído.

Os derivados de benzaldeído que foram utilizados em nossos experimentos estão mostrados na Figura 14. A Tabela 13 lista os rendimentos obtidos nas RMCs para cada derivado de aldeídos **9(b-j)**.

Figura 14: Derivados de benzaldeído utilizados nas RMCs

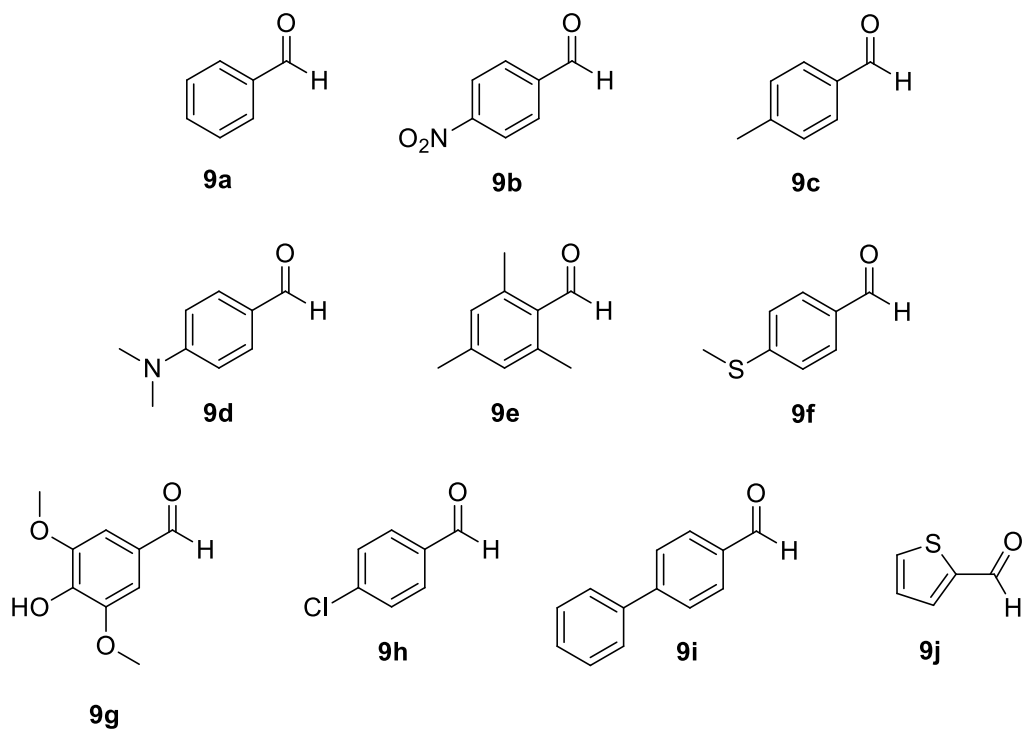


Tabela 13: Reação multicomponente entre 4-aminocumarina (**23**), derivado de benzaldeído (**9a-j**) e benzoilacetato de etila (**24**).

Reação	Derivado de aldeído	Rendimento (%)	Cor (sólido)
I	Benzaldeído (9a)	58 (25a)	Branco
II	4-nitrobenzaldeído (9b)	50 (25b)	Branco amarelado
III	p-tolualdeído (9c)	38 (25c)	Branco
IV	4-dimetilaminobenzaldeído (9d)	46 (25d)	Amarelo
V	Mesitaldeído (9e)	53 (25e)	Branco amarelado
VI	4-metiltiobenzaldeído (9f)	56 (25f)	Branco amarelado
VII	Siringaldeído (9g)	42 (25g)	Amarelo
VII	4-clorobenzaldeído (9h)	55 (25h)	Branco
IX	4-Bifenilcarboxaldeído (9i)	60 (25i)	Branco
X	2-tiofenocarboxaldeído (9j)	Traços (25j)	Preto

A obtenção de diferentes tipos de substituições nos derivados cumarínicos é necessária para analisar as alterações nas propriedades fotoquímicas e fotofísicas. Estudar o caráter fluorescente de cada derivado, assim como os deslocamentos nos comprimentos de onda máximo de absorção.

Os resultados apresentados na Tabela 13 mostram que a RMC em condições brandas, com razoável tempo reacional, rendimentos moderados (38-60%) são obtidos. Os produtos foram caracterizados por métodos espectroscópicos e espectrométricos. Nota-se que o NbCl_5 é um ácido de Lewis eficiente nas reações entre 4-aminocumarina (**23**), derivado de benzaldeído (**9a-j**) e benzoilacetato de etila (**24**). Não são observadas grandes diferenças de rendimentos quando há alteração no substituinte nos derivados de benzaldeído, tanto para grupo retiradores como doadores de elétrons. A reação com derivados de benzaldeído volumosos se processam da mesma maneira, apesar do efeito de impedimento estérico.

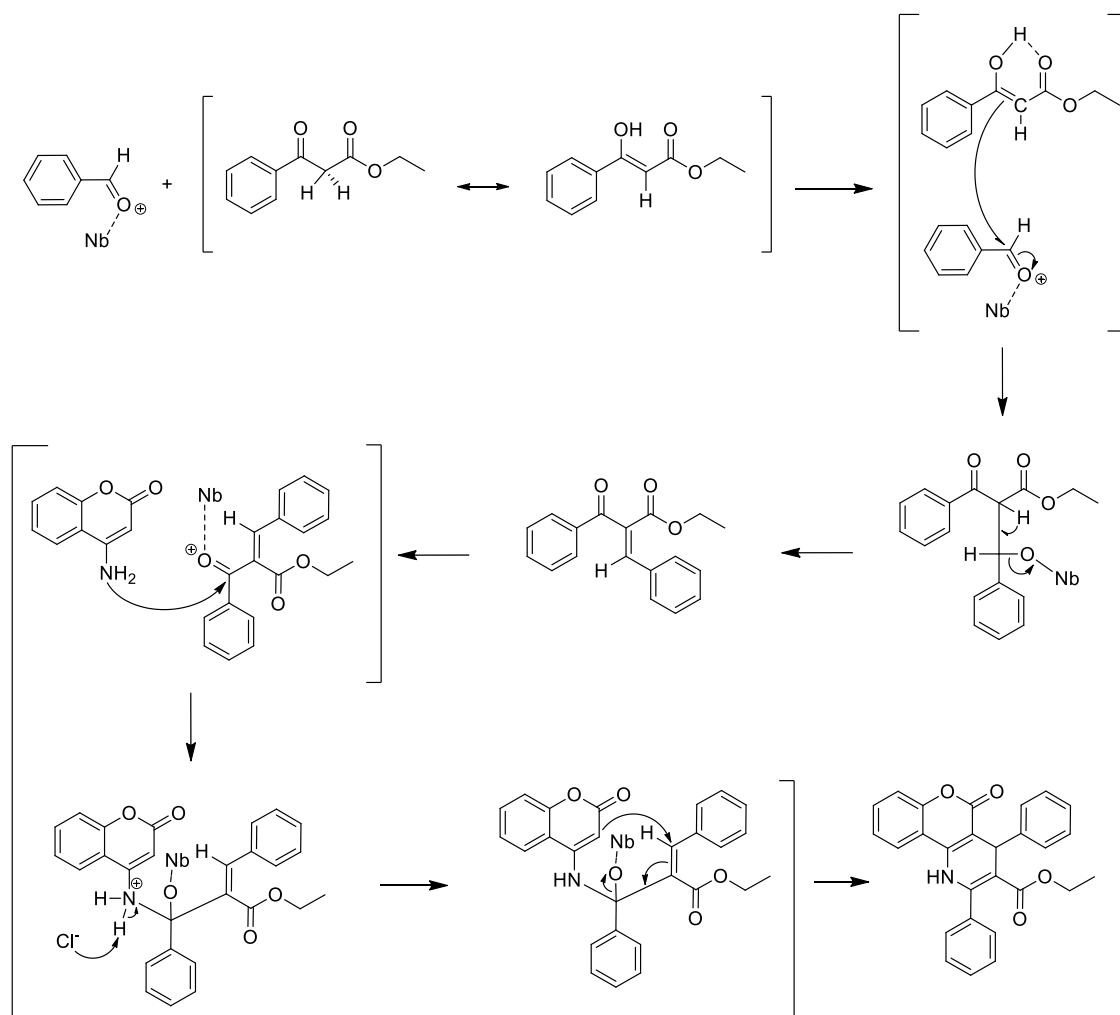
A reação com 2-tiofenocarboxaldeído (**9j**) rapidamente escurece, formando um sólido preto insolúvel no meio, que adere fortemente na parede do balão reacional, de difícil remoção. Conclui-se que há formação de polímero. Testou-se a reação com o 2-tiofenocarboxaldeído (**9j**) em temperatura ambiente e com menor tempo reacional, porém houve a formação do mesmo sólido.

Os produtos obtidos são sólidos e em sua maioria brancos ou branco amarelados. Apenas os produtos obtidos com 4-dimetilaminobenzaldeído (**9d**) e Siringaldeído (**9g**) apresentam-se amarelos. Esse resultado é insatisfatório já que a cor é um aspecto importante a ser considerado, pois o objetivo do projeto é a utilização desses compostos como corantes em células solares, portanto é interessante que os corantes apresentem um espectro de absorção compreendido no intervalo de comprimento de onda da radiação visível (300 à 700nm) (ROUESSAC, F., ROUESSAC, A., 2007).

O Esquema 34 mostra uma proposta de mecanismo para a reação multicomponente promovida pelo pentacloro de nióbio. Inicialmente ocorre uma condensação de Knoevenagel entre o derivado de benzaldeído utilizado e a forma enólica do benzoilacetato de etila. O ataque ocorre no carbono do aldeído, o qual é mais eletrofílico devido à complexação com o nióbio, levando a formação de um intermediário reacional α,β -insaturado-dicarbonílico. Em seguida o intermediário reacional formado *in situ*, reage com a 4-aminocumarina. O NbCl_5 promove a ativação do intermediário pela coordenação com o

oxigênio da carbonila, reduzindo a densidade eletrônica da ligação dupla e permitindo o ataque da amina. Por fim ocorre uma reação de ciclização intramolecular, eliminando água, levando a formação do derivado cumarínico de interesse.

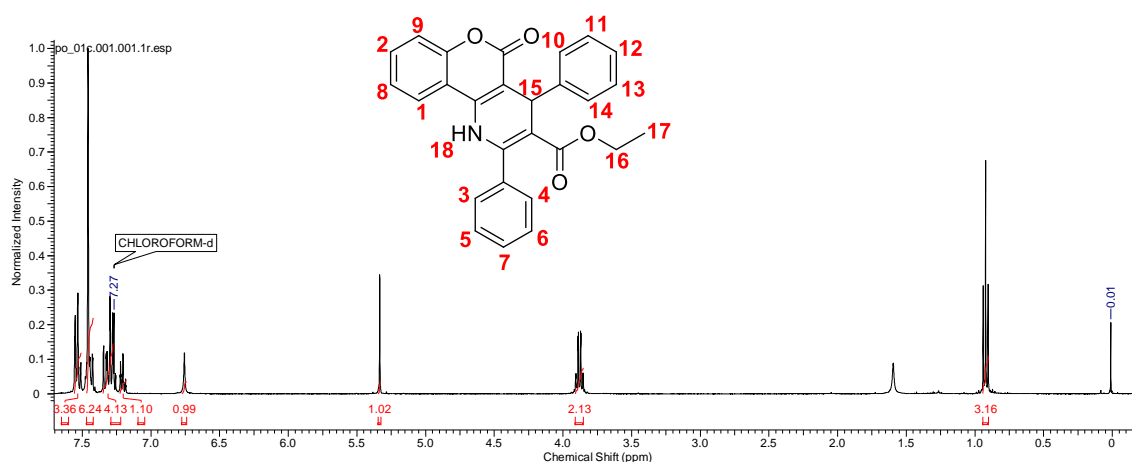
Esquema 33: Proposta de mecanismo para a reação multicomponente promovida pelo NbCl_5



3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DE CROMENO[4,3-B]PIRIDINA

Os espectros dos compostos sintetizados são semelhantes, portanto optamos por apresentar a atribuição de apenas um. A Figura 15 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (400MHz) para a 5-oxo-2,4-difenil-4,5-di-hidro-1*H*-cromeno[4,3-*b*] piridina-3-carboxilato de etila (**25a**).

Figura 15: Espectro de RMN ^1H (400MHz) para a 5-oxo-2,4-difenil-4,5-di-hidro-1*H*-cromeno[4,3-*b*] piridina-3-carboxilato de etila (**25a**) em CDCl_3 .



Os dados dos espectros de RMN e IV estão de acordo com o encontrado na literatura. No espectro da Figura 13 pode-se perceber entre 7,57-7,51 ppm, um multipeto que integra para três hidrogênios, que correspondem aos hidrogênios dos anéis aromáticos 1-3. Em 7,48-7,41 encontra-se um multipeto, integrando para seis hidrogênios (4-9). Entre 7,36-7,25 existe um multipeto, integrando para quatro hidrogênios, referentes aos hidrogênios 10-13. Em 7,23-7,18 apresenta-se um multipeto, integrando para um hidrogênio, referente ao H14. Em 6,76 ppm, encontra-se um singeto, integrando para um hidrogênio, que corresponde ao hidrogênio 18. Em 5,34 ppm, encontra-se um singeto, integrando para um hidrogênio, correspondente ao hidrogênio 15. Entre 3,92-3,82 ppm, observamos um multipeto que integra para um hidrogênio e corresponde ao hidrogênio 16. Em 0,92 ppm encontra-se um tripleto, integrando para um hidrogênio que corresponde aos hidrogênios 17. A Tabela 14 apresenta os dados espectrais.

Tabela 14: Dados Espectrais de RMN de ^1H (400MHz) do composto 25a (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
7,57-7,51	H1, H2, H3	m	
7,48-7,41	H4, H5, H6, H7, H8, H9	m	
7,36-7,25	H10, H11, H12, H13	m	
7,23-7,18	H14	m	
6,76	H18	s	
5,34	H15	s	
3,92-3,85	H16	m	
0,92	H17	t	7,2 (x2)

A Figura 16 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (150MHz) para a 5-oxo-2,4-difenil-4,5-di-hidro-1*H*-cromeno[4,3-*b*]piridina-3-carboxilato de etila (**25a**). A Tabela 15 mostra a atribuição dos sinais referentes a cada carbono.

Figura 16: Espectro de RMN ^{13}C (150MHz) para a 5-oxo-2,4-difenil-4,5-di-hidro-1*H*-cromeno[4,3-*b*] piridina-3-carboxilato de etila (**25a**) em CDCl_3 .

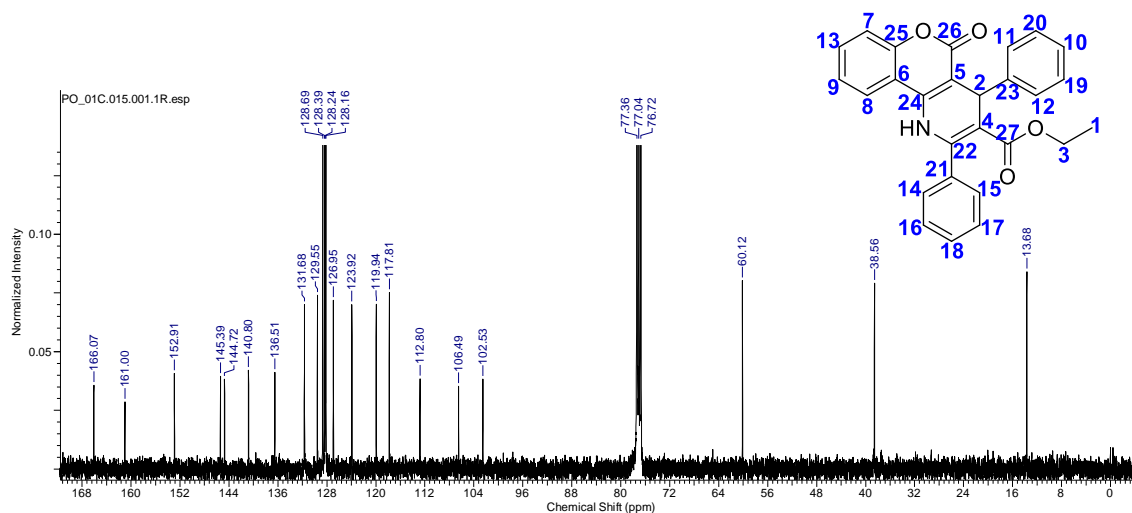
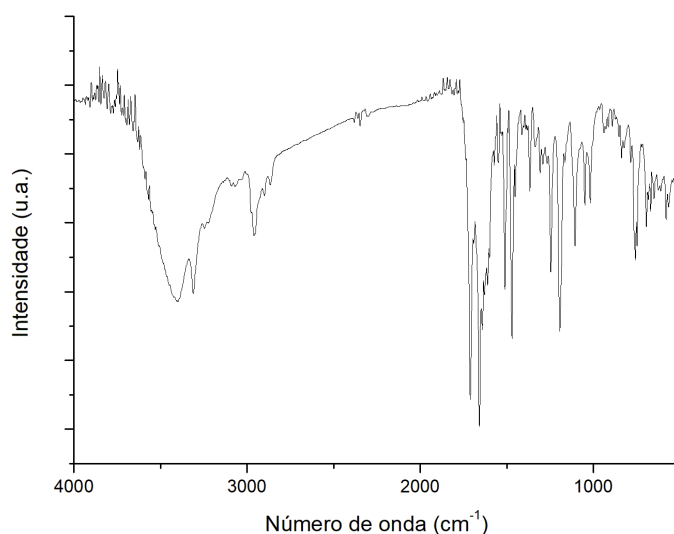


Tabela 15: Dados espectrais de RMN de ^{13}C (150MHz) do composto 25a (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
13,7	C1
38,6	C2
60,1	C3
102,5	C4
106,5	C5
112,8	C6
117,8	C7
119,9	C8
123,9	C9
126,9	C10
128,1	C11, C12
128,2	C13, C14
128,4	C15, C16
128,7	C17, C18
129,6	C19
131,7	C20
136,5	C21
140,8	C22
144,7	C23
145,4	C24
152,9	C25
161,0	C26
166,1	C27

A Figura 17 mostra o espectro de infravermelho, obtido em pastilha de KBr.

Figura 17: Espectro de IV para a 5-oxo-2,4-difenil-4,5-di-hidro-1*H*-cromeno[4,3-*b*] piridina-3-carboxilato de etila (**25a**).



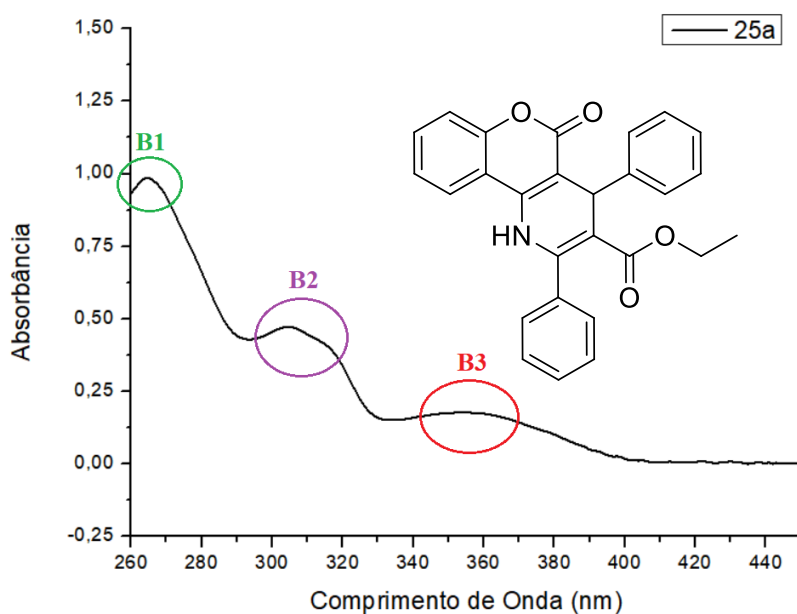
O composto apresenta bandas correspondentes às deformações axiais C–H simétrica e assimétrica dos grupos metila (CH₃) além da deformação axial de C–H terciário que ocorrem na região compreendida entre 3000-2840 cm⁻¹, sobrepostas às bandas de deformação axial das ligações C–H de aromáticos. As bandas dos principais grupos funcionais ocorrem em 1735 cm⁻¹ correspondente a deformação axial C=O, 1251, 1232 cm⁻¹ e 1093, 1064 cm⁻¹, que correspondem à deformação axial assimétrica e simétrica C–O–C, respectivamente. No intervalo entre 1600-1400 cm⁻¹ observam-se bandas de deformações axiais C=C dos anéis aromáticos que aparecem como diversas bandas combinadas devidas também as substituições nos anéis. Vários modos de vibração entram em ressonância na faixa 1480-1590 cm⁻¹, entres estes sinais estão as deformações angulares C-N do anel. Em 3200 cm⁻¹ observamos o estiramento N-H e em 1500 cm⁻¹ o dobramento do mesmo.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS DERIVADOS DE CROMENO[4,3-B]PIRIDINA

Após a realização das caracterizações estruturais, realizou-se a caracterização óptica dos derivados de cumarina sintetizados. Um corante sensibilizador de célula solar deve apresentar algumas características, como estabilidade fotoquímica, bom rendimento quântico de fluorescência, possibilidade de doar elétrons no estado excitado e absorção de energia na região do visível. Para essa caracterização, realizamos as análises de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência.

A Figura 18 mostra o espectro de absorção de UV-Vis para o composto **25a** em acetato de etila. É possível observar três bandas de absorção, B1, B2 e B3. O comprimento de onda de absorção máxima em B1 é de aproximadamente 265 nm, B2 é de 304 nm e o comprimento de onda de absorção máxima em B3 é de 355 nm.

Figura 18: Espectro de UV-Vis para o derivado **25a** em acetato de etila



O deslocamento do λ_{\max} das bandas 1, 2 e 3 pode ser comparado através da Figura 19, onde são mostrados todos os espectros de absorção de UV-Vis para os derivados de cromeno[4,3-b]piridina sintetizados. O comportamento diferenciado do composto **25g** é o

resultado do grande número de transições $n \rightarrow \pi^*$. Os espectros de absorção de UV-Vis foram realizados em acetato de etila 5×10^{-5} M e estão resumidos na Tabela 16.

Figura 19: Espectro de absorção dos derivados de cromeno[4,3-*b*]piridina em acetato de etila.

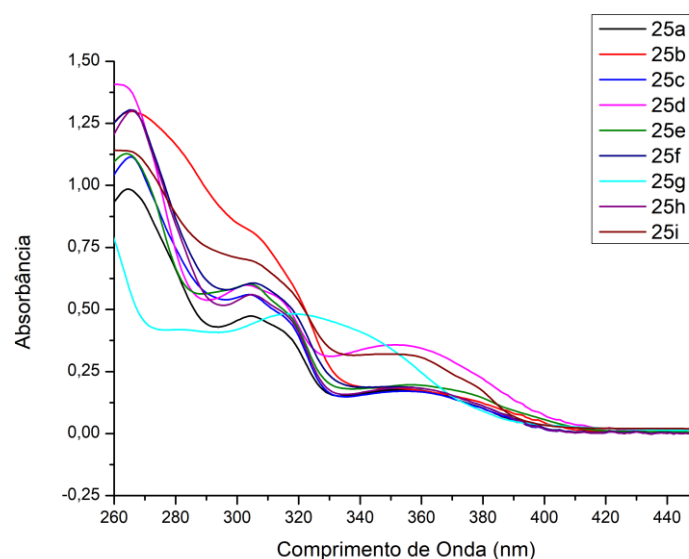


Tabela 16: Comprimento de onda máximo para os derivados de cromeno[4,3-*b*]piridina em acetato de etila.

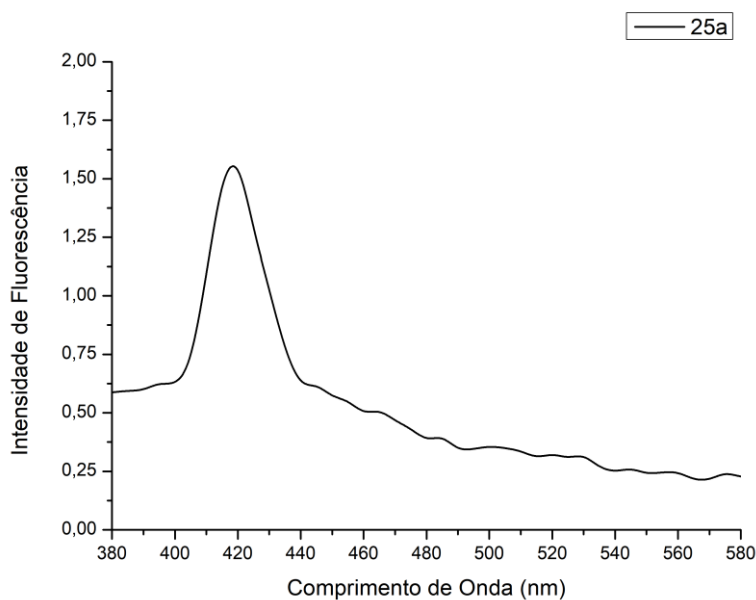
Cromeno[4,3- <i>b</i>]piridina	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)
	Banda 1	Banda 2	Banda 3
25a	265	304	355
25b	266	306	347
25c	265	304	355
25d	261	303	351
25e	264	304	356
25f	265	305	349
25g	253	281	318
25h	266	305	355
25i	260	305	349

Observando os valores da Tabela 16 é possível analisar o efeito dos grupos substituintes no deslocamento em relação ao composto **25a**. O único composto que apresentou um deslocamento batocrômico, ou seja, um deslocamento da absorção para um λ maior, foi o

25e, que apresenta grupos metil. Os compostos com grupos metóxi, hidroxil, nitro, fenil e amina apresentaram um deslocamento hipsocrômico, ou seja, um deslocamento para λ menor. Esperava-se um deslocamento batocrômico intenso para os compostos **25d**, já que o grupo dimetilamina contém um par de elétrons não ligante que é capaz de interagir com os elétrons π do anel aromático, e o composto **25i**, pois o substituinte fenil aumenta a conjugação do composto, porém nenhum desses casos apresentou um deslocamento batocrômico. É importante ressaltar que os comprimentos de onda máximos não tiveram grandes variações, o único que apresentou uma mudança maior no formato da banda foi o composto **25g**, que já foi mencionado.

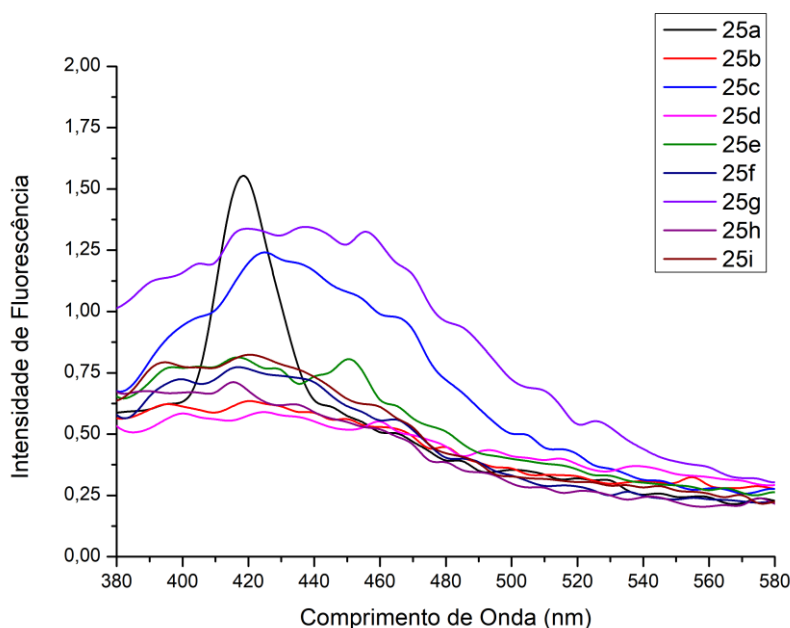
Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos a partir da excitação nos comprimentos de onda de absorção máximos e a concentração utilizada foi de 5×10^{-6} M, em acetato de etila. A Figura 20 apresenta o espectro de emissão de fluorescência do composto **25a**.

Figura 20: Espectro de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda do composto **25a**



A intensidade de emissão não é elevada, como já era esperado, sendo o λ máximo de emissão 420 nm. A Figura 21 apresenta o espectro de emissão para todas as moléculas sintetizadas, em acetato de etila, 5×10^{-6} M.

Figura 21: Espectro de emissão de fluorescência para os derivados de cromeno[4,3-b]piridina em acetato de etila.



A maioria dos derivados apresentam comportamento de emissão de fluorescência semelhante ao composto **25a**. Os substituintes do anel aromático apresentam efeito mínimo. A molécula que se sobressai é a **25g**, com λ máximo de 455 nm. Mesmo apresentando uma intensidade de emissão maior, os resultados são insatisfatórios para a finalidade requerida.

A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos na análise de absorção em UV ($\lambda_{\text{máx}}$ da molécula), emissão de fluorescência, deslocamento de Stokes e rendimento quântico de fluorescência para todos os derivados de cromeno[4,3-b]piridina sintetizados.

O rendimento quântico de fluorescência expressa matematicamente o quanto de fótons foi emitido pela espécie dividido pelo quanto de fótons foi absorvido pela mesma. Neste trabalho calculou-se o rendimento utilizando o método comparativo de Williamsn, Winfield e Miller (1983), que envolve o uso de uma substância padrão cujo valor de Φ_f é conhecido. Para esse cálculo foi utilizado o composto 9,10-difenilantraceno como padrão. Cujos rendimento

quântico (Φ_f) é tabelado e possui o valor de 0,9. As medidas foram realizadas em acetato de etila, com concentração de aproximadamente 5×10^{-6} M.

Tabela 17: Resultados dos processos fotofísicos para os derivados de cromeno[4,3-b]piridina.

Derivado Cromênico	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda_{st}$ (nm)	Φ_f (%)
25a	355	420	65	0,081
25b	347	425	78	0,108
25c	355	425	70	0,075
25d	351	450	99	0,085
25e	356	415	59	0,076
25f	349	455	106	0,129
25g	318	415	97	0,079
25h	355	420	65	0,076
25i	349	420	71	0,073

Os valores para o deslocamento de Stokes ficaram entre 59 a 106 nm, isso mostra a perda de energia no estado excitado devido a rearranjos ou mudanças na estrutura da molécula. Esse deslocamento é atribuído a uma rápida relaxação da estrutura para níveis vibracionais mais baixos a partir de S1 e os vários processos que acontecem após a absorção da luz como pode ser visto no diagrama de Jablonski, outro fator que faz com que tenha essa perda de energia é o efeito das interações do solvente com o estado excitado da molécula.

A variação do rendimento quântico de fluorescência foi de 0,073 a 0,129%, mostrando-se muito baixo e insatisfatório. Os valores do deslocamento de Stokes apresentam a perda de energia no estado excitado, isso ocorre devido à rearranjos e as interações entre o solvente e o estado excitado da molécula.

Como uma tentativa de aumentar a absorção da molécula para comprimentos de onda mais altos, fez-se a oxidação dos compostos obtidos com DDQ (Esquema 35). Os compostos formados apresentam maior aromaticidade, maior conjugação, resultando em uma absorção em comprimentos de onda maiores. Foram testados três solventes para essa oxidação, etanol, benzeno e dioxano, o dioxano foi o solvente que apresentou uma maior solubilidade dos compostos testados. A Tabela 18 apresenta os resultados obtidos para a reação de oxidação.

Esquema 34: Oxidação dos compostos com DDQ.

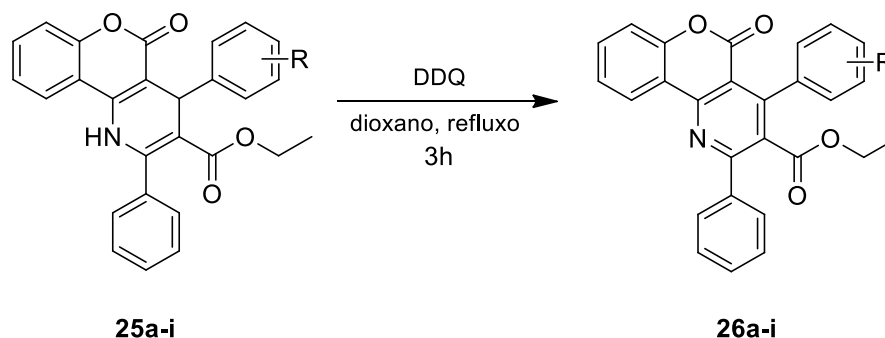


Tabela 18: Rendimentos da reação de oxidação com DDQ.

Reação	Derivado de aldeído	Rendimento (%)
I	Benzaldeído (9a)	94 (26a)
II	4-nitrobenzaldeído (9b)	72 (26b)
III	p-tolualdeído (9c)	85 (26c)
IV	4-dimetilaminobenzaldeído (9d)	86 (26d)
V	Mesitaldeído (9e)	81 (26e)
VI	4-metiltiobenzaldeído (9f)	91 (26f)
VII	Siringaldeído (9g)	76 (26g)
VIII	4-clorobenzaldeído (9h)	72 (26h)
IX	4-Bifenilcarboxaldeído (9i)	92 (26i)

Os rendimentos apresentados na Tabela 18 são os rendimentos brutos, logo após a extração da reação, pois as reações apresentaram uma alta formação de subprodutos dificultando a purificação dos mesmos. Contudo os produtos **26g** e **26h** foram obtidos e purificados com sucesso, apresentamos a uma comparação do espectro de UV-Vis para os compostos **25g/26g** e **25h/26h** (Figura 22) e a Tabela 19 apresenta um comparativo entre os comprimentos de onda máximos.

Figura 22: Espectro de UV-Vis comparativo dos produtos com suas respectivas oxidações.

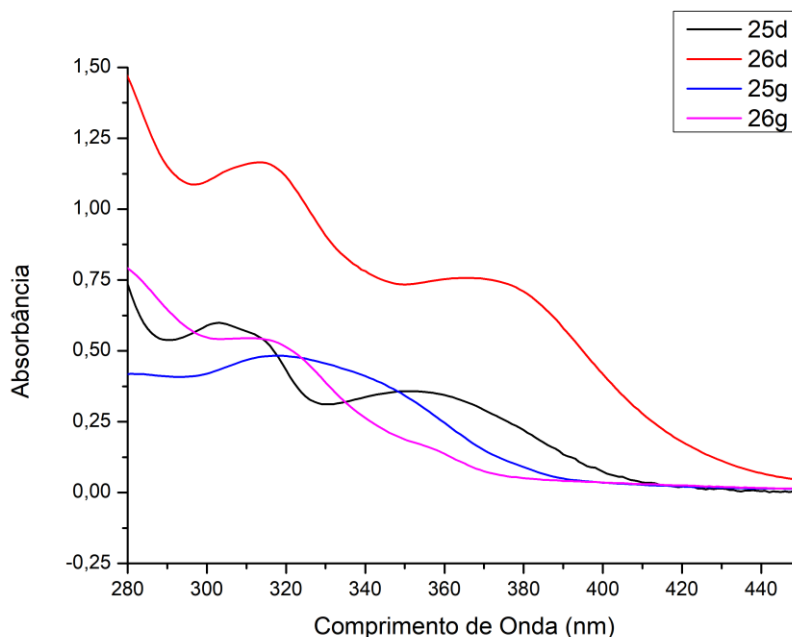


Tabela 19: Comparativo entre o λ_{\max} para os produtos oxidados.

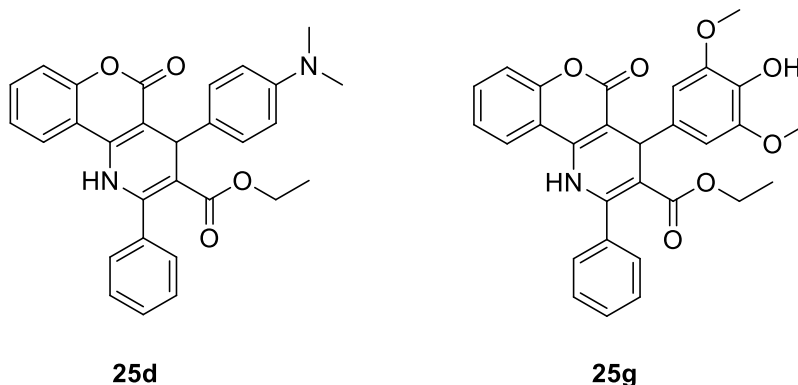
Produto	λ_{\max} (nm)
25d	355
26d	367
25h	318
26h	310

O derivado **26d** apresentou um deslocamento batocrômico em relação ao **25d**, como esperado. Já o derivado **26h** apresentou um deslocamento hipsocrômico quando comparado ao **25h**. Porém, nas duas comparações, um aumento na intensidade da absorvância é observado. A obtenção dos demais compostos sintetizados em sua forma pura serão objetos de estudos futuros de nosso grupo de pesquisa.

3.4 CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE

Como nosso projeto de pesquisa previa a aplicação dos compostos sintetizados como corantes sensibilizadores de dispositivos eletrônicos orgânicos para a conversão de energia solar em energia elétrica (células solares), realizamos alguns testes para a aplicação dos compostos **25d** e **25g**, nestes dispositivos. Inicialmente foram realizados os testes de adsorção dos corantes **25d** e **25g** em dióxido de titânio (TiO₂). Esses dois corantes foram escolhidos por se apresentarem em maior quantidade para a realização das montagens das células (Esquema 36). Também são corantes interessantes por apresentarem bandas de absorção com comportamentos diferentes nas análises de UV-Vis.

Esquema 35: Estrutura dos corantes a serem testados.



Para o teste de adsorção, foi depositado um filme de TiO₂ em um substrato de vidro com espessura de aproximadamente 10 µm, depois depositamos um filme do corante sobre o filme de TiO₂ imerso em solução de acetato de etila 5 x 10⁻³ M.

O composto **25d** apresentou grande divergência de resultados na curva de calibração, as absorvâncias não apresentaram uma linearidade em função da concentração. Notou-se então que a solução do composto apresentava uma pequena suspensão de partículas que, acreditamos, seja a responsável pela incoerência dos resultados. Dessa forma, demos sequência com os testes de adsorção apenas para o composto **25g**.

Avaliamos diversos tempos de imersão, 1 h, 6 h e 24 h para o corante, depois realizamos a dessorção utilizando uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M e medimos a concentração adsorvida por espectroscopia UV-Vis (Tabela 20).

Tabela 20: Concentrações dos corantes adsorvidos em TiO₂.

Produto	Tempo de imersão (h)	Concentração (M)
25g	1	6,14 x 10 ⁻⁴
25g	6	6,88 x 10 ⁻⁴
25g	24	6,67 x 10 ⁻⁴

A adsorção teve seu máximo em 6 h de imersão, sendo que em 24 h a adsorção foi levemente menor, indicando a possibilidade de ocorrer uma pequena dessorção do corante ao longo do tempo.

Entretanto devido ao termino do prazo para a realização da defesa de tese de doutoramento, infelizmente a confecção das células solares com o corante **25g**, utilizando o mesmo procedimento para os testes de adsorção, porém em uma lâmina de vidro recoberta por óxido de estanho dopado com flúor (FTO), ainda será realizado.

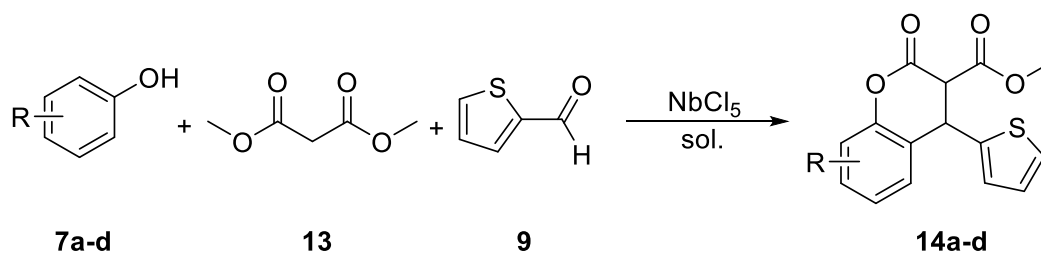
Em estudos futuros pretendemos realizar as análises necessárias para a aplicação do corante 25g em células solares, para isso utilizaremos um contra-eletródo de platina depositado em FTO e um eletrólito com o par redox de I/I³⁻. O dispositivo será montado em colaboração com a Dra. Silvia Fernandes, no Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (LNMD).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4 PARTE EXPERIMENTAL

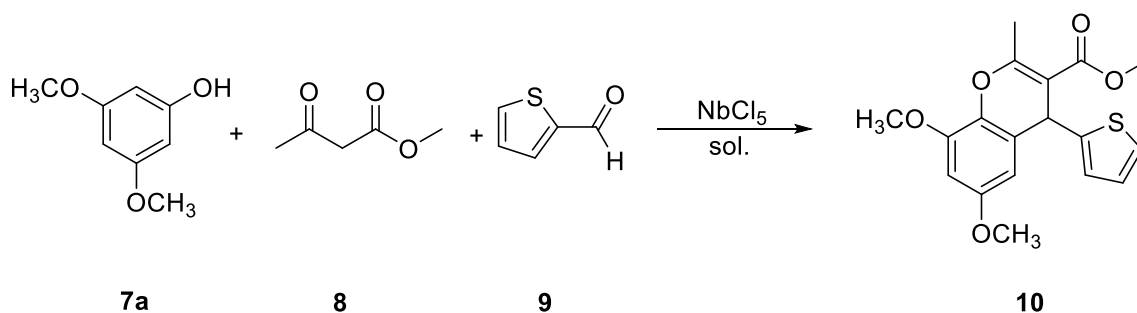
4.1 PROCEDIMENTO GERAL DAS REAÇÕES MULTICOMPONENTES PARA PREPARAÇÃO DOS DERIVADOS DE CUMARINA

4.1.1 Síntese dos derivados de 2-oxo-4-(tiofen-2-il)croman-3-carboxilato de metila (14a-d)



Procedimento: Para uma solução de NbCl₅ dissolvido em 2 mL do solvente foi adicionada uma solução contendo derivados fenólicos (7a-d) (1,0 mmol), malonato de dimetila (13) (1,1 mmol) e 2-tiofenocarboxaldeído (9) (1,1 mmol) dissolvidos em mais 3 mL do solvente. As reações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, a diferentes temperaturas e constante agitação. O tempo reacional variou 5 à 72 horas dependendo do teste realizado. As reações foram cessadas pela adição de água destilada e extraídas com diclorometano, acetato de etila ou éter etílico (3 x 20 mL).

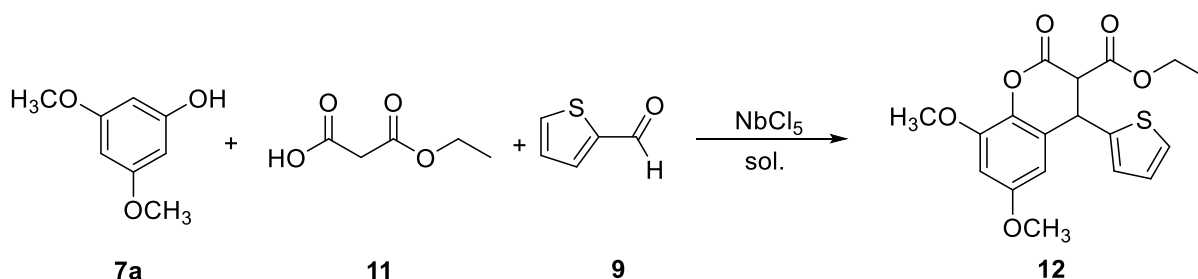
4.1.2 Síntese dos derivados de 6,8-dimetoxi-2-metil-4-(tiofen-2-il)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (10)



Procedimento: Para uma solução de NbCl₅ dissolvido em 2 mL do solvente foi adicionada uma solução contendo 3,5-dimetóxi-fenol (7a) (1,0 mmol), acetoacetato de metila (8) (1,1 mmol) e 2-tiofenocarboxaldeído (9) (1,1 mmol) dissolvidos em mais 3 mL do solvente. As

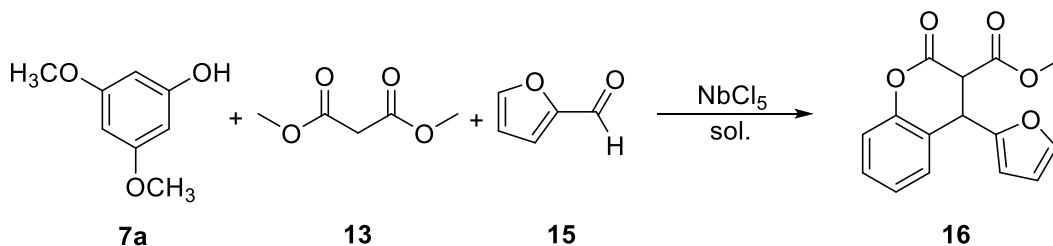
reações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, à diferentes temperaturas e constante agitação. O tempo reacional variou de 10 minutos à 24 horas dependendo do teste realizado. As reações foram cessadas pela adição de água destilada e a extração foi realizada com diclorometano, acetato de etila ou éter etílico (3 x 20 mL), dependendo do teste reacional..

4.1.3 Síntese dos derivados de 6,8-dimetoxi-2-oxo-4-(tiofen-2-il)croman-3-carboxilato de etila (12)



Procedimento: Para uma solução de NbCl_5 dissolvido em 2 mL do solvente foi adicionada uma solução contendo 3,5-dimetóxiifenol (**7a**) (1,0 mmol), ácido 3-etóxi-3-oxopropanóico (**11**) (1,1 mmol) e 2-tiofenocarboxaldeído (**9**) (1,1 mmol) dissolvidos em mais 3 mL do solvente. As reações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, a diferentes temperaturas e constante agitação. O tempo reacional variou de 10 minutos à 5 horas dependendo do teste realizado. As reações foram cessadas pela adição de água destilada e extraídas com diclorometano ou acetato de etila (3 x 20 mL).

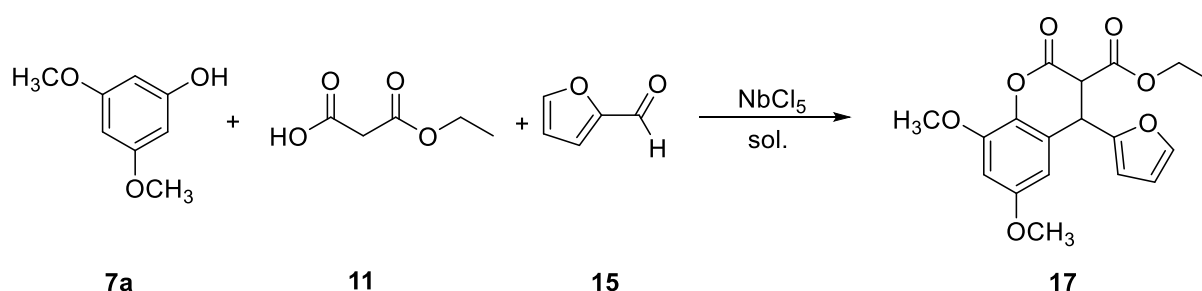
4.1.4 Síntese dos derivados de 4-(furan-2-il)-2-oxocroman-3-carboxilato de metila (16)



Procedimento: Para uma solução de NbCl_5 dissolvido em 2 mL do solvente foi adicionada uma solução contendo 3,5-dimetóxiifenol (**7a**) (1,0 mmol), malonato de dimetila (**13**) (1,1

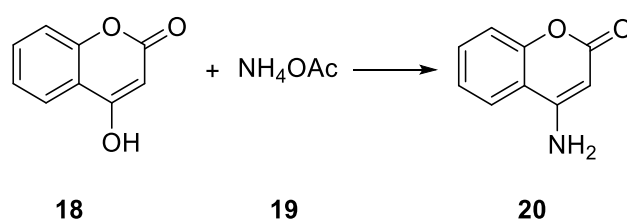
mmol) e furan-2-carboxaldeído (**15**) (1,1 mmol) dissolvidos em mais 3 mL do solvente. As reações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, a diferentes temperaturas e constante agitação. O tempo reacional variou de 10 minutos à 1 hora dependendo do teste realizado. As reações foram cessadas pela adição de água destilada e extraídas com diclorometano ou acetato de etila (3 x 20 mL).

4.1.5 Síntese dos derivados de 4-(furan-2-il)-6,8-dimetoxi-2-oxocroman-3-carboxilato de etila (**17**)



Procedimento: Para uma solução de NbCl_5 dissolvido em 2 mL do solvente foi adicionada uma solução contendo 3,5-dimetóxiifenol (**7a**) (1,0 mmol), ácido 3-etóxi-3-oxopropanóico (**11**) (1,1 mmol) e furan-2-carboxaldeído (**15**) (1,1 mmol) dissolvidos em mais 3 mL do solvente. As reações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, a diferentes temperaturas e constante agitação. O tempo reacional variou de 10 minutos à 1 hora dependendo do teste realizado. As reações foram cessadas pela adição de água destilada e extraídas com diclorometano ou acetato de etila (3 x 20 mL).

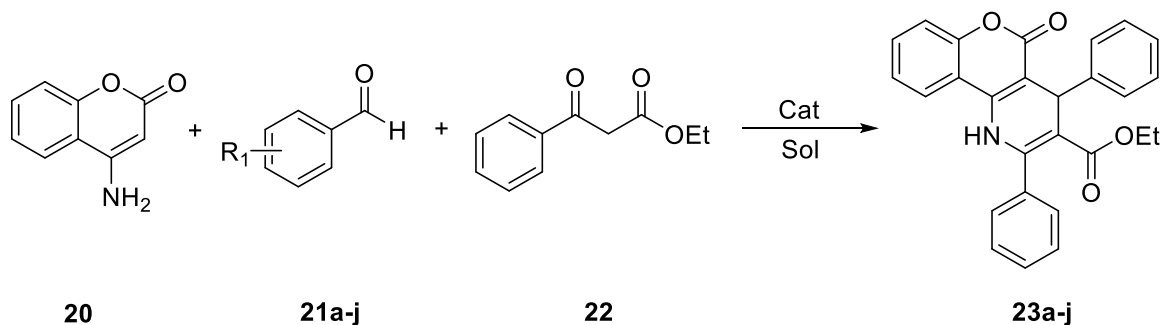
4.1.6 Síntese da 4-aminocumarina (**20**)



Procedimento: Uma mistura de 4-hidroxicumomarina (**18**) (10 mmol) e acetato de amônio (**19**) (em excesso) foi fundida em banho de óleo, a 140 °C. A mistura líquida foi agitada durante 5 horas e deixou-se esfriar até a temperatura ambiente. A reação foi cessada pela

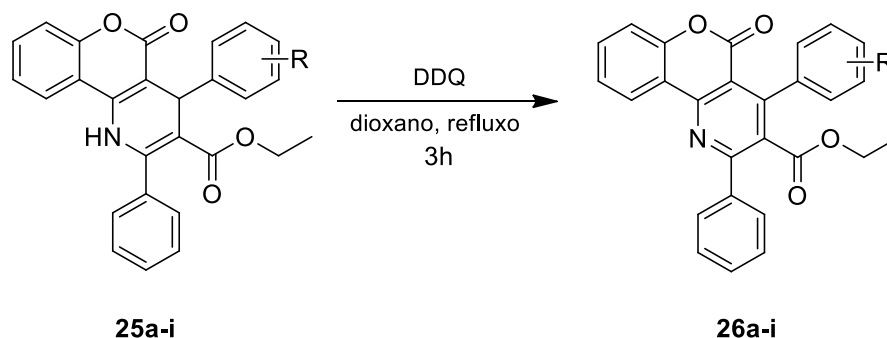
adição de água destilada e o produto bruto foi isolado por filtração simples. A purificação se deu por recristalização em acetato de etila, filtrados e secos na estufa à 80 °C.

4.1.7 Síntese dos derivados de 5-oxo-2,4-difenil-4,5-di-hidro-1H-cromeno[4,3-b]piridina-3-carboxilato de etila (**23a-j**)



Procedimento: Para uma solução de NbCl₅ (1,0 equiv., 0,270 g) dissolvido em 2 mL do solvente foi adicionada uma solução contendo 4-aminocumarina (**20**) (1,0 mmol), derivados de benzaldeído (**21a-j**) (1,1 mmol) e benzoilacetato de etila (**22**) (1,1 mmol) dissolvidos em 3 mL de solvente. As reações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, sob refluxo e constante agitação. O tempo reacional foi de 5 a 48 horas. As reações foram cessadas pela adição de água destilada e extraídas com diclorometano (3 x 20 mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica lavada com soluções saturadas de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) (1 x 10 mL) e cloreto de sódio (NaCl) (1 x 10 mL), secou-se com MgSO₄, e em seguida evaporou-se o solvente a pressão reduzida. Os produtos formados foram purificados por cromatografia em coluna de sílica gel, eluindo-se com hexano:acetato de etila em proporções variáveis dependendo do produto formado.

4.1.8 Oxidação dos derivados de cromeno[4,3-b]piridina com DDQ (26a-i)



Procedimento: Uma solução do derivado de cromeno[4,3-b]piridina (1,0 mmol) dissolvido em 5 mL de dioxano foi adicionada a uma solução contendo DDQ (1,0 mmol) dissolvido em 2 mL de dioxano. A reação foi mantida em temperatura ambiente e constante agitação por 3 horas. A reação é cessada pela adição de água destilada e extraída com diclorometano (3 x 20 mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica lavada com solução saturadas de cloreto de sódio (NaCl) (1 x 10 mL), secou-se com MgSO₄, e em seguida evaporou-se o solvente a pressão reduzida. Os produtos formados foram purificados por cromatografia em coluna de sílica gel, eluindo-se com hexano:acetato de etila em proporções variáveis dependendo do produto formado.

4.2 ANÁLISES REALIZADAS

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (**RMN** ¹H, 400 MHz) e de carbono 13 (**RMN** ¹³C, 100 MHz), foram realizados em clorofórmio deuterado ou DMSO deuterado dependendo da solubilidade da amostra, e foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX-400 no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (USP). Algumas amostras tiveram seus espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (**RMN** ¹H, 600 MHz) realizados em clorofórmio deuterado ou DMSO deuterado dependendo da solubilidade da amostra, em um espectrômetro Bruker Avance III HD 600 no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear II do Instituto de Química de Araraquara (UNESP). Os deslocamentos químicos (δ) estão em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano

(TMS), utilizado como padrão interno, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, d = dubleto, dd = duplo dubleto e m = multiplete), a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz) e o número de hidrogênio deduzido da integral relativa.

Os espectros de IV em pastilha de KBr, foram registrados em um espectrômetro Jasco modelo FT/IR-4600, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , no Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Ciências de Bauru (UNESP).

As análises de espectroscopia na região do UV-Vis foram feitas em um equipamento Agilent Technologies Cary 8454 e para as medidas de fluorescência utilizou-se um espectrômetro SpectraMax M2, da Molecular Devices. Ambas as medidas de absorção UV-Vis e de emissão foram realizadas em temperatura ambiente, em acetato de etila, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm.

As reações foram acompanhadas por análises de cromatografia em camada delgada (CCD) feitas utilizando-se placas de sílica gel da Aldrich®. As purificações por cromatografia em coluna foram realizadas utilizando-se sílica gel da Aldrich®.

Para concentrar as soluções orgânicas foram utilizados rotaevaporadores do tipo Büchi, operando sob pressão reduzida. Os solventes e reagentes comerciais foram purificados antes da sua utilização, segundo métodos descritos na literatura (ARMAREGO, 2009).

4.3 MONTAGEM DAS CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE.

Os substratos foram limpos em ultrassom (Eco-Sonics Ultronique Q3.8/40a) com Extran (Merck), seguido de água destilada (x2), acetona e isopropanol e secos em nitrogênio. Os filmes do fotoanodo foram preparados com pasta transparente de TiO_2 anatase comercial (DYERS) depositada pelo método de screen-printing usando um molde $\approx 10 \mu\text{m}$ de espessura. Os filmes foram sinterizados a 500 °C por 1 hora em forno mufla para eliminar compostos orgânicos. Em seguida, os substratos foram imersos em solução do corante (**25g**) em acetato de etila 5×10^{-3} M. Foi utilizada a absorção UV-Vis para determinar o tempo adequado de imersão, que foi de 6 horas.

4.4 DADOS ESPECTROSCÓPICOS

5-oxo-2,4-difenil-4,5-di-hidro-1H-cromeno[4,3-b]piridina-3-carboxilato de etila (25a)

Sólido branco.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,57-7,51 (m, 3H), 7,48-7,41 (m, 6H), 7,36-7,25 (m, 4H), 7,23-7,18 (m, 1H), 6,76 (s, 1H), 5,34 (s, 1H), 3,92-3,85 (m, 2H), 0,92 (t, *J*=7,2 (x2), 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 166,1 (C=O), 161,0 (C=O), 152,91 (C), 145,4 (C), 144,72 (C), 140,8 (C), 136,5 (C), 131,7 (CH), 129,6 (CH), 128,7 (2 CH), 128,4 (2 CH), 128,2 (2 CH), 128,1 (2 CH), 126,9 (CH), 123,9 (CH), 119,9 (CH), 117,8 (CH), 112,8 (C), 106,5 (C), 102,5 (C), 60,1 (CH₂), 38,6 (CH), 13,7 (CH₃).

4-(4-nitrofenil)-5-oxo-2-fenil-4,5-di-hidro-1H-cromeno[4,3-b]piridina-3-carboxilato de etila (25b)

Sólido branco amarelado.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8,20-8,14 (m, 2H), 7,61-7,55 (m, 1H), 7,53-7,48 (m, 3H), 7,47-7,41 (m, 3H), 7,39-7,29 (m, 2H), 6,72 (s, 1H), 5,45 (s, 1H), 3,87 (q, *J*=7,0 (x3), 2H), 0,88 (t, *J*=7,1 (x2), 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 165,67 (C=O), 160,74 (C=O), 153,03 (C), 152,38 (C), 146,91 (C), 145,44 (C), 141,21 (C), 136,02 (CH), 132,27 (CH), 129,95 (2 CH), 129,21 (2 CH), 128,88 (2 CH), 128,01 (2 CH), 124,19 (CH), 123,76 (CH), 119,91 (CH), 118,05 (CH), 112,34 (C), 105,53 (C), 101,36 (C), 60,39 (CH₂), 38,96 (CH), 13,62 (CH₃).

5-oxo-2-fenil-4-(p-tolil)-4,5-di-hidro-1H-cromeno[4,3-b]piridina-3-carboxilato de etila (25c)

Sólido branco.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,55-7,38 (m, 9H), 7,35-7,23 (m, 2H), 7,09 (d, *J*=8,1, 2H), 6,69 (s, 1H), 5,29 (s, 1H), 3,87 (q, *J*=7,2 (x3), 2H), 2,29 (s, 3H), 0,92 (t, *J*=7,2 (x2), 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 166,12 (C=O), 161,01 (C=O), 152,9 (C), 144,54 (C), 142,57 (C), 140,64 (C), 136,59 (C), 136,51 (CH), 131,6 (CH), 129,54 (CH), 129,11 (2 CH), 128,69 (2 CH), 128,17 (2 CH), 128,10 (2 CH), 123,87 (CH), 119,85 (CH), 117,8 (CH), 112,83 (C), 106,6 (C), 102,72 (C), 60,1 (CH₂), 38,1 (CH), 21,12 (CH₃), 13,7 (CH₃).

4-(4-(dimetilamino)fenil)-5-oxo-2-fenil-4,5-di-hidro-1H-cromeno[4,3-b]piridina-3-carboxilato de etila (25d)

Sólido amarelo.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,52-7,36 (m, 9H), 7,35-7,20 (m, 2H), 6,78 (s, 1H), 6,65 (d, *J*=8,8, 2H), 5,20 (s, 1H), 3,87 (q, *J*=7,2 (x3), 2H), 2,89 (s, 6H), 0,92 (t, *J*=7,2 (x2), 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 166,32 (C=O), 161,19 (C=O), 152,81 (C), 149,65 (C), 144,25 (C), 140,36 (C), 136,74 (C), 136,51 (CH), 133,99 (CH), 131,36 (CH), 129,37 (2 CH), 128,9 (2 CH), 128,6 (2 CH), 128,3 (2 CH), 123,81 (CH), 119,98 (CH), 117,7 (CH), 113,02 (C), 112,58 (C), 106,76 (C), 60,01 (CH₂), 40,65 (2 CH₃), 13,73 (CH₃).

4-mesitil-5-oxo-2-fenil-4,5-di-hidro-1H-cromeno[4,3-b]piridina-3-carboxilato de etila (25e)

Sólido branco amarelado.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,54-7,39 (m, 6H), 7,37-7,23 (m, 5H), 6,43 (s, 1H), 5,83 (s, 1H), 3,75 (q, *J*=7,1 (x3), 2H), 2,2 (s, 3H), 1,57 (s, 6H), 0,73 (t, *J*=7,1 (x2), 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,0 (C=O), 160,3 (C=O), 153,7 (C), 141,4 (C), 136,8 (C), 136,6 (2 C), 135,9 (C), 131,6 (2 CH), 129,4 (2 CH), 128,8 (3 CH), 127,7 (3 CH), 123,7 (2 CH), 119,8 (2 C), 117,7 (2 C), 90,7 (C), 59,9 (CH₂), 35,12 (CH₃), 29,7 (CH₃), 20,8 (CH₃), 13,4 (CH₃).

4-(4-(metiltio)fenil)-5-oxo-2-fenil-4,5-di-hidro-1H-cromeno[4,3-b]piridina-3-carboxilato de etila (25f)

Sólido branco amarelado.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,55-7,40 (m, 9H), 7,34-7,22 (m, 2H), 7,18 (d, *J*=8,3, 2H), 6,92-6,84 (m, 1H), 5,25 (s, 1H), 3,86 (q, *J*=7,2 (x3), 2H), 2,43 (s, 3H), 0,9 (t, *J*=7,1 (x2), 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 166,1 (C=O), 161,0 (C=O), 152,9 (C), 144,8 (C), 142,7 (C), 140,9 (C), 136,7 (C), 136,4 (CH), 131,7 (CH), 129,5 (CH), 128,7 (2 CH), 128,65 (2 CH), 128,17 (2 CH), 126,9 (2 CH), 123,95 (CH), 120,1 (CH), 117,8 (CH), 112,8 (C), 106,3 (C), 102,3 (C), 60,1 (CH₂), 38,1 (CH), 16,0 (CH₃), 13,7 (CH₃).

4-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-5-oxo-2-fenil-4,5-di-hidro-1H-cromeno[4,3-b]piridina-3-carboxilato de etila (25g)

Sólido amarelo.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8,0-7,9 (m, 1H), 7,54-7,0 (m, 10H), 5,6-5,5 (m, 1H), 5,4-5,3 (m, 1H), 4,6-4,5 (m, 1H), 4,0-3,9 (m, 2H), 1,3-1,2 (m, 6H), 0,9-0,74 (m, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 166,7 (C=O), 163,8 (C=O), 153,4 (C), 147,4 (C), 141,9 (C), 137,6 (C), 136,1 (C), 135,6 (C), 132,4 (C), 131,9 (C), 127,8 (2 CH), 127,4 (2 CH), 127,2 (2 CH), 126,9 (2 CH), 126,0 (CH), 125,7 (CH), 104,5 (2 C), 60,1 (CH₂), 59,8 (C), 58,9 (C), 55,5 (CH₃), 53,5 (CH₃), 47,1 (CH) 12,7 (CH₃).

4-(4-clorofenil)-5-oxo-2-fenil-4,5-di-hidro-1H-cromeno[4,3-b]piridina-3-carboxilato de etila (25h)

Sólido branco.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,61-7,22 (m, 13H), 6,68 (s, 1H), 5,31 (s, 1H), 3,91-3,84 (m, 2H), 0,9 (t, *J*=7,1 (x2), 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 165,93 (C=O), 160,9 (C=O), 152,9 (C), 144,8 (C), 143,9 (C), 140,8 (C), 136,6 (C), 132,7 (C), 131,9 (C), 129,7 (CH), 129,63 (2 CH), 128,8 (2 CH), 128,5 (2 CH), 128,1 (2 CH), 124,0 (CH), 119,9 (CH), 117,9 (CH), 112,6 (CH), 106,2 (C), 102,16 (C), 60,2 (CH₂), 38,2 (CH), 13,7 (CH₃).

4-([1,1'-bifenil]-4-il)-5-oxo-2-fenil-4,5-di-hidro-1H-cromeno[4,3-b]piridina-3-carboxilato de etila (25i)

Sólido branco.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,62-7,58 (m, 2H), 7,56-7,46 (m, 10H), 7,43-7,27 (m, 6H), 6,72 (s, 1H), 5,38 (s, 1H), 3,9 (q, *J*=7,2 (x3), 2H), 0,93 (t, *J*=7,1 (x2), 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 166,1 (C=O), 161,0 (C=O), 152,95 (C), 144,73 (C), 144,47 (C), 141,1 (C), 140,8 (C), 139,83 (C), 136,53 (C), 131,73 (2 C), 129,63 (2 C), 128,74 (2 CH), 128,66 (3 CH), 128,18 (2 CH), 127,22 (2 CH), 127,09 (2 CH), 123,94 (CH), 119,87 (CH), 117,87 (CH), 112,79 (CH), 106,43 (CH), 102,49 (CH), 60,18 (CH₂), 38,28 (CH), 13,7 (CH₃).

4-(4-clorofenil)-5-oxo-2-fenil-4,5-di-hidro-1H-cromeno[4,3-b]piridina-3carboxilato de etila (26h)

Sólido amarelo.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,66-7,60 (ddd, *J*=8,4, 7,3, 1,5, 1H), 7,52-7,33 (m, 12H), 5,08 (s, 1H), 3,73 (q, *J*=7,1 (x3), 2H), 0,73 (t, *J*=7,1 (x2), 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 165,91 (C=O), 160,48 (C=O), 152,1 (C), 146,73 (C), 144,74 (C), 142,52 (C), 135,58 (C), 131,97 (C), 131,21 (C), 128,28 (CH), 129,02 (2 CH), 128,92 (2 CH), 128,30 (2 CH), 127,88 (2 CH), 123,91 (CH), 123,52 (CH), 116,74 (CH), 113,09 (CH), 103,86 (C), 100,23 (C), 60,2 (CH₂), 37,32 (CH), 13,3 (CH₃).

5. CONCLUSÃO

5 CONCLUSÕES

O pentacloro de nióbio demonstrou ser ineficiente independente das condições reacionais (tempo, temperatura e concentração), na síntese dos derivados de cumarina (10, 12, 14, 16 e 17) quando utiliza-se o 2-tiofenocarboxaldeído ou furan-2-carboxaldeído como reagentes de partida. Além da difícil extração e rendimentos baixíssimos, as análises de RMN se mostraram inconclusivas. Não sendo possível identificar os produtos obtidos. Sabendo-se das características poliméricas do tiofeno e do furfural, pode-se supor que os produtos tenham se polimerizado dentro do balão reacional.

O método de síntese dos derivados de cromeno[4,3-b]piridina, através da reação multicomponente entre 4-aminocumarina, derivados de aldeído e benzoilacetato de etila, nos fornece um procedimento simples e muito eficiente, utilizando materiais de partida de fácil obtenção e disponíveis comercialmente. Esse estudo nos permitiu verificar que o NbCl_5 é um bom catalisador quando comparado a outros ácidos de Lewis, sintetizando os compostos de interesse em um tempo reacional razoável (24h), com bons rendimentos (41-62%).

Outra conclusão obtida durante o estudo sobre a síntese de derivados de cumarinas é que os substituintes presentes nos derivados de benzaldeído, sendo doador ou retirador de elétrons, não apresentam variações dos resultados (tempo reacional e rendimento).

Em relação aos resultados obtidos com a caracterização óptica, não obtivemos um padrão de mudança no deslocamento do comprimento de onda a respeito dos grupos substituintes, sendo doadores ou retiradores de elétrons.

O rendimento quântico de fluorescência dos compostos derivados de cromeno[4,3-b]piridina não foram satisfatórios, apresentando valores entre 0,073 e 0,129%, isso demonstra que essas moléculas não possuem grande potencial para serem utilizadas como corantes em células solares, sendo necessário realizar modificações estruturais para melhorar as bandas de absorção e emissão.

6. REFERÊNCIAS

6 REFERÊNCIAS

ADAMS, R.; LEVINE, I.; *Simplification of the gattermann synthesis of hydroxy aldehydes. Journal of the American Chemical Society*, v. 45, p. 2373, **1923**.

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

ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C.; SILVA, B. H. S. T.; SILVA-FILHO, L. C.; BANNACH, G.; *New fluorescein dye derivatives and their use as an efficient photoinitiator using blue light LED*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 343, p. 112, **2017**.

AMMAR, H.; FERY-FORGUES, S.; GHARBI, R. E.; *UV/Vis absorption and fluorescence spectroscopic study of novel symmetrical biscoumarin dyes*. *Dyes and Pigments*, v. 57, p. 259, **2003**.

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

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

ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. L. L.; *Purification of Laboratory Chemicals*. Oxford, Butterworth-Heinemann, 6 ed., **2009**.

ARPINI, B. et al. *Recent Advances in Using Niobium Compounds as Catalysts in Organic Chemistry*. *Current Organic Synthesis*, v. 12, n. 5, p. 570, **2015**.

AUDISIO, D.; MESSAOUDI, S.; BRION, J-D.; ALAMI, M.; *A Simple Synthesis of Functionalized 3-Bromocoumarins by a One-Pot Three-Component Reaction*. European Journal of Organic Chemistry, p. 1046, **2010**.

BAROLO, C.; *Organometallic Dyes in Dye-sensitized Solar Cells: from Molecular engineering to photovoltaic properties*. Curso sobre Células Solares Híbridas e Sensibilizadas, Bauru, 84 slides, **2014**.

BARTOLOMEU, A. A.; MENEZES, M. L.; SILVA-FILHO, L. C.; *Efficient one-pot synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthene derivatives promoted by niobium pentachloride*. Chemical Papers, **2014** (Online). Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.2478%2Fs11696-014-0597-8>> Acesso em: 5 mar. 2018.

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

BECKER, R. S.; MAÇANITA, A. L.; *Photophysical Behavior of Coumarins as a Function of Substitution and Solvent: Experimental Evidence for the Existence of a Lowest Lying $1(n,\pi^*)$ State*. The Journal of Physical Chemistry, 98(24), 6054, **1994**.

BECKLEY-KARTEY, S. A. J.; HOTCHKISS, S. A. M.; CAPEL, M.; *Comparative in Vitro Skin Absorption and Metabolism of Coumarin (1,2-Benzopyrone) in Human, Rat, and Mouse*. Toxicology and Applied Pharmacology, v. 145, p. 34, **1997**.

BIENAYMÉ, H.; HULME, C.; ODDON, G.; SCHMITT, P.; *Maximizing Synthetic Efficiency: Multi-component Transformations Lead the Way*. Chemistry: A European Journal, Weinheim, v. 6, p. 3321, **2000**.

BONNIER, C.; MACHIN, D. D.; ABDI, O. K.; ROBSON, K. C. D.; KOIVISTO, B. D.; *The effect of donor-modification in organic light-harvesting motifs: triphenylamine donors*

appended with polymerisable thienyl subunits. Organic & Biomolecular Chemistry, v. 11, p. 7011, **2013**.

BRACKMANN, U.; *Lambdachrome Laser Dyes*. Lambda Physic, Gmbh, **1986**.

BROWN, D.; *The Chemistry of Niobium and Tantalum*. Comprehensive Inorganic Chemistry, v. 3, p. 553, **1973**.

BRUFOLA, G.; FRINGUELLI, F.; PIERMATTI, O.; PIZZO, F.; *Simple and efficient one-pot preparation of 3-substituted coumarins in water*. Heterocycles, v. 43, n. 6, p. 1257, **1996**.

BRUHLMANN, C.; OOMS, F.; CARRUPT, P.; TESTA, B.; CATTO, M.; LEONETTI, F.; ALTOMARE, C.; CARTTI, A.; *Coumarins Derivatives as Dual Inhibitors of Acetylcholinesterase and Monoamine Oxidase*. Journal of Medicinal Chemistry, v. 44, p. 3195, **2001**.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms*. 50.ed. New York: Springer, **2007**.

CHEN, Z.; GU, J.; SU, W.; *An efficient protocol for multicomponent synthesis of 1H-chromeno[4,3-b]pyridin-5(4H)-ones derivatives*. Journal of Chemical Research, p. 327, **2013**.

CHRISTIANS, J. A.; SCHULZ, P.; TINKHAM, J. S.; SCHLOEMER, T. H.; HARVEY, S. P.; VILLERS, B. J. T.; SELLINGER, A.; BERRY, J. J.; LUTHER, J. M. *Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for >1,000 hour operational stability*. Nature Energy, v. 3, p. 68, **2018**.

CONNON, S. J.; *The catalytic asymmetric Strecker reaction: ketimines continue to join the fold*. Angewandte Chemie, Weinheim, v. 47, p. 1176, **2008**.

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

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

CORDIER, C.; MORTON, D.; MURRISON, S.; NELSON, A.; O'LEARY-STEEL, C.; *Natural products as an inspiration in the diversity-oriented synthesis of bioactive compound libraries*. *Natural Product Reports*, Cambridge v. 25, p. 719, **2008**.

CORMA, A.; GARCÍA, H. *Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. *Chemical Reviews*, v. 103, n. 11, p. 4307, **2003**.

DESIMONI, G.; GIUSEPPE, F.; MELLA, M.; TOSCANINI, M.; BOIOCCHI, M.; *News from the 80-Year-Old Passerini Variant of the Friedel Crafts Alkylation of Indole*. *European Journal of Organic Chemistry*, Weinheim, p. 6232, **2008**.

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

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/anoario-mineral-estadual/dnpm_amb_2016_metalicos/view>. Acesso em: 01 mar. 2019.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral, **2014**. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976>. Acesso em: 01 mar. 2019.

DOMLING, A.; UGI, I.; *Multicomponent reactions with isocyanides*. *Angewandte Chemie*, Weinheim, v. 39, p. 3168, **2000**.

DONG, L.; CHEN, R.; WENG, Q.; AN, Z.; CHEN, X.; CHEN, P.; *The effect of furan linkers on the properties of cyclic thiourea functionalized triphenylamine dye sensitizers*. *Dyes and Pigments*, v. 139, p. 772, **2017**.

DOS SANTOS, W. H.; SILVA-FILHO, L. C.; *NbCl₅-Promoted Synthesis of 4-Aryl-3,4-dihydrocoumarins by Multicomponent Reaction*. *Synthesis*, v. 44, p. 3361, **2012**.

EATON, D. F.; *Reference Materials for Fluorescence Measurement*. *Pure and Applied Chemistry*, 60, 1107, **1988**.

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

EWING, G. W.; *Métodos Instrumentais de Análise Química*. v. 1, Edgard Blucher LTDA, São Paulo, **1972**.

FAIRBROTHER, F.; *The Chemistry of Niobium and Tantalum*. Nova Iorque: Elsevier Publishing Company, **1967**.

FUSON, R. C.; HORNING, E. C.; ROWLAND, S. P.; WARD, M. L.; *Organic Synthesis Collection*, v. 3, p. 549, **1955**.

GATTERMANN, L.; KOCH, J. A.; *Eine Synthese aromatiecher Aldehyde*. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v. 30, ed. 2, p. 1622, **1897**.

GILBERT, A.; BAGGOTT, J.; *Essentials of Molecular Photochemistry*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1991**.

GLOWACKI, B. A. et. al. *Niobium based intermetallics as a source of high-current /high magnetic field superconductors; novel low cost Nb-based superconducting conductors for use in MRI/NMR and cryogen free magnets*. *Physica C: Superconductivity*. v. 1315, p. 372, **2002**.

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

GRÄTZEL, M.; *Dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology, v. 4, p. 145, **2003**.

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

GREENWOOD, N. N.; EARNSHOW, A.; *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press: Oxford, p. 1138, **1992**.

GROSSE, A. V.; IPATIEFF, V. N.; *New Metal Halide Catalysts for Hydrocarbon Reactions*. The Journal of Organic Chemistry, v. 1, p. 559, **1937**.

HAGAN, E. C. et al. *Food flavourings and compounds of related structure*. Food and Cosmetics Toxicology., v. 5, p. 141, **1967**.

HAGBERG, D. P.; EDVINSSON, T.; MARINADO, T.; BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A.; SUN, L. *A novel organic chromophore for dye-sensitized nanostructured solar cells*. Chemical Communications. p. 2245, **2006**.

HAN, L. et al. *Novel coumarin sensitizers based on 2-(thiophen-2-yl)thiazole π -bridge for dye-sensitized solar cells*. Photochemical & Photobiological Sciences, v. 14, n. 11, p. 2046, **2015**.

HAZELETON, L.W. et al. *Toxicity of Coumarin*. Pharmacology and Experimental Therapeutics., v. 118, p. 348, **1956**.

HE, J.; HUA, J.; HU, G.; YIN, X. J.; GONC, H.; LI, C.; *Organic dyes incorporating a thiophene or furan moiety for efficient dye-sensitized solar cells*. *Dyes and Pigments*, v. 104, p. 75, **2014**.

HIRAO, T. *Vanadium in Modern Organic Synthesis*. *Chemical Reviews - American Chemical Society (ACS)*, v. 97, n. 8, p. 2707, **1997**.

HOULT, J. R. S.; PAYÁ, M. *Pharmacological and biochemical actions of simple coumarins: Natural products with therapeutic potential*. *General Pharmacology: The Vascular System.*, v. 27(4), p. 713, **1988**.

HUPERT-PFATZGRAF, L. G.; *Niobium and Tantalum: Inorganic and Coordination Chemistry*, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, v. 3, p. 2444, **1996**.

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

ISAMBERT, N.; LAVILLA, R.; *Heterocycles as Key Substrates in Multicomponent Reactions: The Fast Lane towards Molecular Complexity*. *Chemistry - A European Journal*, v. 14, p. 8444, **2008**.

JACQUEMIN, D.; PERPETE, E. A.; CIOFINI, I.; ADAMO, C.; *Accurate Simulation of Optical Properties in Dyes*. *Accounts of Chemical Research*, v. 42, n. 2, p. 326, **2008**.

JAFFÉ, H. H.; ORCHIN, M.; *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*. New York, John Wiley and Sons, 4 ed, **2006**.

JIANG, H.; FERRARA, G.; ZHANG, X.; ONIWA, K.; ISLAM, A.; HAN, L.; SUN, Y-J.; BAO, M.; ASAO, N.; YAMAMOTO, Y.; JIN, T. *Triflic Acid Mediated Cascade Cyclization of Aryldiynes for the Synthesis of Indeno[1,2-c]chromenes: Application to Dye Sensitized Solar Cells*. *Chemistry – A Europe Journal*, v. 21, p. 1, **2015**.

JOHNSON, J. R.; *The Perkin reaction and related reactions*. Organic Reactions, v. 1, p. 210, **1942**.

JÚNIOR, R. F. P. Sumário Mineral **2013** - Nióbio. Departamento Nacional De Produção Mineral, DNPM/MG, 2013. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=8996>. Acesso em: 01 mar. 2019.

JÚNIOR, R. F. P. Nióbio. Departamento Nacional De Produção Mineral, DNPM/MG, **2013**. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976>. Acesso em: 7 mar. 2018.

KANAI, M.; KATO, N.; ICHIKAWA, E.; SHIBASAKI, M.; *Recent progress in Lewis acid-Lewis base bifunctional asymmetric catalysis*. Pure Applied Chemistry, v. 77, p. 2047, **2005**.

KAPPE, C. O.; STADLER, A.; *The Biginelli dihydropyrimidinone synthesis*. Organic Reactions, Hoboken, v. 63, p. 1, **2004**.

KATHIRAVAN, A.; SRINIVASAN, V.; KHAMRANG, T.; VELUSAMY, M.; JACCOB, M.; PAVITHRA, N.; ANANDAN, S.; VELAPPAN, K.; *Pyrene based D- π -A architectures: synthesis, density functional theory, photophysics and electron transfer dynamics*. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 19, p. 3125, **2017**.

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

LACERDA JR., V.; DOS SANTOS, D. A.; SILVA-FILHO, L. C.; GRECO, S. J.; DOS SANTOS, R. B.; *The Growing Impact of Niobium in Organic Synthesis and Catalysis*. Aldrichimica Acta, v. 45, p. 19, **2012**.

LAKOWICZ, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2 ed., **1999**.

LEE, J. D.; *Química inorgânica não tão concisa*. São Paulo: Blucher, **1999**.

LELIÈGE, A.; RÉGENT, C-H.; ALLAIN, M.; BLANCHARD, P.; RONCALI, J.; *Structural modulation of internal charge transfer in small molecular donors for organic solar cells*. Chemical Communications, v. 48, p. 8907, **2012**.

LEROSEN, A. L.; REID, C. E.; *An investigation of certain solvent effect in absorption spectra*. The Journal of Chemical Physics, 20, 233, **1952**.

LI, T-S.; ZHANG, Z-H.; YANG, F.; FU, C-G.; *Montmorillonite Clay Catalysis. Part 7. An Environmentally Friendly Procedure for the Synthesis of Coumarins via Pechmann Condensation of Phenols with Ethyl Acetoacetate*. Journal of Chemical Research (S), p. 38, **1998**.

LI, J. J.; *Name Reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms*. Springer-Berlin-Heidelberg, **2006**.

LIN, J. T.; CHEN, P-C.; YEN, Y-S.; HSU, Y-C.; CHOU, H-H.; YEH, M-C. O.; *Organic Dyes Containing Furan Moiety for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells*. Organic Letters, v. 11, n. 1, p. 97, **2009**.

LINDENHOVIUS, J. L. H. et. al. *Powder-in-tube (PIT) Nb/sub 3/Sn conductors for high-field magnets*. Ieee Trans. Appl. Supercond. v. 10, n. 1, p. 975, **2000**.

LIU, B.; WANG, R.; MI, W.; LI, X.; YU, H.; *Novel branched coumarin dyes for dye-sensitized solar cells: significant improvement in photovoltaic performance by simple structure modification*. Journal of Materials Chemistry, v. 22, p. 15379, **2012**.

LIU, X.; LI, Y.; REN, X.; YANG, Q.; SU, Y.; HE, L.; SONG, X.; *Methylated Chromenoquinoline Dyes: Synthesis, Optical Properties, and Application for Mitochondrial Labeling*. Chemical Communications, v. 54, p. 1509, **2018**.

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

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

MARTINS, L. M.; VIEIRA, S. F.; BALDACIM, G. B.; BREGADIOLLI, B. A.; CARASCHI, J. C.; BATAGIN-NETO, A.; SILVA-FILHO, L. C.; *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, v. 148, p. 81, **2018**.

MARTINS, J. S.; BARTOLOMEU, A. A.; SANTOS, W. H.; SILVA-FILHO, L. C.; OLIVEIRA, E. F.; LAVARDA, F. C.; CUIN, A.; LEGNANI, C.; MACIEL, I. O.; FRAGNEAUD, B.; QUIRINI, W. G. *New Class of Organic Hole-Transporting Materials Based on Xanthene Derivatives for Organic Electronic Applications*. The Journal of Physical Chemistry, v. 121, p. 12999, **2017**.

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

McGRAW H.; *Encyclopedia of Science and Technology*; McGraw-Hill Book Company, v. 9, New York, p. 117, **1977**.

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

Ministério de Minas e Energia.

<http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P11_RT20_Perfil_da_Minerao_do_Nixbio.pdf/48860760-63f2-489e-b4b9-e16236fd1413> Acesso em: 01 mar. 2019.

MORRIS, W. A.; BUTLER, T.; KOLPACZYNSKA, M.; FRASER, C. L.; *Stimuli responsive furan and thiophene substituted difluoroboron b-diketonate materials*. *Materials Chemistry Frontiers*, v. 1, p. 158, **2017**.

MÜLLER, T. J. J. *Science of Synthesis: Multicomponent Reactions 1: General Discussion and Reactions Involving a carbonyl compound as electrophilic component*. Stuttgart: Thieme, p. 1278, **2014**.

NAVE, C. R. *Superconducting Magnets*. Georgia State University, Department of Physics and Astronomy. Retrieved **2008**.

NEDELTCHEV, A. K.; HAN, H.; BHOWMIK, P. K. *Photoactive amorphous molecular materials based on quinoline amines and their synthesis by Friedländer condensation reaction*. *Tetrahedron*, V. 66, 48, p. 9319, **2010**.

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

OSHIRO, P. B.; LIMA, P. S. S. G.; MENEZES, M. L.; SILVA-FILHO, L. C.; *Synthesis of 4H-chromenes promoted by NbCl₅ through multicomponent reaction*. *Tetrahedron Letters*, v. 56, p. 4476, **2015**.

PAGONA, G.; KATERINOPOULOS, H. E.; TAGMATARCHIS, N.; *Synthesis, characterization, and photophysical properties of a carbon nanohorn–coumarin hybrid material*. *Chemical Physics Letters*, v. 516, p. 76, **2011**.

PATEL, Z.H; KHUL'KA K. *Niobium steelmaking*. Metallurgist. v. 45, p. 477, **2001**.

PECHMANN, H. V.; DUISBERG, C.; *Ueber die Verbindungen der Phenole mit Aeteseigilther*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, v. 17, p. 929, **1884**.

PINHEIRO, W. F.; FERREIRA-FILHO, O. B.; NEVES, C. A. R. *Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas*. Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM/MG, **2018**. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anoario-mineral/anoario-mineral-brasileiro/amb_metalicos2017>. Acesso em 01 mar. 2019.

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

REDDY, C. S.; RAGHU, M.; *Cerium(IV) ammonium nitrate-catalysed facile and efficient synthesis of polyhydroquinoline derivatives through Hantzsch multicomponent condensation*. Chinese Chemical Letters, v. 19, p. 775, **2008**.

RIBEIRO, C. V. C.; KAPLAN, M. A. C.; *Tendências evolutivas de famílias produtoras de cumarinas em angiospermae*. Química Nova, v. 25, n. 4, p. 533, **2002**.

ROBERTS, J. D.; CASERIO, M. C. *In Basic Principles of Organic Chemistry*, W. A. Benjamin, Inc. New York, **1965**.

ROUESSAC F.; ROUESSAC A. *Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques*, 2. ed., Chichester, John Wiley & Sons, **2007**.

SANTOS, W. H.; OLIVEIRA, E. F.; LAVARDA, F. C.; LEONARCZYK, I. A.; FERREIRA, M. A. B.; SILVA-FILHO, L. C.; *One-Step Synthesis of Methoxylated Phloroglucinol Derivatives Promoted by Niobium Pentachloride: An Experimental and Theoretical Approach*. Synthesis. v. 49, p. 2402, **2017**.

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, v. 58, p. 894, **2017**.

SANTOS, W. H.; SILVA-FILHO, L. C.; *NbCl₅-Promoted Synthesis of 4-Aryl-3,4-dihydrocoumarins by Multicomponent Reaction*. Synthesis, v. 44, p. 3361, **2012**.

SARKER, S. D.; NAHAR, L.; *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*. Springer International Publishing AG, v. 106, p. 241, **2017**.

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

SCHLEWTIZ, J. H.; *Niobium and Niobium Compounds*, Encyclopedia of Chemical Technology, v. 17, p. 43, **1996**.

SETHNA, S.; PHADKE, R. *Organic Reactions, The Pechmann Reaction*. Royal Institute of Science, Bombay. v.7, p. 6, **1953**.

SHRINER, R. L.; *The reformatsky reaction*. Organic Reactions, v. 1, p. 1, **1942**.

SILVA, B. H. S. T.; BREGADIOLLI, B. A.; GRAEFF, C. F. O.; SILVA-FILHO, L. C.; *NbCl₅-Promoted Synthesis of Fluorescein Dye Derivatives: Spectroscopic and Spectrometric Characterization and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cell*, ChemPlusChem, v. 82, p. 261, **2017**.

STAMBOLIYSKA, B.; JANEVSKA, V.; SHIVACHEV, B.; NIKOLOVA, R. P.; STOJKOVIC, G.; MIKHOVA, B.; POPOVSKI, E.; *Experimental and theoretical investigation of the structure and nucleophilic properties of 4-aminocoumarin*. Arkivoc, p. 62, **2010**.

SUN, W. C.; GEE, K. R.; KLAUBERT, D. H.; HAUGLAND, R. P.; *Synthesis of Fluorinated Fluoresceins*. The Journal of Organic Chemistry, v. 62, p. 6469, **1997**.

THOMAS, J. K.; *Characterization of surfaces by excited states*. The Journal of Physical Chemistry. 91, 267, **1987**.

TROST, B. M.; TOSTE, D.; GREENMAN, K.; *Atom Economy. Palladium-Catalyzed Formation of Coumarins by Addition of Phenols and Alkynoates via a Net C-H Insertion*. Journal of the American Chemical Society, v. 125, p. 4518, **2003**.

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

VERKADE, J. M. M.; HEMERT, L. J. C.; QUAEDFLIEG, P. J. L. M.; RUTJES, F. P. J. T.; *Organocatalysed asymmetric Mannich reactions*. Chemical Society Reviews, v. 37, p. 29, **2008**.

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

WEEKS, M. E.; *Introduction to neurochemistry*. Journal of Chemical Education, n. 45, p. 323, **1968**.

WIGLEY, D. E.; *Niobium and Tantalum: Organometallic Chemistry*, Encyclopedia of Inorganic Chemistry, v. 3, p. 2462, **1996**.

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

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

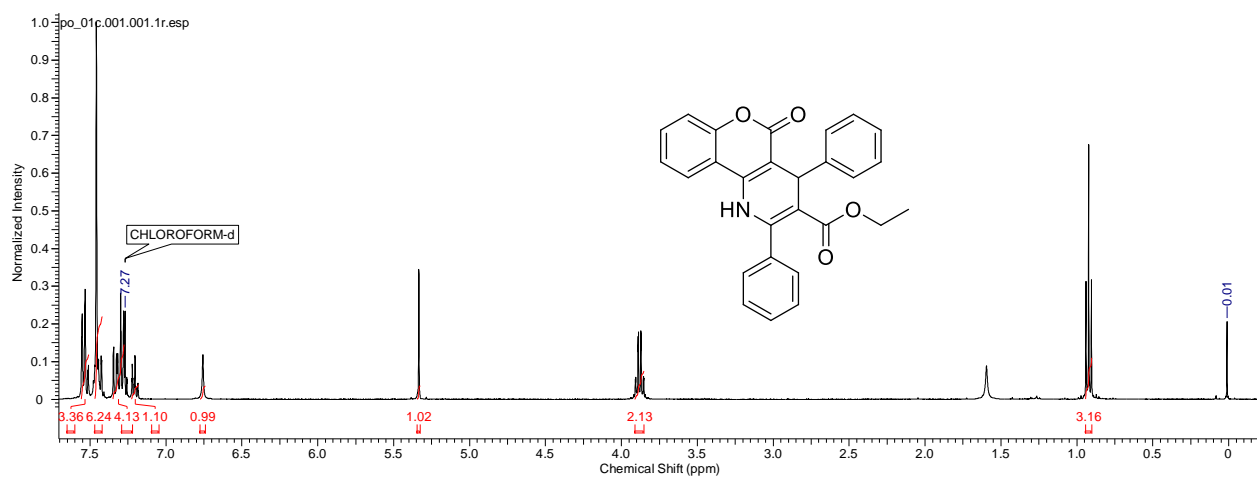
ZEGKINOGLU, I.; RAGOUSI, M.-E.; PEMMARAJU, C. D.; JOHNSON, P. S.; PICKUP, D. F.; ORTEGA, J. E.; PRENDERGAST, D.; DE LA TORRE, G.; HIMPEL, F. J. *Spectroscopy of donor- π -acceptor porphyrins for dye-sensitized solar cells*. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 26, p. 13357, **2013**.

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

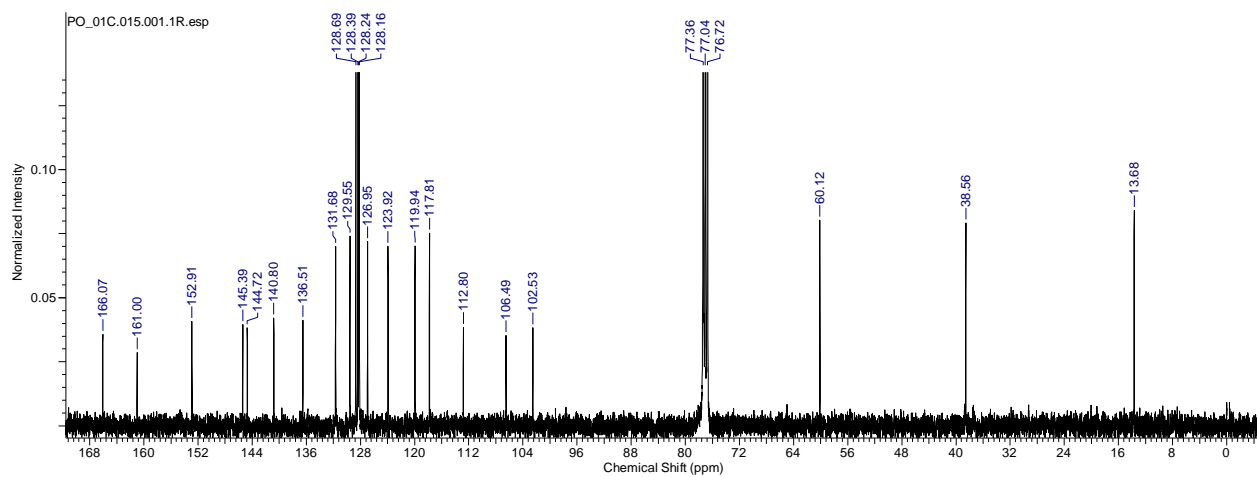
ZHU, J.; BIENAYMÉ, H.; *Multicomponent Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.

7. APÊNDICE

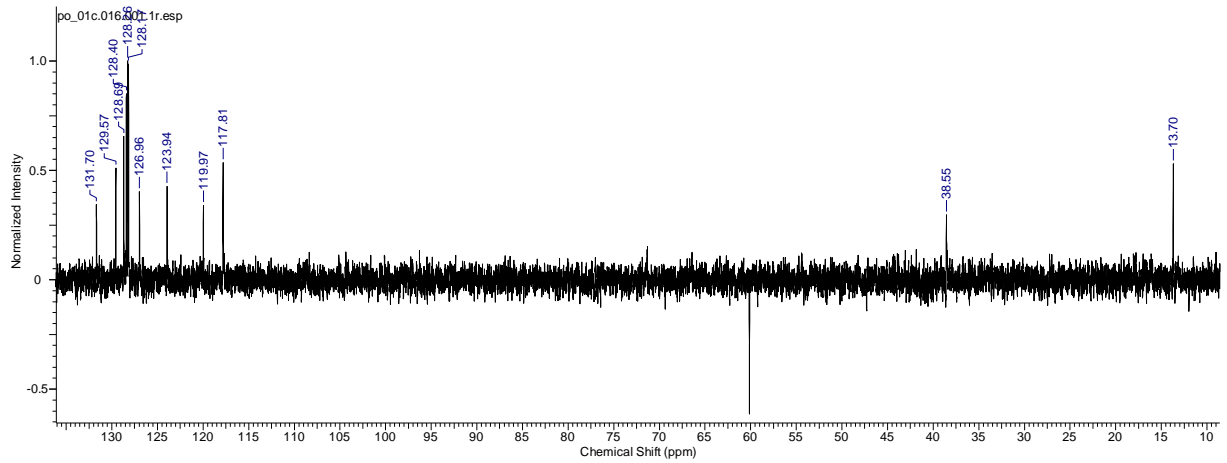
RMN ^1H (400MHz) do composto 25a em CDCl_3



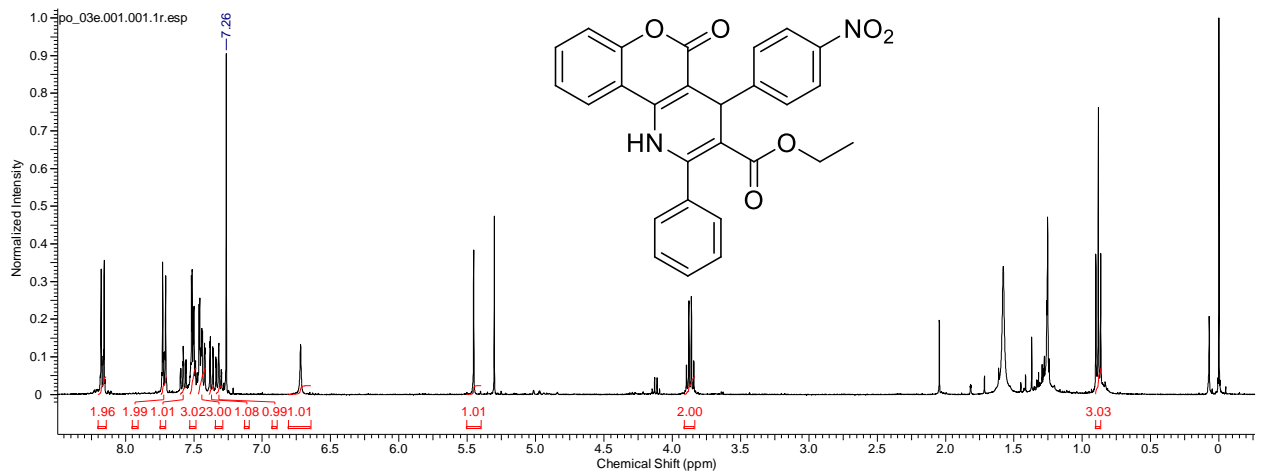
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz) do composto 25^a em CDCl_3



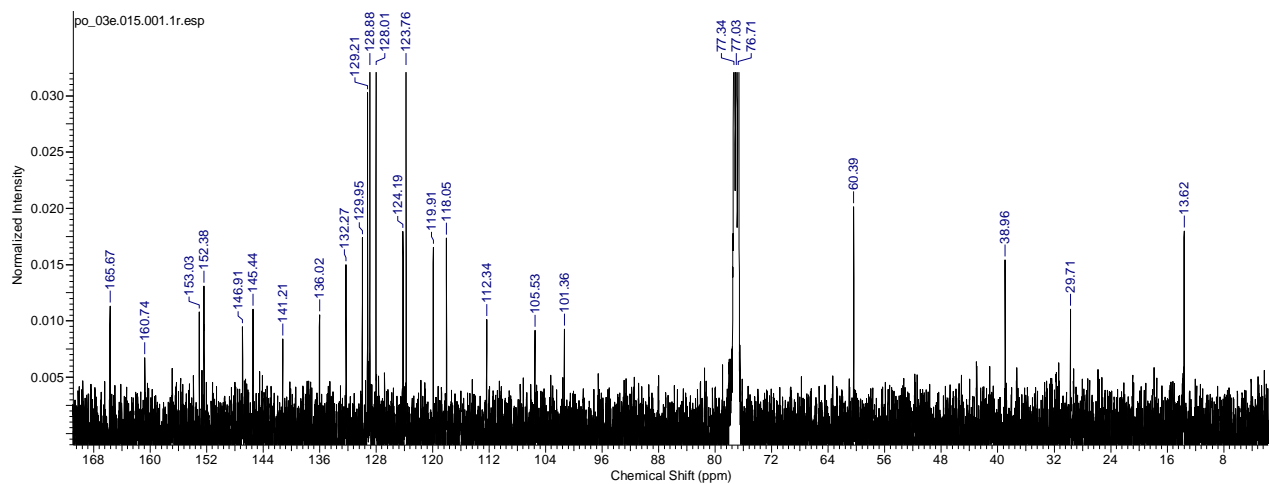
Espectro de RMN DEPT 135 do composto 25a em CDCl₃



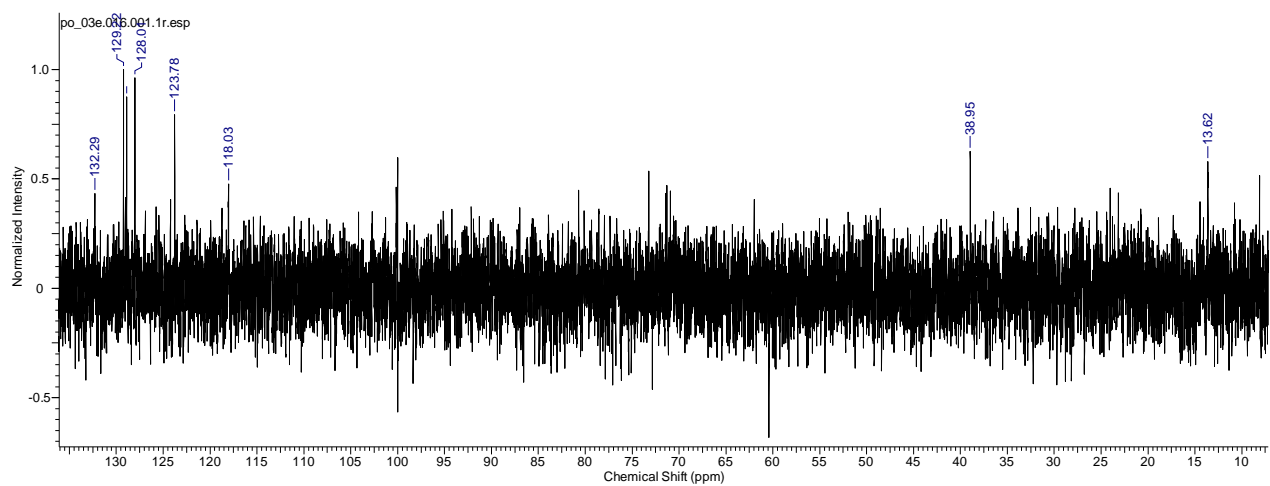
RMN ¹H (400MHz) do composto 25b em CDCl₃



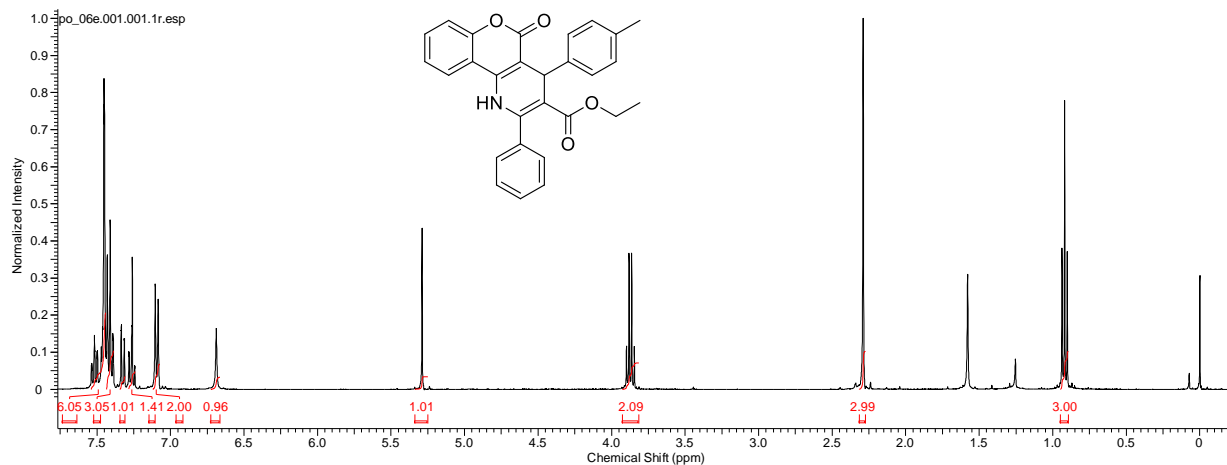
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz) do composto 25b em CDCl_3



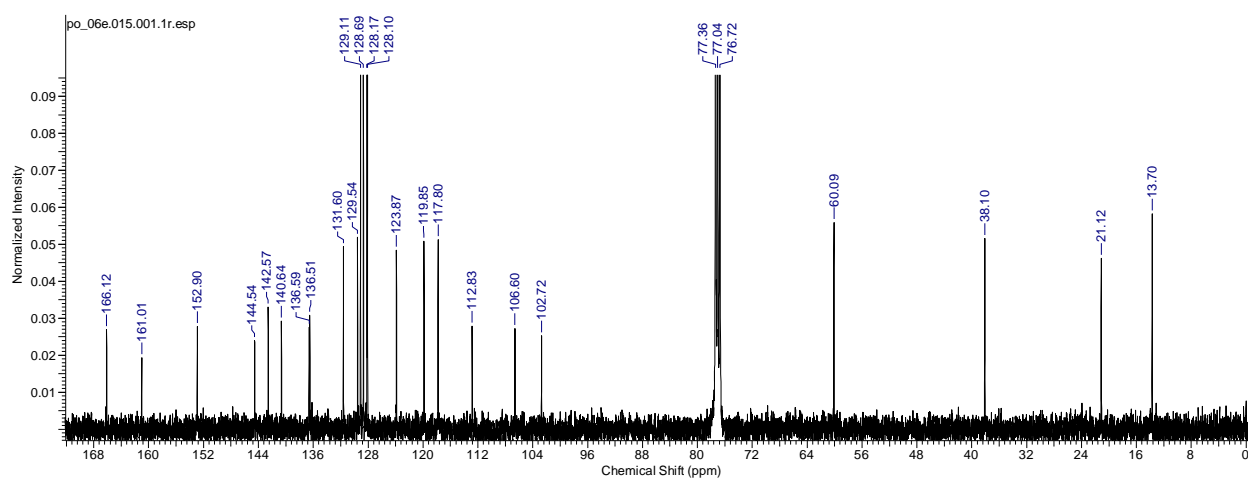
Espectro de RMN DEPT 135 do composto 25b em CDCl_3



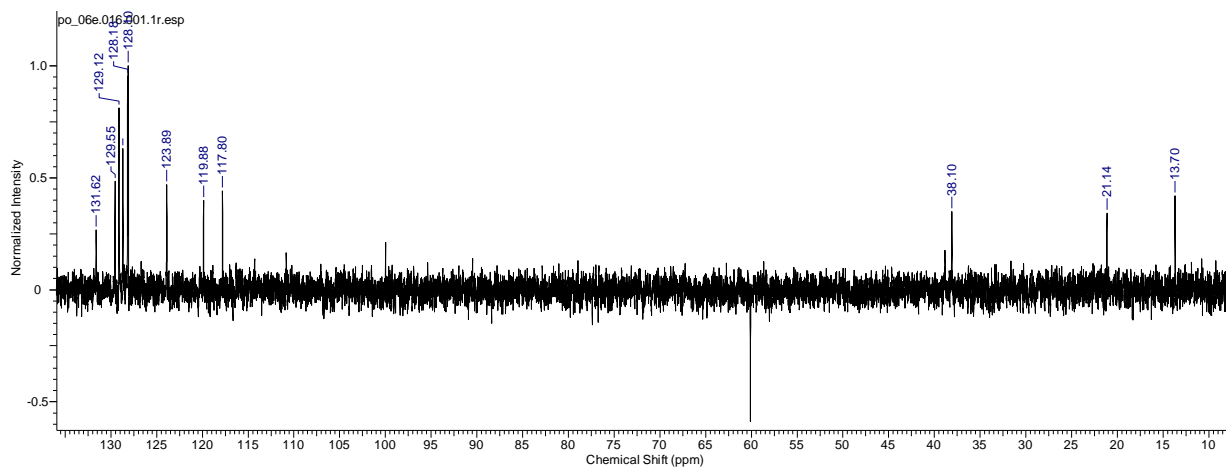
RMN ^1H (400MHz) do composto 25c em CDCl_3



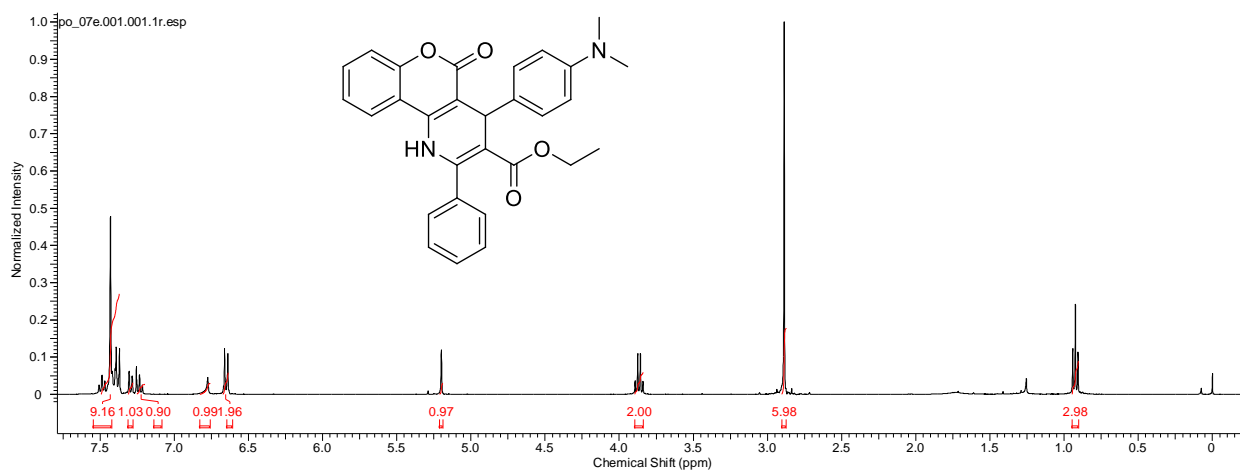
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz) do composto 25c em CDCl_3



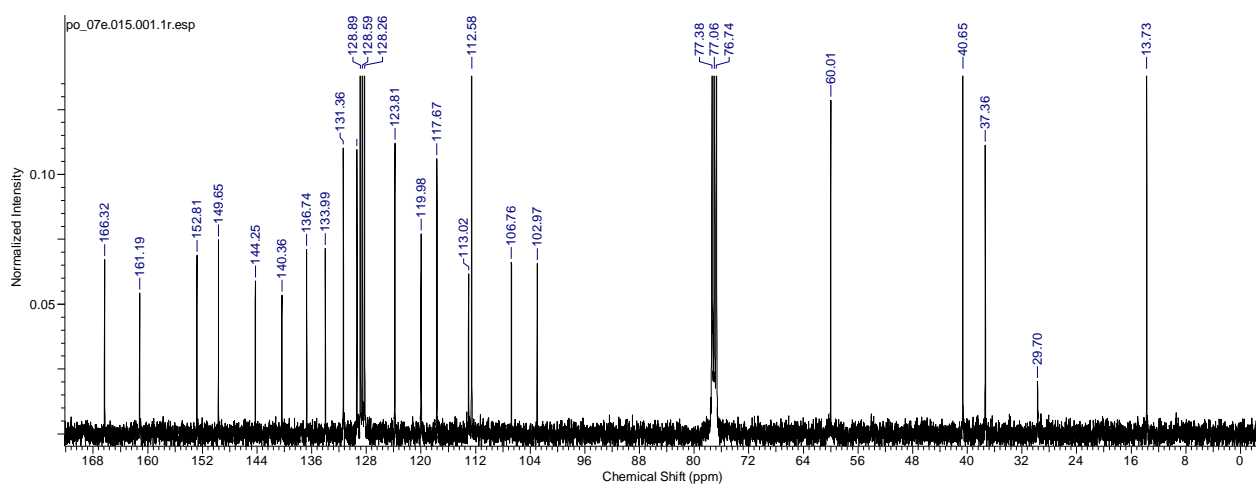
Espectro de RMN DEPT 135 do composto 25c em CDCl₃



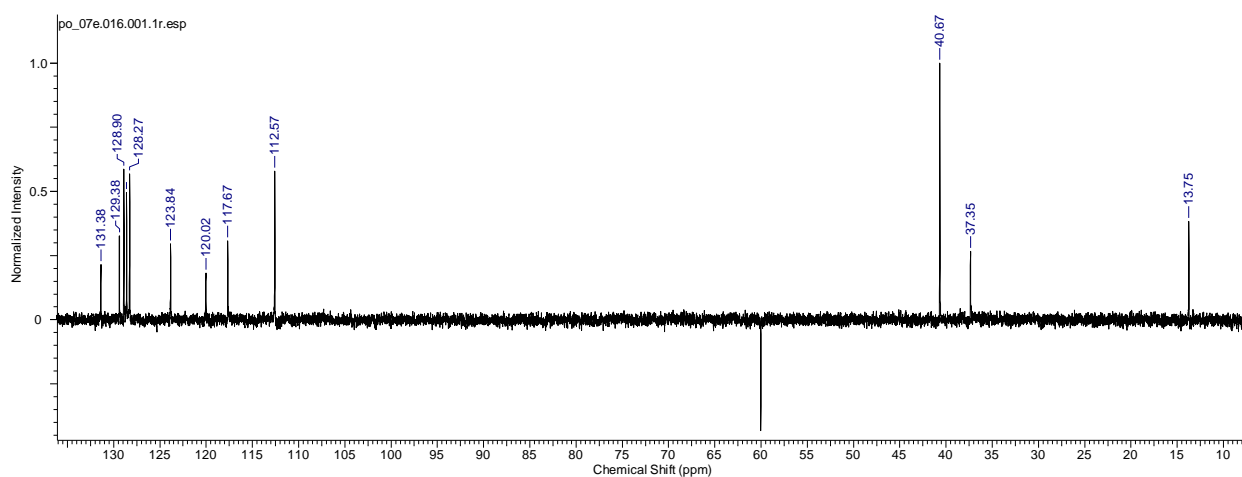
RMN ¹H (400MHz) do composto 25d em CDCl₃



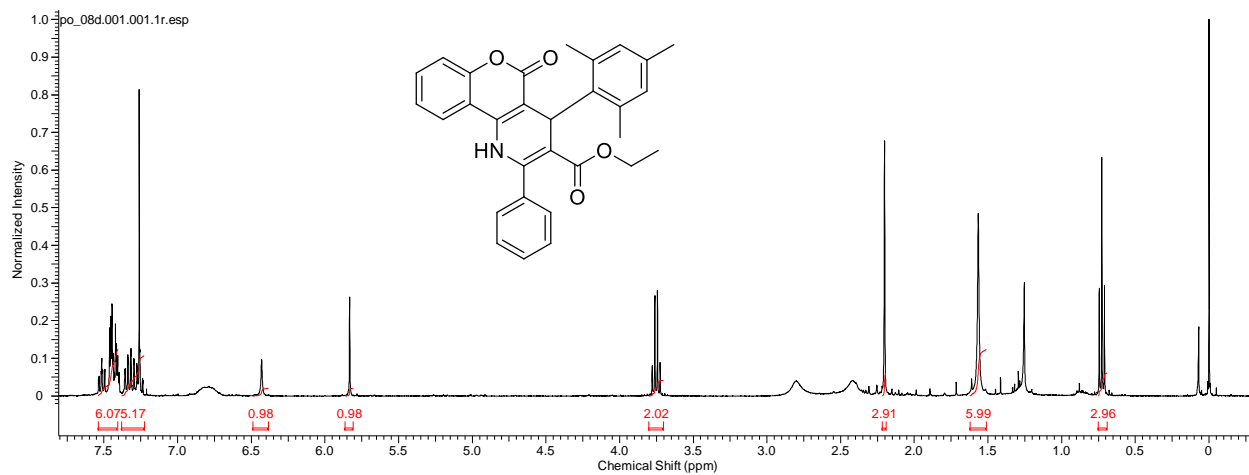
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz) do composto 25d em CDCl_3



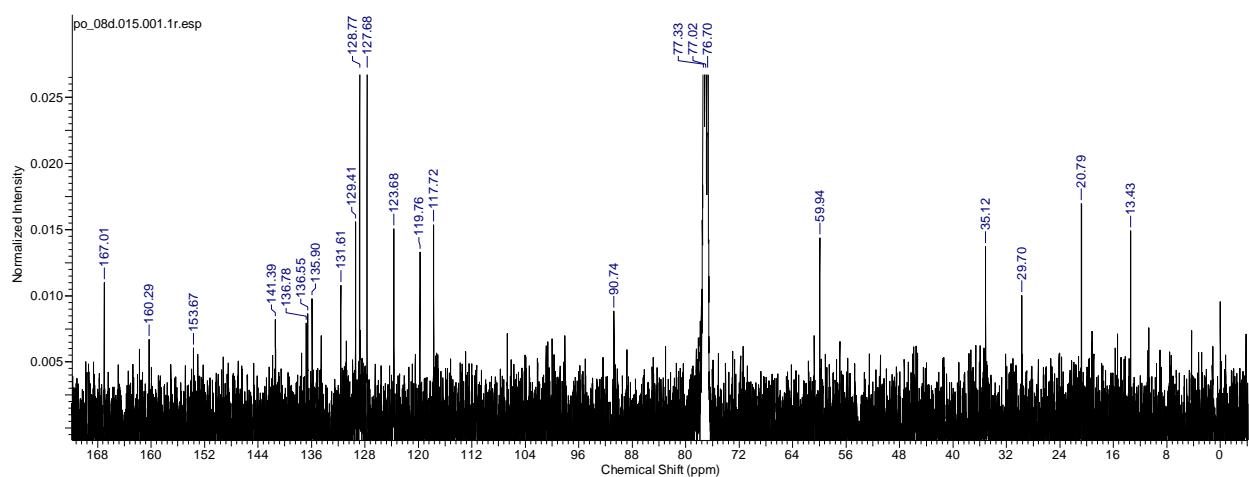
Espectro de RMN DEPT 135 do composto 25d em CDCl_3



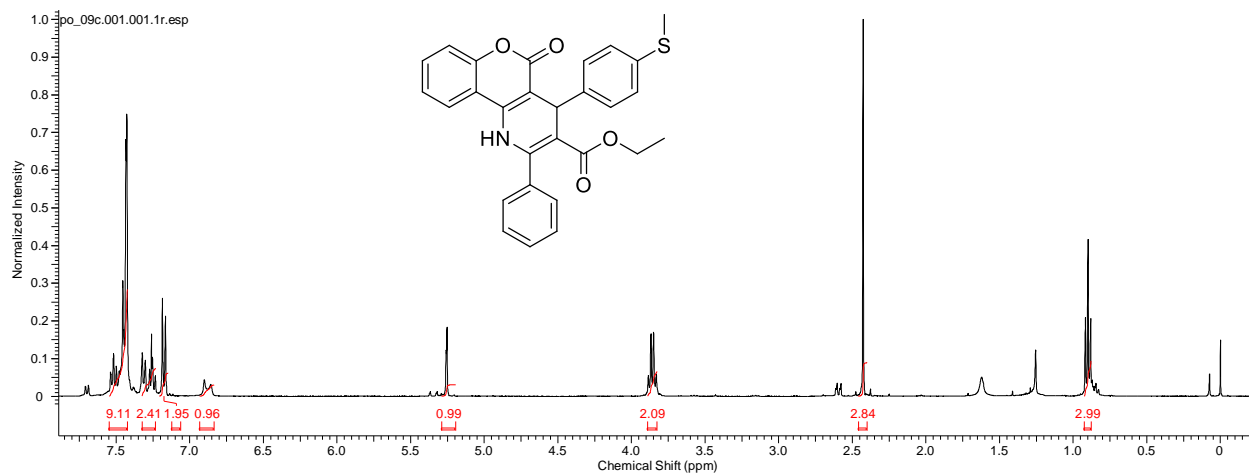
RMN ^1H (400MHz) do composto 25e em CDCl_3



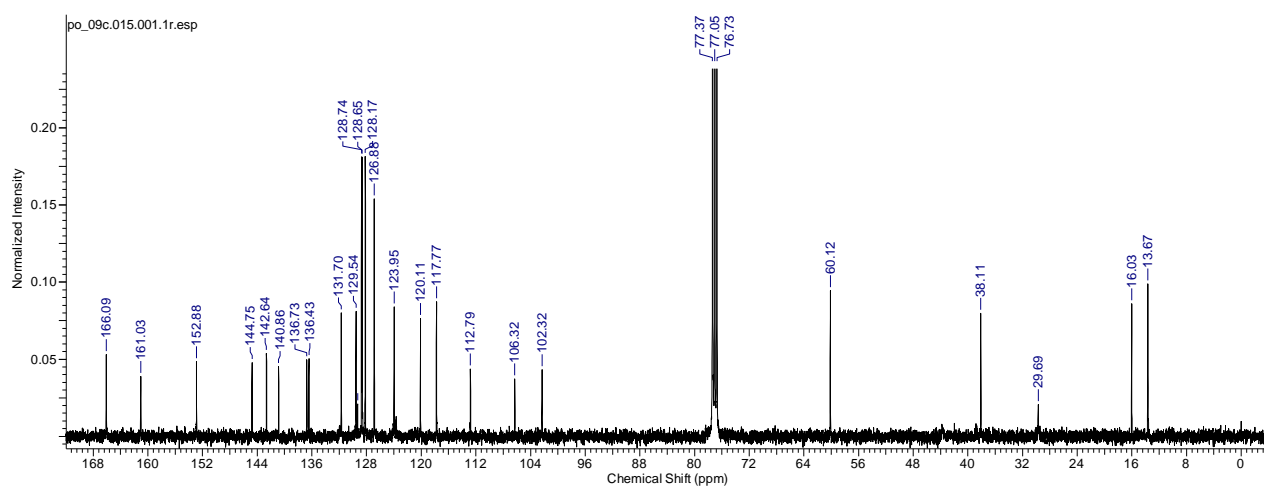
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz) do composto 25e em CDCl_3



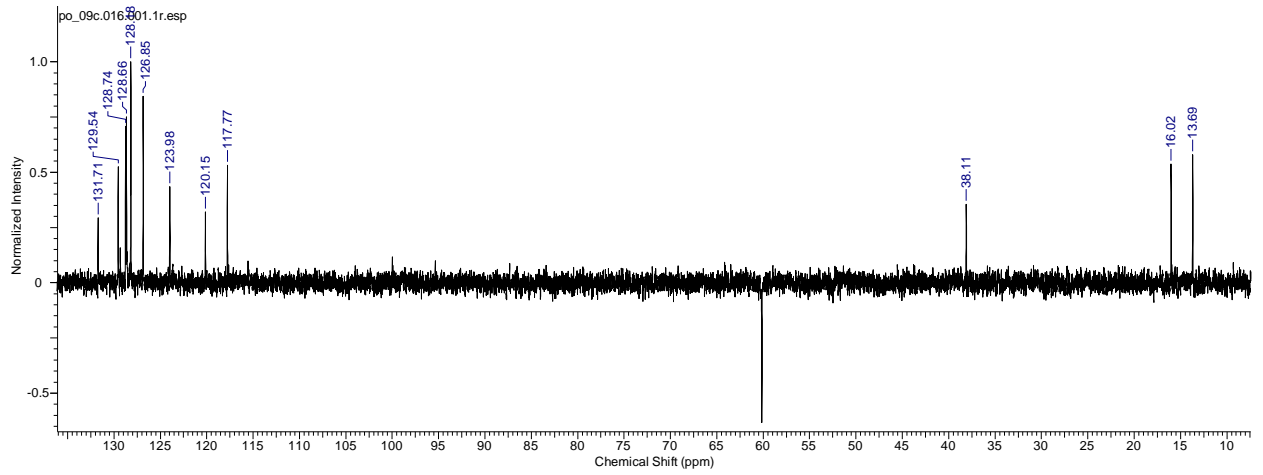
RMN ^1H (400MHz) do composto 25f em CDCl_3



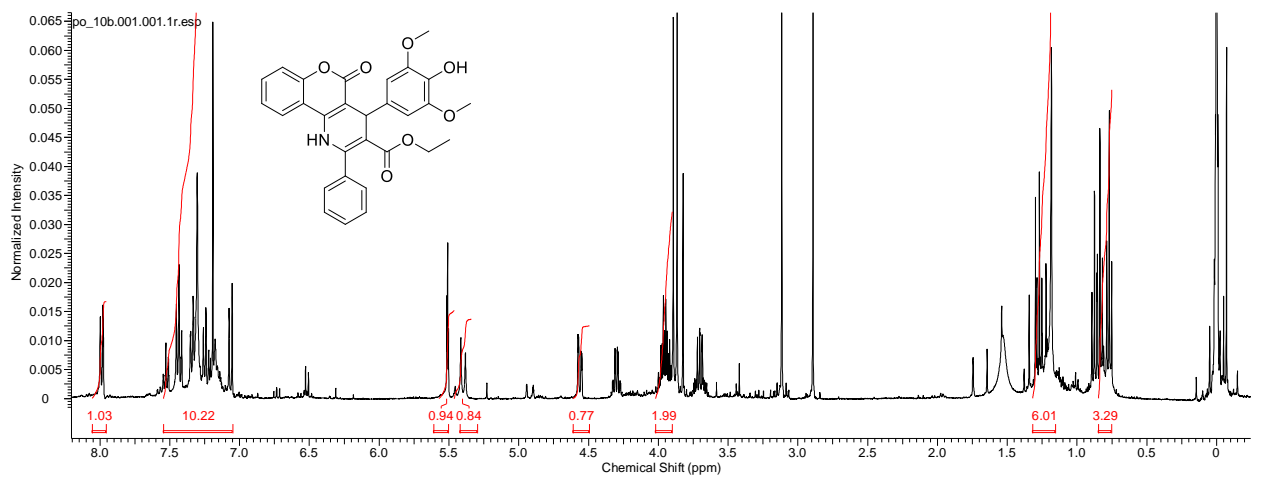
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz) do composto 25f em CDCl_3



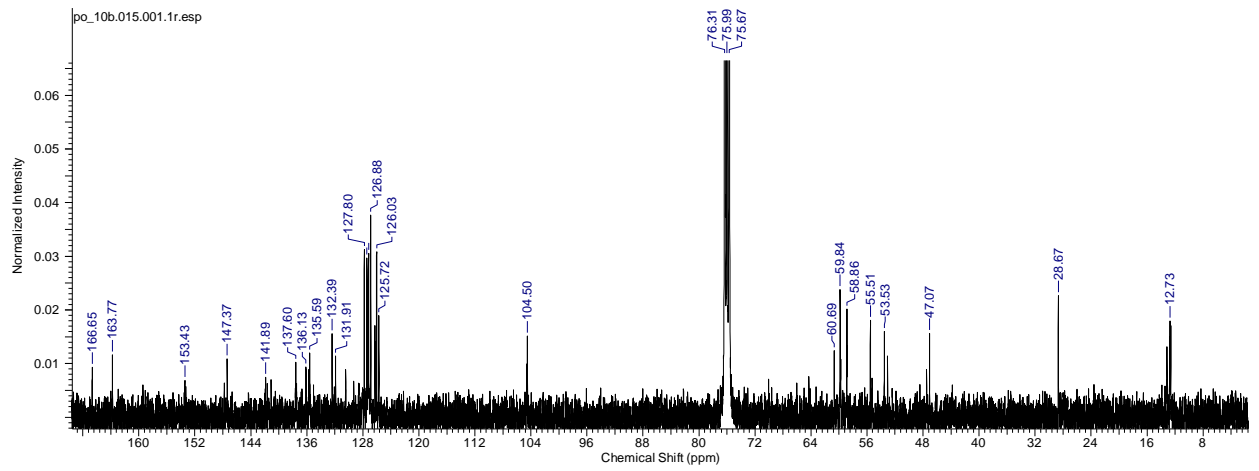
Espectro de RMN DEPT 135 do composto 25f em CDCl_3



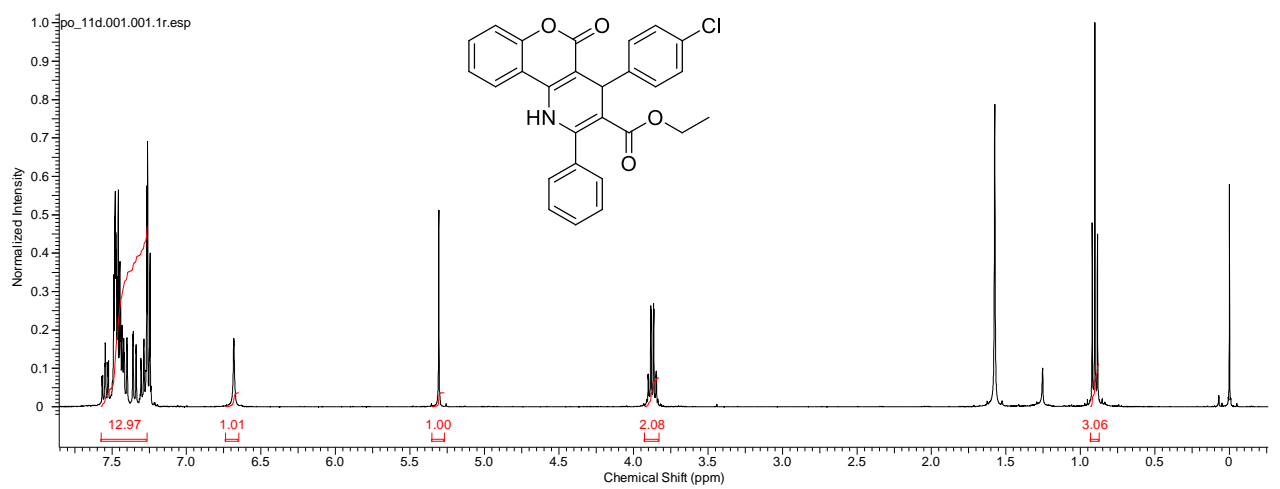
RMN ^1H (400MHz) do composto 25g em CDCl_3



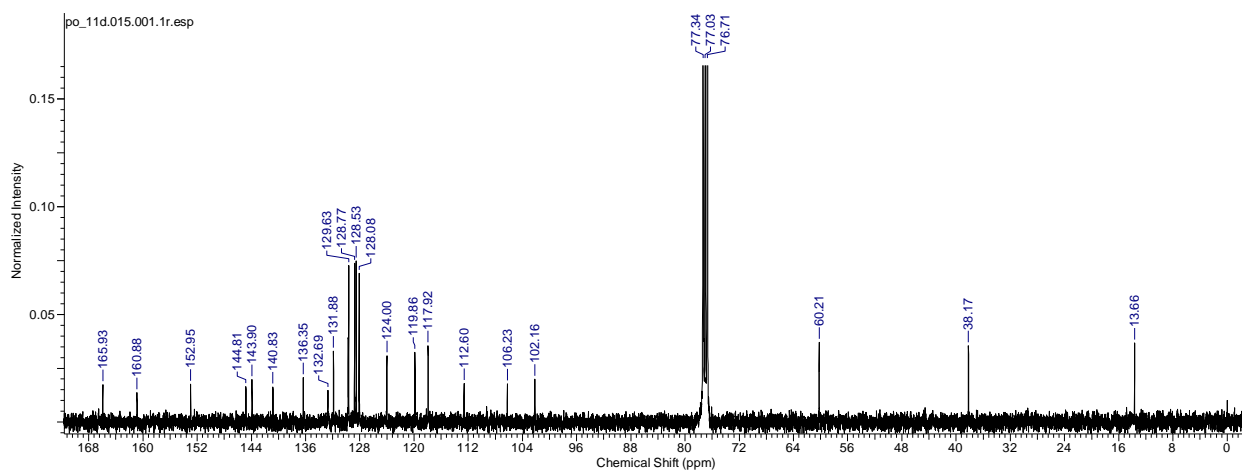
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz) do composto 25g em CDCl_3



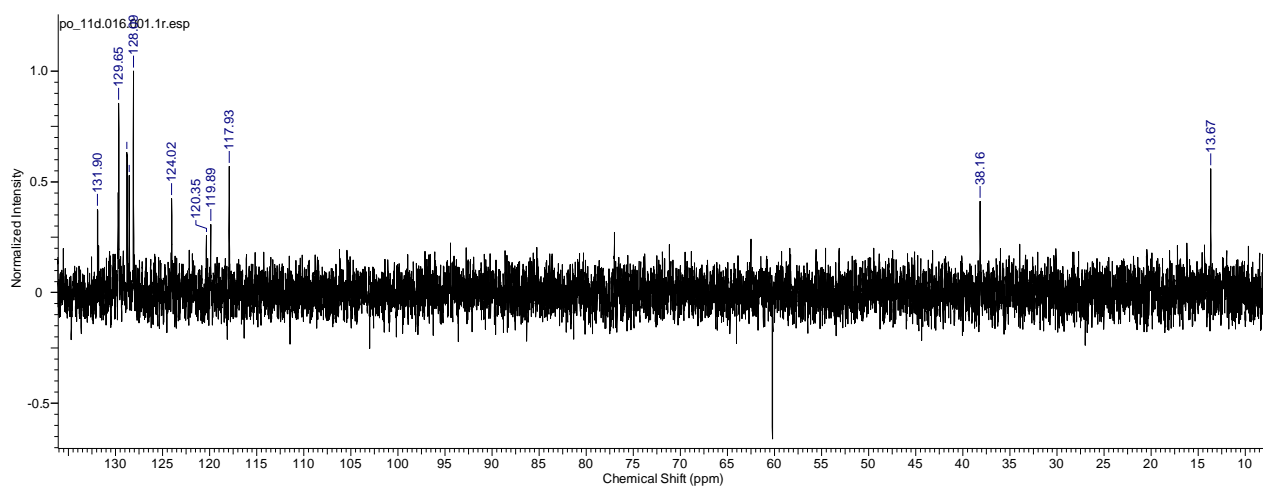
RMN ^1H (400MHz) do composto 25h em CDCl_3



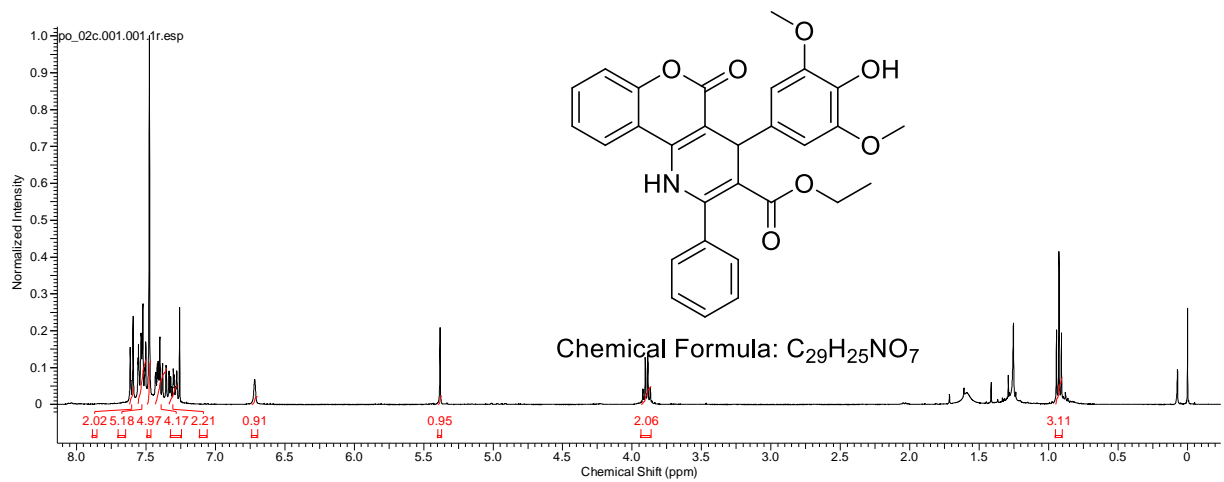
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz) do composto 25h em CDCl_3



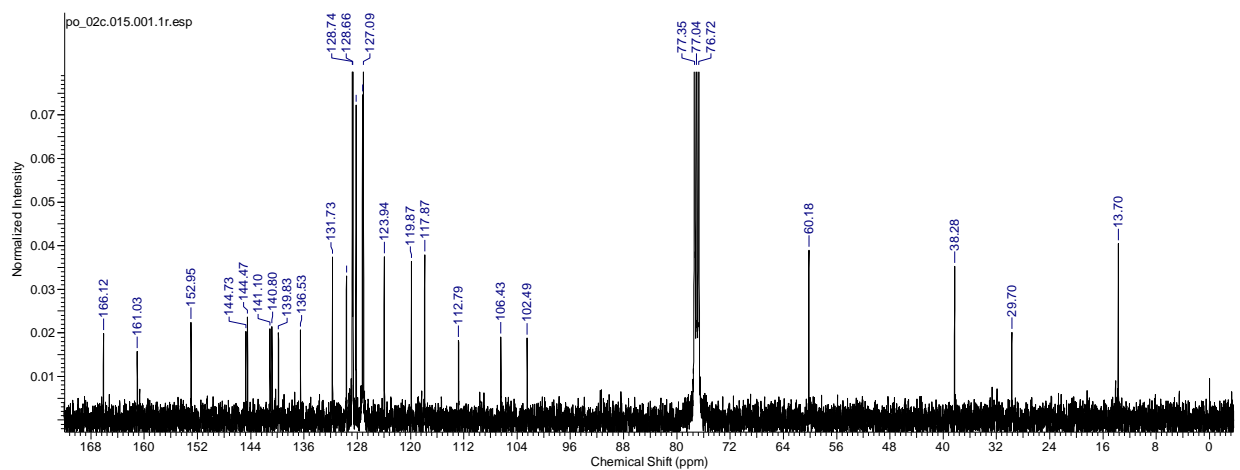
Espectro de RMN DEPT 135 do composto 25h em CDCl_3



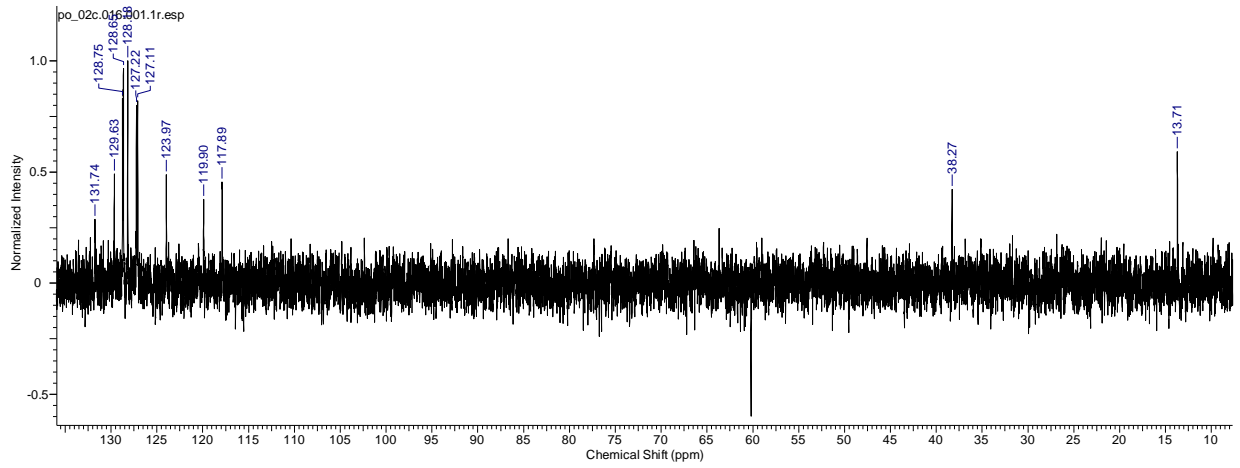
RMN ^1H (400MHz) do composto 25i em CDCl_3



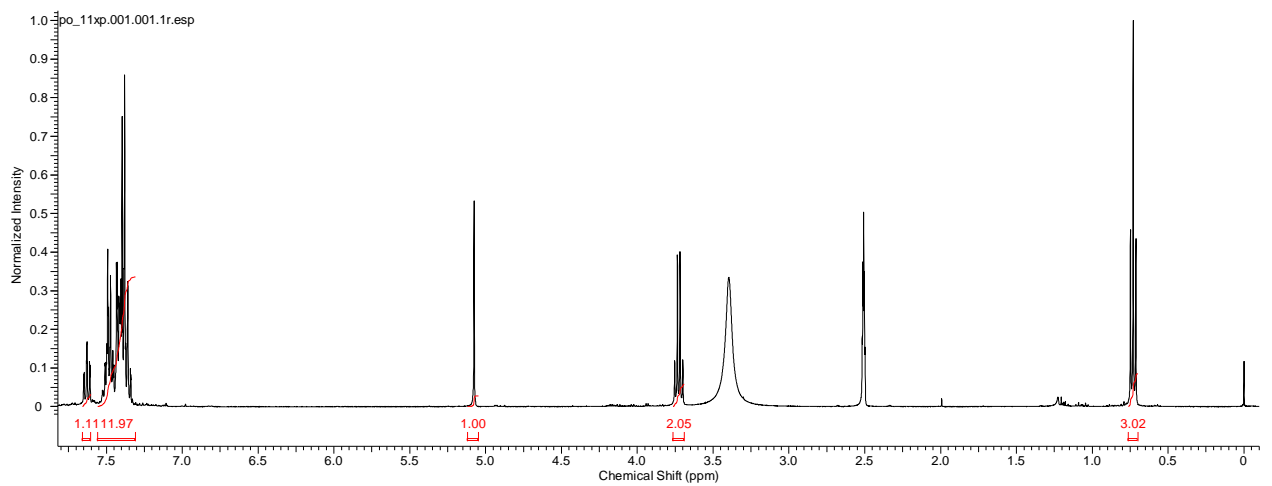
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz) do composto 25i em CDCl_3



Espectro de RMN DEPT 135 do composto 25i em CDCl_3



RMN ^1H (400MHz) do composto 26h em DMSO-d_6



Espectro de RMN ^{13}C (100MHz) do composto 26h em DMSO-d6

