

## RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a),  
o texto completo desta tese será  
disponibilizado somente a partir de  
08/04/2021.



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- $\pi$ -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<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> 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<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> 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 Pentacloroeto 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  $\text{NbCl}_5$ , em  $\text{N}_2$ , 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  $\text{NbCl}_5$ , 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,  $\beta$ -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  $\text{NbCl}_5$ , em  $\text{N}_2$ , 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  $\text{NbCl}_5$ , in  $\text{N}_2$ , 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  $\text{NbCl}_5$  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,  $\beta$ -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  $\text{NbCl}_5$ , in  $\text{N}_2$  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]. <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	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- $\pi$ -A	Doador-ponte $\pi$ -Aceptor
Et <sub>3</sub> N	Trietilamina
FTO	xido de estanho dopado com flúor
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> - Orbital molecular ocupado de maior energia
h $\nu$	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 $^{13}\text{C}$	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN $^1\text{H}$	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) <sub>3</sub>	Trifluorometanossulfonato de itérbio (III)
δ	Deslocamento químico em relação ao tetrametilsilano
λ	Comprimento de onda
λ <sub>abs</sub>	Comprimento de onda de absorção
λ <sub>em</sub>	Comprimento de onda de emissão
Φ <sub>f</sub>	Rendimento quântico de fluorescência
ε	Absortividade molar

## LISTA DE FIGURAS

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

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

## LISTA DE ESQUEMAS

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



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

## LISTA DE TABELAS

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

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
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
<b>2</b>	<b>OBJETIVO.....</b>	<b>50</b>
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>52</b>
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
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>83</b>
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	

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

# ***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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;
- Pirocloro: fórmula  $(\text{Na}_3, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti})(\text{O}, \text{F})_7$  contém 71% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no máximo;
- Bariopirocloro:  $(\text{Ba}, \text{Sr})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_7$ , com teor máximo de 67% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;
- Loparita:  $[(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6]$ , com teor máximo de 20% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;
- 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 <sup>(1)</sup> (t)		Produção <sup>(2)</sup> (t)		
	2014 <sup>(p)</sup>	2012(r)	2013(r)	2014(p)	(%)
<b>Países</b>					
<b>Brasil</b>	10.827.843	82.214	76.899	88.771	83,67
<b>Canadá</b>	200.000	4.710	5.260	5.000	5,28
<b>Outros países</b>	nd	370	1000	1000	1,05
<b>Total</b>	>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 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Contido (t)	Teor Médio de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
<b>Amazonas (columbita-tantalita)</b>	6.012.674	1.000	0,02%
<b>Goiás (pirocloro)</b>	6.295.066	48.870	0,78%
<b>Minas Gerais (pirocloro)</b>	3.297.810	90.535	2,75%
<b>Rondônia (columbita-tantalita)</b>	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)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(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 Nb<sub>3</sub>Ge, Nb<sub>3</sub>Sn, 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/cm<sup>3</sup>, 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).

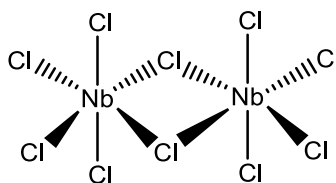
A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), mais importante fornecedor mundial de nióbio e da tecnologia deste metal, é inteiramente integrada, desde a mina até produtos finais atendendo às necessidades do consumidor final. A CBMM está utilizando em sua mina caçambas mais leves em caminhões 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 (NbCl<sub>5</sub>) 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  $\text{NbOCl}_3$  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).

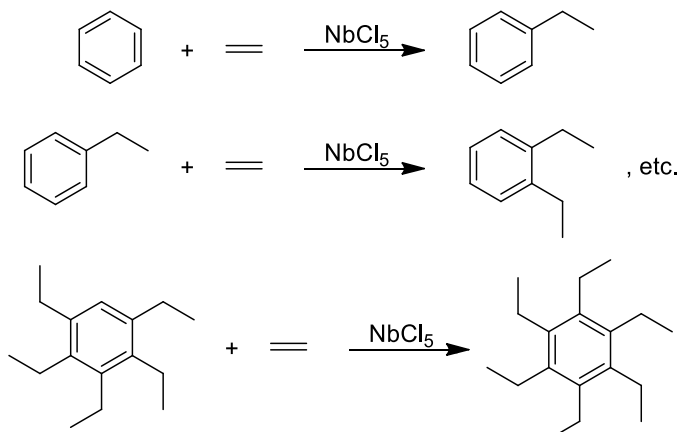
**Figura 1:** Estrutura dimérica do  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ .



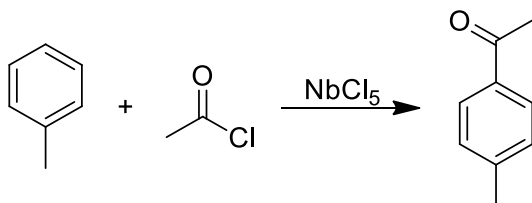
O  $\text{NbCl}_5$  é altamente eletrofílico, agindo como um forte ácido de Lewis, devido a essa característica vem apresentando grande aplicabilidade em reações orgânicas no Brasil e no mundo (LACERDA JR.; et al, 2012; ARPINI; et al, 2015).

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  $\text{AlCl}_3$ , 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  $\text{NbCl}_5$  com  $\text{NaAlH}_4$  (Esquema 3) (SATO; OSHIMA, 1982).

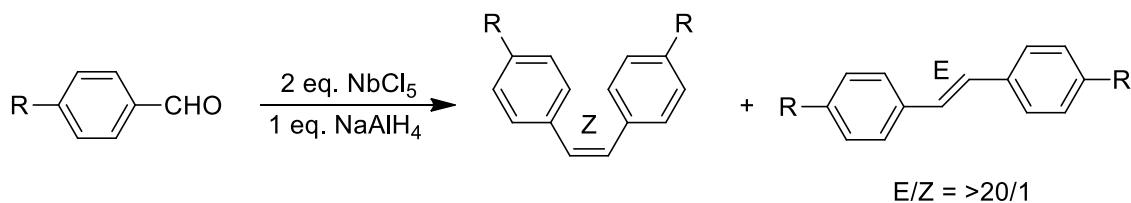
**Esquema 1:** Reação de alquilação de Friedel-Crafts (GROSSE; IPATIEFF, 1937).



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

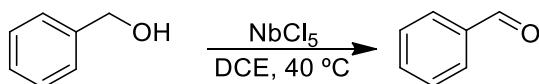


**Esquema 3:** Reação de redução de derivados de benzaldeído com  $\text{NbCl}_5/\text{NaAlH}_4$  (SATO; OSHIMA, 1982).

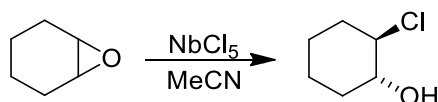


Existem inúmeras reações descritas na literatura sobre a aplicação dos compostos de nióbio em síntese orgânica, dentre as quais podemos citar as seguintes: reação de oxidação de álcoois (Esquema 4) (BATISTA; et al, 1997), reação de abertura de anéis de epóxidos (Esquema 5) (CONSTANTINO; LACERDA; ARAGÃO, 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.

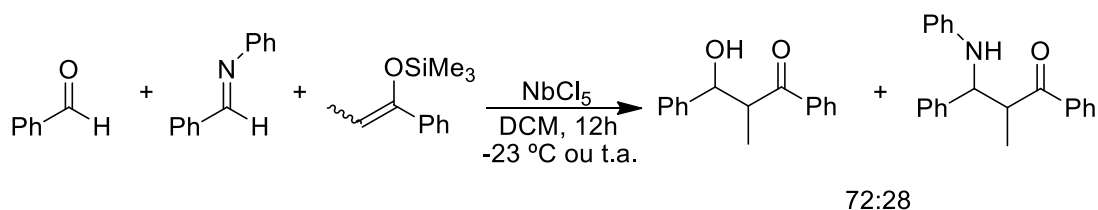
**Esquema 4:** reação de oxidação de álcoois (BATISTA et al., 1997).



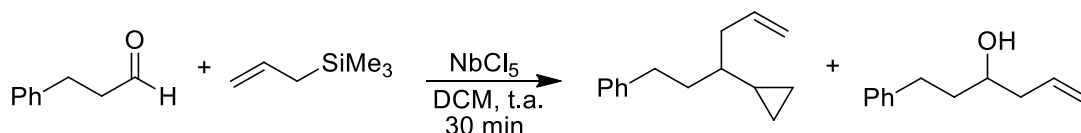
**Esquema 5:** Reação de abertura de anéis de epóxidos (CONSTANTINO; LACERDA; ARAGÃO, 2001).



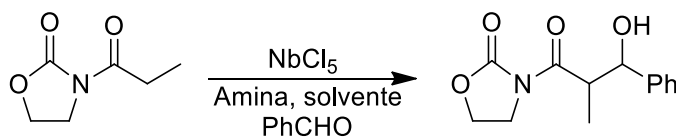
**Esquema 6:** Reação de Mukaiyama (KOBAYASHI; BUSUJIMA; NAGAYAMA, 2000).



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



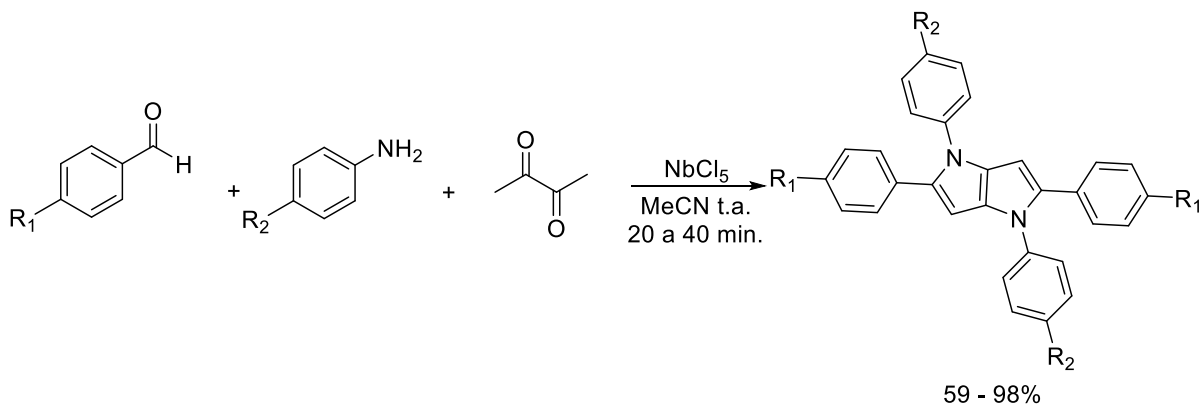
**Esquema 8:** Reação aldólica (ANDRADE, C. et al., 2004)



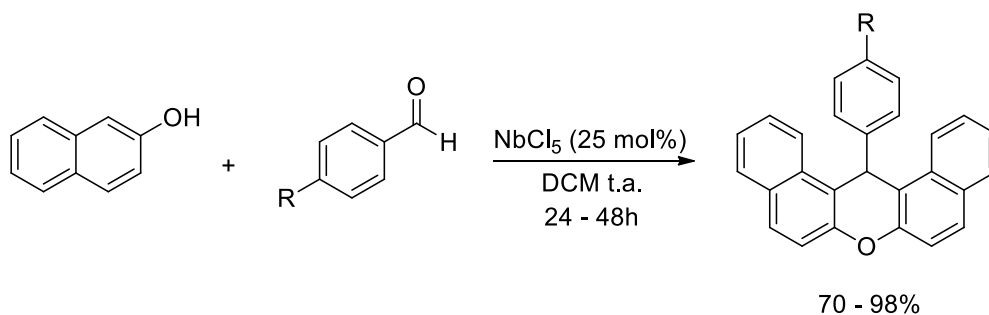
Em meio à grande utilidade do nióbio, nosso grupo de pesquisa visa promover a aplicação do pentacloreto, como catalisador ou promotor, em diversos tipos de reações multicomponentes, onde podemos citar trabalhos publicados recentemente, como por exemplo: o uso do NbCl<sub>5</sub> na síntese de pirrolo[3,2-*b*]pirróis (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.

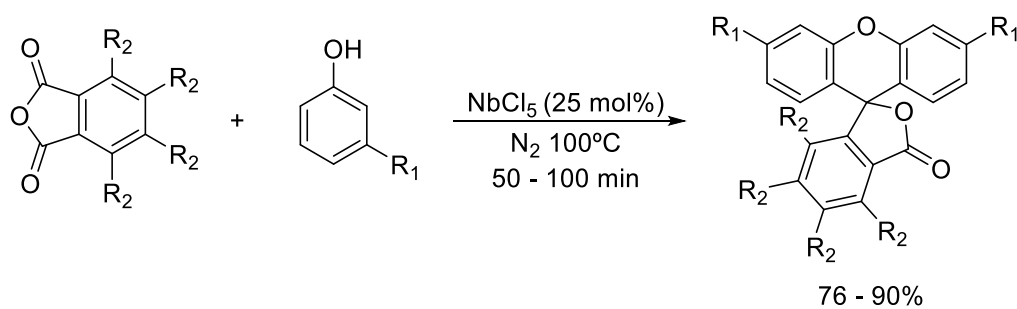
**Esquema 9:** RMC para obtenção de pirrolo[3,2-*b*]pirróis (MARTINS, et al. 2018).



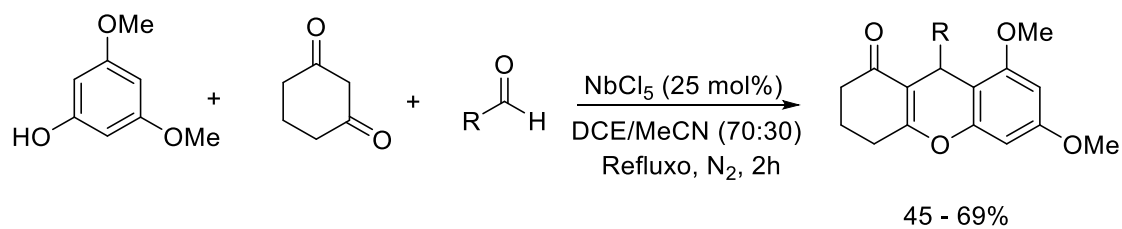
**Esquema 10:** RMC para obtenção de xantenos (MARTINS, et al. 2017).



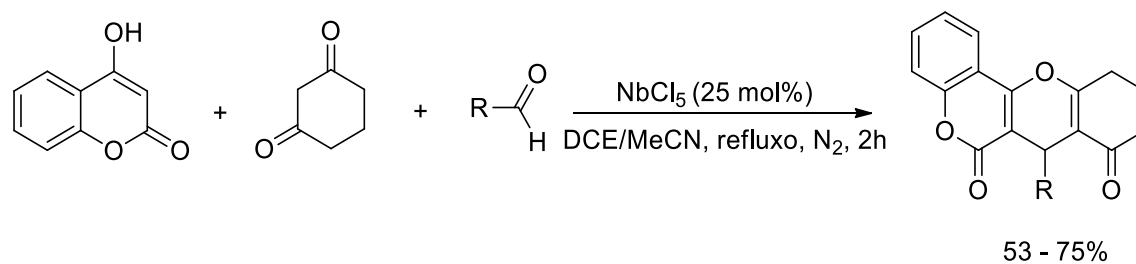
**Esquema 11:** Síntese de derivados de fluoresceína (SILVA, et al. 2017).



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



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

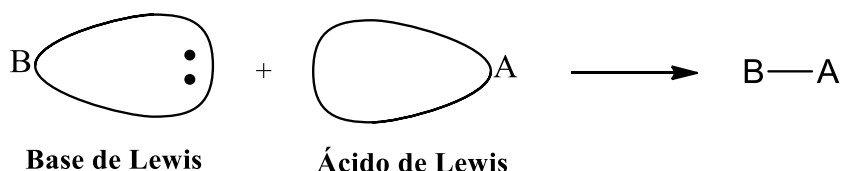


### 1.3 ÁCIDO DE LEWIS

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).

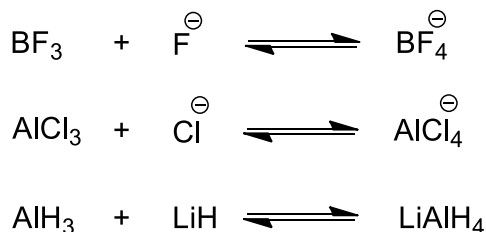
Um ácido de Lewis é uma substância que aceita um par de elétrons e uma base de Lewis é uma substância que doa um par de elétrons (McMURRY, 2010). O par de elétrons doado é compartilhado entre o ácido e a base por uma ligação covalente (Figura 2) (CONSTANTINO, 2004).

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



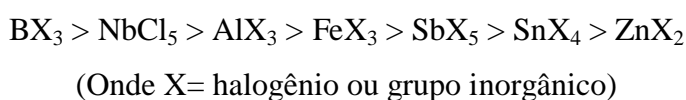
O fato de um ácido de Lewis ser capaz de aceitar um par de elétrons significa que ele deve possuir um orbital vazio. Desse modo, a definição de Lewis de acidez inclui muitas espécies além do íon  $H^+$ . Por exemplo, vários cátions metálicos, como o  $Mg^{2+}$  são ácidos de Lewis porque eles aceitam 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).

	<b>Duros</b>	<b>Intermediários</b>	<b>Moles</b>
<b>Ácidos de Lewis</b>	$H^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+},$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+},$	$M^0, Cu^+, Ag^+, Hg^+,$ $Pb^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+},$ $BH_3, I_2, Br_2,$ 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

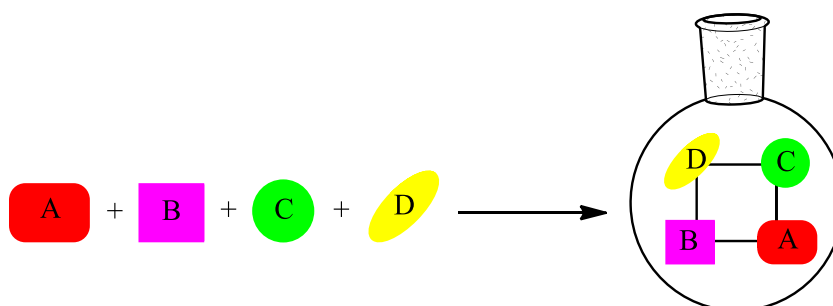


eletronegatividade. Desta forma, para halogênios a ordem é  $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ , e para uma segunda série de ânions,  $F^- > HO^- > H_2N^- > H_3C^-$ . Para cátions, a dureza está relacionada com o tamanho e aumenta com o aumento da carga, então,  $H^+ > Li^+ > K^+$ . Para o próton, a ausência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

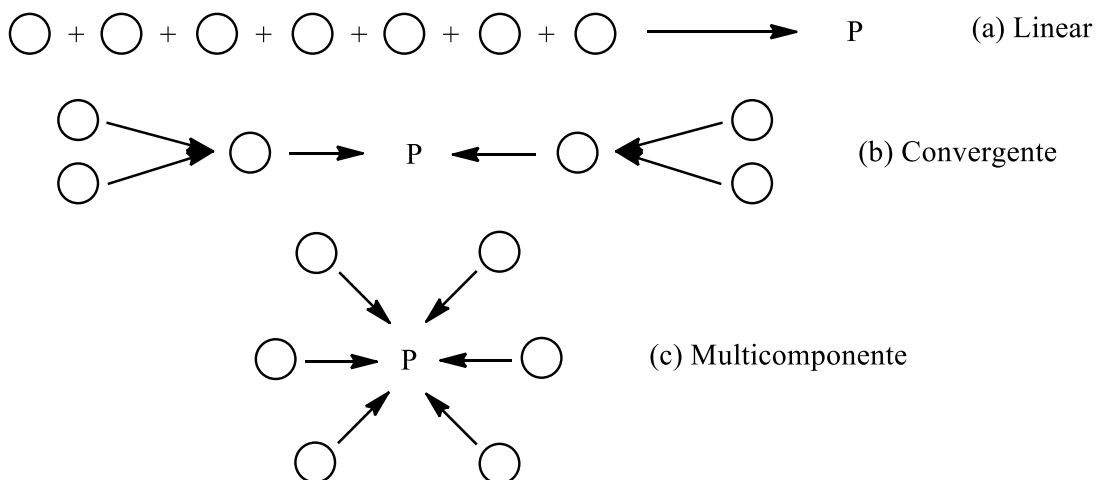
**Esquema 15:** Esquema representativo de uma reação multicomponente.



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:

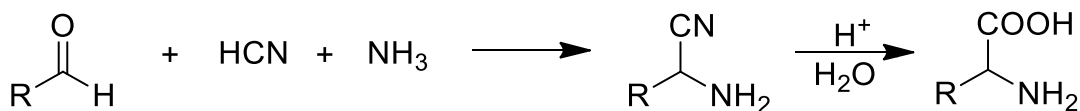
- **Linear:** ocorre através de uma sequência de eventos, ou seja, a formação de uma determinada molécula torna a espécie em questão reativa frente a outro reagente presente no mesmo meio reacional. Isto ocorre de forma sequencial até a formação do produto final (Esquema 16a).
- **Convergente:** devido 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  $\alpha$ -aminonitrilas a partir de uma reação tri-componente entre aldeídos, HCN e  $\text{NH}_3$ . A hidrólise dessas  $\alpha$ -aminonitrilas resulta em uma mistura de  $\alpha$ -aminoácidos (Esquema 17) (MÜLLER, 2014).

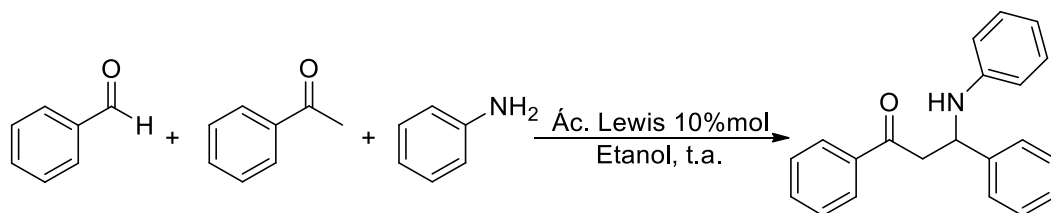
**Esquema 17:** Síntese de  $\alpha$ -aminoácidos (MÜLLER, 2014).



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).



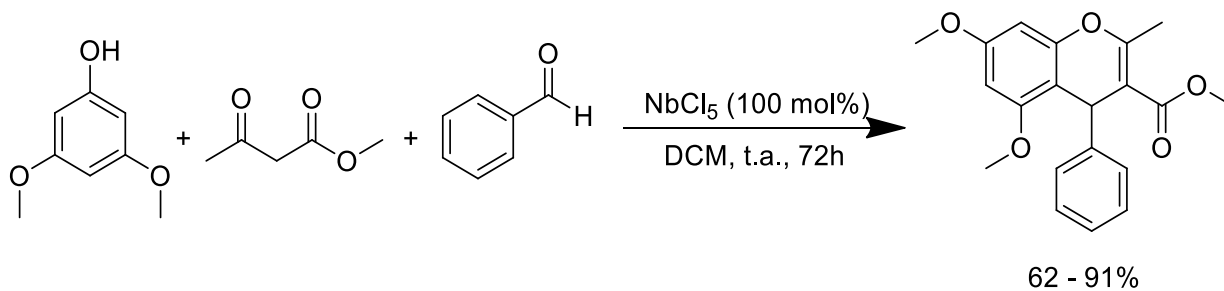
**Tabela 4:** Catalisadores e rendimentos da reação de Mannich (WANG, et al., 2007).

	Tempo (horas)	Rendimento (%)
<b>Sem catalisador</b>	48	0
<b>AlCl<sub>3</sub></b>	24	0
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	24	0
<b>InCl<sub>3</sub></b>	24	0
<b>NbCl<sub>5</sub></b>	12	95

Analisando o Esquema 18 e a Tabela 4, podemos verificar que apenas o Pentacloreto de Nióbio (NbCl<sub>5</sub>) 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 AlCl<sub>3</sub>, 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.

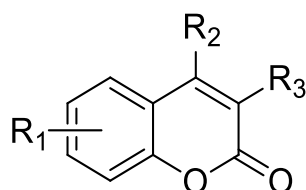
**Esquema 19:** RMC para síntese de derivados cromênicos (OSHIRO; et al, 2015).



## 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).



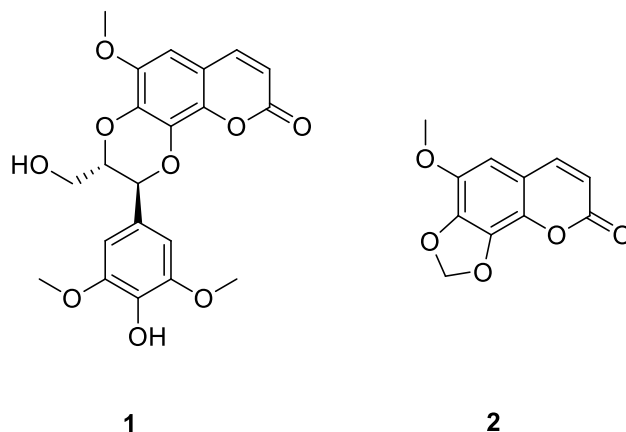
A importância biológica das cumarinas faz com que o desenvolvimento de estratégias para a sua síntese seja significativa. Desde a primeira vez em que foi isolada, em 1820, de flores de trevo (*Melilotus officinalis*) e de sementes de Cumaru, mais de 1400 cumarinas naturais foram isoladas. Esse produto 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).

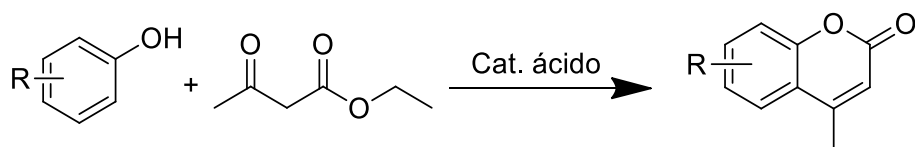
As cumarinas ainda possuem inúmeras atividades biológicas, que incluem atividades anti-inflamatórias, antioxidantes, anticoagulantes, antibióticas, imunomodulatórias, antimicrobianas, antiviral e broncodilatadoras, sendo assim amplamente utilizadas no tratamento de linfedemas, câncer, queimaduras, varizes 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  $\beta$ -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).

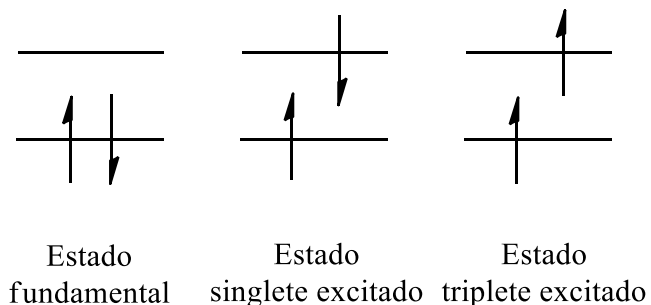
$$A = \varepsilon cb \quad (\text{Eq. 1})$$

onde  $\varepsilon$  representa a absorvidade 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<sup>-1</sup>.
- 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<sup>-1</sup>, com emissão de um fóton.

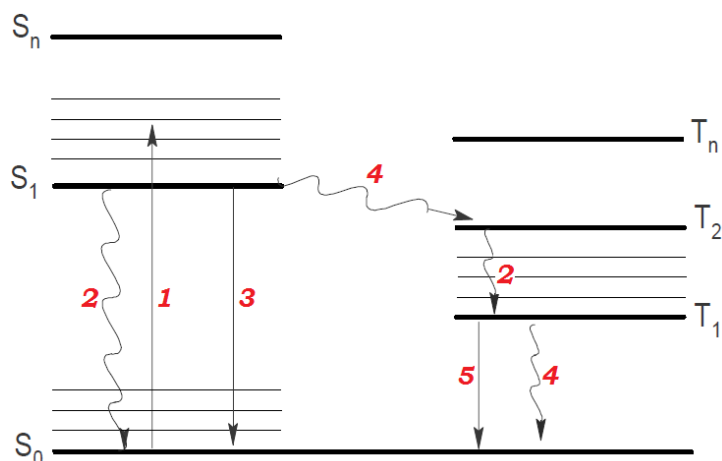
**Transações não-radiativas:** envolvem a conversão de um estado eletrônico para outra, sem a emissão de fótons. São classificados em conversão interna e cruzamento entre sistemas (LAKOWICZ, 1999).

- 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 S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, 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<sub>n</sub>, 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<sup>-18</sup> 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 ( $\Phi_f$ ) 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  $\Phi_f$  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  $\Phi_f$  (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  $\Phi_f$  é conhecido e é o método mais utilizado devido à sua simplicidade.

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

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

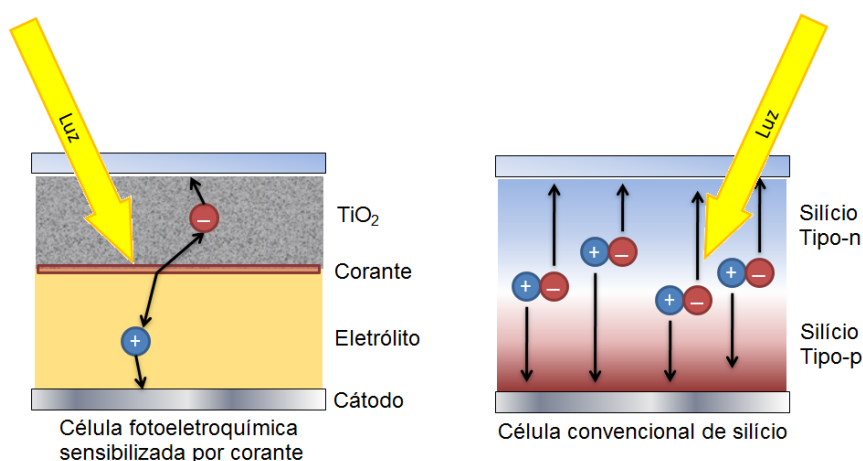
onde  $p$  refere-se ao padrão,  $A$  e  $A_p$  são respectivamente as absorções da amostra e do padrão nos respectivos comprimentos de onda de excitação,  $F$  é a área sob o espectro de emissão da amostra ( $F_p$  do padrão) e  $n$  índice de refração do solvente onde se encontra a amostra ( $np$ 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

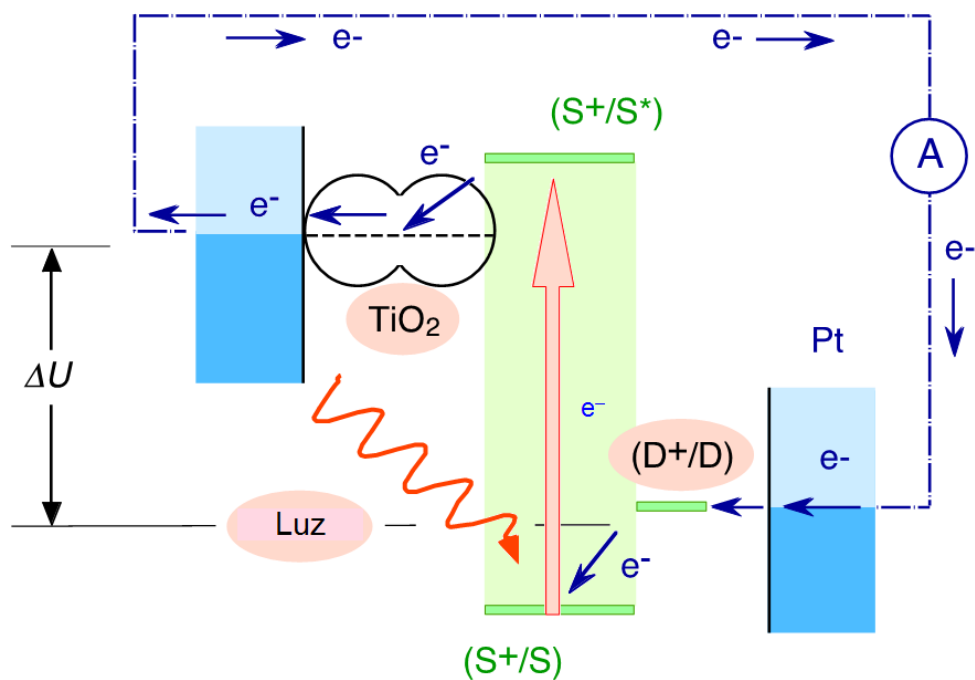
**Figura 7:** Célula sensibilizada por corante vs. célula convencional (BAROLO, 2014).



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  $\text{TiO}_2$ , 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).

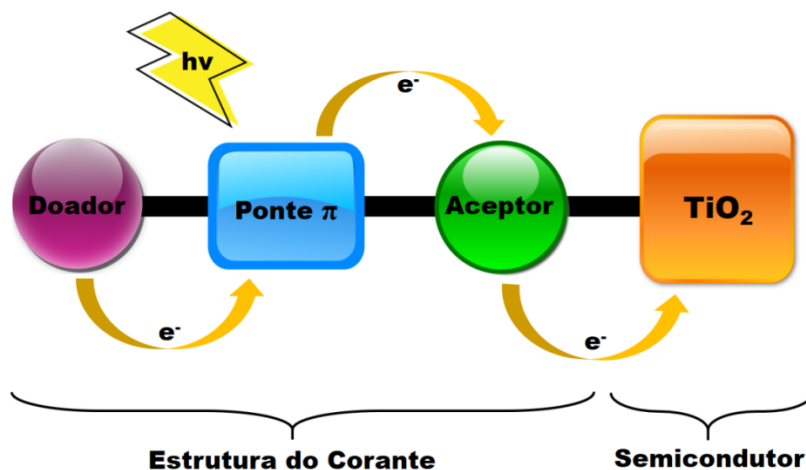


Um dos fatores limitantes na eficiência de uma DSSC é o processo de recombinação dos portadores de cargas, que ocorre principalmente entre aqueles que estão na superfície nanoporosa do  $\text{TiO}_2$  e os íons de triiodeto,  $\text{I}^{3-}$ , antes mesmo desses portadores deixarem o semicondutor (AGNALDO 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  $\text{TiO}_2$  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  $\pi$ -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- $\pi$ -A.

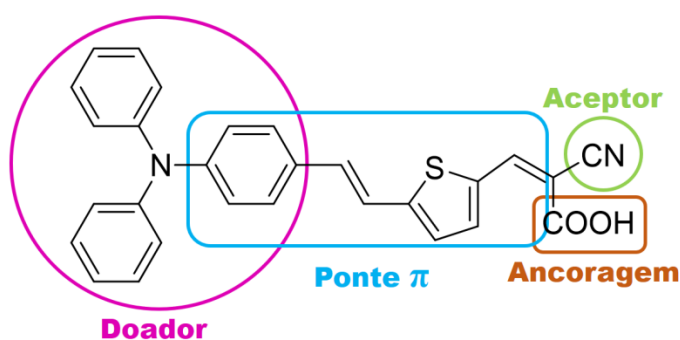


Na Figura 10 é mostrado o corante D5, que possui em sua estrutura um grupo doador separado do aceitador pela ponte  $\pi$  conjugada, e ainda um grupo de ancoragem, no caso o grupo

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

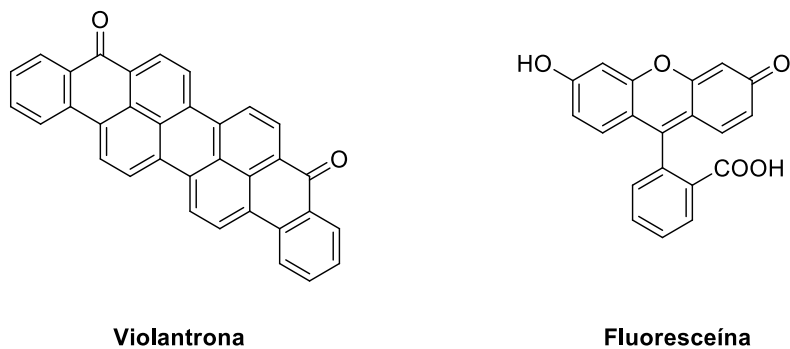
Além disso, moléculas com estrutura do tipo D- $\pi$ -A livres de metais já proporcionaram uma eficiência de até 10,3% (QU; HUA; TIAN, 2012). Entretanto, uma eficiência de até 13% só foi conseguida utilizando moléculas de porfirina complexadas com o metal zinco (YELLA et al., 2011; MATHEW et al., 2014).

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



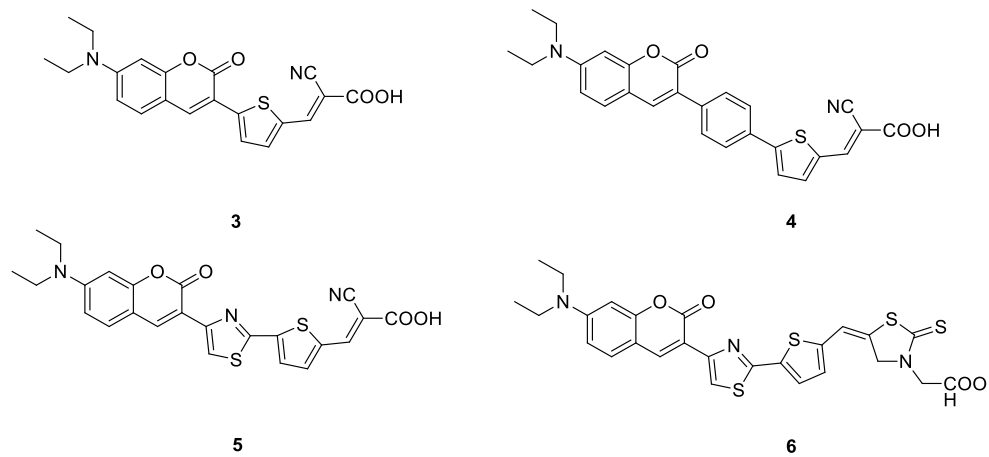
Vários exemplos de corantes sensibilizadores de células solares são descritos na literatura, como por exemplo: Violantrona (o primeiro corante sensibilizador orgânico) (INOKUCHI, 2006), Fluoresceína, um derivado cromênico, (com aplicações nas áreas de saúde, higiene, industriais, entre outras) (Figura 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.



## **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  $\text{NbCl}_5$  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 TiO<sub>2</sub> 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/anuario-mineral-estadual/dnpm\\_amb\\_2016\\_metalicos/view](http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/anuario-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](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.; *NbCl<sub>5</sub>-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  $\pi$ -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](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](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- $\pi$ -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 NbCl<sub>5</sub>-promoted Sakurai reaction: mechanistic implications relevant to C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 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<sup>a</sup> 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](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 TiO<sub>2</sub> 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 NbCl<sub>5</sub> 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](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- $\pi$ -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.; *NbCl<sub>5</sub>-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 (NbCl<sub>5</sub>/NaAlH<sub>4</sub>)*. 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.; *NbCl<sub>5</sub>-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. *NbCl<sub>5</sub>-Catalyzed one-pot Mannich-type reaction: three component synthesis of  $\beta$ -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- $\pi$ -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- $\pi$ -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**.