UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS BAURU
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabalho de conclusão de curso

Título: "Estudos sobre o uso do pentacloreto de Nióbio, como ácido de Lewis, na síntese de corantes orgânicos derivados de ftaleínas"

Aluno: Vitor Fernandes Moreno

Orientador: Prof.Adj. Luiz Carlos da Silva Filho

Fevereiro/2017

ESTUDOS SOBRE O USO DO PENTACLORETO DE NIÓBIO, COMO ÁCIDO DE LEWIS, NA SÍNTESE DE CORANTES ORGÂNICOSDE-RIVADOS DE FTALEÍNAS

Monografia apresentada ao Departamento de Química da U-niversidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, como pré- requisito para obtenção do título de licen-ciado em Química.

Orientado: Vitor Fernandes Moreno

Orientador: Prof.Adj. Luiz Carlos da Silva Filho

BAURU-SP

FEVEREIRO 2017

Moreno, Vitor Fernandes

Estudos sobre o uso do pentacloreto de nióbio, como ácido de Lewis, na síntese de corantes orgânicos derivados de ftaleínas/ Vitor Fernandes Moreno, 2017.

Orientador: Luiz Carlos da Silva Filho
Monografia (Graduação)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2017.

1. Pentacloreto de Nióbio. 2. Derivados de ftaleínas. 3. Acilação de Friedel-Crafts. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Edson e Oulivana, que sempre acreditaram em mim, me apoiaram nos momentos mais difíceis, estavam do meu lado nos melhores, me ajudaram de todas as formas que puderam para que eu me formasse, e sem dúvida fiz o meu melhor para não desapontá-los. Tenho a certeza de que deram a melhor educação possível, o amor necessário e o carinho mais verdadeiro do mundo.

Agradeço demais ao meu irmão Luiz Otávio que diversas vezes serviu como combustível para mim, e quero que ele sempre me veja com respeito, admiração e exemplo.

Ao meu orientador, Prof. Luiz Carlos da Silva Filho, pelo acompanhamento, orientação, paciência, amizade e principalmente pela oportunidade para o desenvolvimento do projeto.

Agradeço especialmente meus amigos Gabriel e Wallison pela força e companheirismo durante os cinco anos de curso, assim como agradeço à: Karen, Paola, Laura, Aniele, Vanessa, Beatriz, João, Pâmela, Hermmann, Leon, Diego Sanches, Mateus Paulozzi, Felipe, Glorinha, Martin; aos meus amigos da república Farwest: Gustavo, Tomáz e Del entre outros que estiveram em minha jornada na graduação

Ao departamento de química da Faculdade de Ciências da Universidade Estadual de Paulista em Bauru, pelo apoio recebido.

Aos técnicos dos laboratórios didáticos (David, Ralph e Toninho), que sempre colaboraram não só no projeto, mas durante toda a graduação.

O agradecimento ao próprio grupo da pesquisa do laboratório de síntese orgânica e processos (LSOP) que, estavam sempre presentes em todo o processo de elaboração deste trabalho, nos bons e maus momentos.

Um agradecimento especial ao meu co-orientador Bruno pela paciência e ensinamentos, bem como ao Giovanny, Lucas Martins, Willian, José, Paula Oshiro e Mayara que sempre ajudaram nos momentos que precisei de auxílio.

Agradeço a todos meus professores que sem dúvida alguma foram de extrema importância para meu crescimento, serviram de inspiração em alguns momentos, e contribuíram passando o conhecimento necessário não só para ser um profissional em química, mas também trouxeram experiências de vida que serão levadas comigo eternamente.

À Pró-Reitoria de Pesquisa (PROPe) da UNESP pela bolsa concedida.

ÀCNPQ pelo auxílio financeiro.

À CBMM pelo $NbCl_5$ utilizado neste trabalho.

RESUMO

Os corantes orgânicos derivados de ftaleínas apresentam uma grande quantidade de aplicações, dentre elas podemos citar: tintas, adesivos, inseticidas, corantes alimentícios, e indicadores de pH. Esses corantes podem ser sintetizados por meio da reação de acilação de Friedel-Crafts, seguida de uma reação de adição ao composto carbonílico. A reação de Friedel-Crafts tem por característica a presença de algum catalisador que se comporte como um ácido de Lewis como: $AlCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, H_2SO_4, entre outros. Este trabalho teve como objetivo a utilização do pentacloreto de Nióbio ($NbCl_5$) como catalisador da reação de acilação visando a síntese dos derivados de ftaleínas, determinando os tempos reacionais, bem como seus rendimentos.

Estudou-se também o comportamento dos derivados de ftaleínas quando submetidos a pHs fortemente ácidos e básicos. Estes compostos apresentaram colorações distintas em pHs extremos, tornando-osviáveis para aplicações como indicadores. As ftaleínas assumem diferentes conformações , quando submetidas a um pH fortemente alcalino, tendo alta absorção de luz na região do visível.

Realizou-se um estudo fotofisico destes compostos, através dos espectros de absorção de UV-Vis. Os derivados de ftaleínas obtiveram absorção dentro da região do visível e com alta intensidade de absorção, quando dissolvidos em pHs alcalinos.

Palavras-chave: Pentacloreto de nióbio, derivados de ftaleínas, acilação de Friedel-Crafts.

ABSTRACT

Organic dyes derived from phthaleins have a large number of applications, which we can mention: paints, adhesives, insecticides, food colors, and pH indicators. These dyes can be synthesized by the reaction of Friedel-Crafts acylation, followed by an addition reaction to the carbonyl compound. The Friedel-Crafts reaction is characterized by the presence of some catalyst which behaves as a Lewis acid: $AlCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, $H2SO_4$, among others. This work aimed the use of Niobium pentachloride ($NbCl_5$) as catalyst for the acylation reaction aiming the synthesis of the phthalein derivatives, determining the reaction times, as well as their yields.

The behavior of the phthalein derivatives when subjected to strongly acidic and basic pHs was also studied. These compounds showed discolorations at extreme pHs, making them usable for applications as indicators. The phthalins assume different conformations, when submitted to a strongly alkaline pH, having high light absorption in the visible region.

A photophysical study of these compounds was carried out through the UV-Vis absorption spectra. The phthalin derivatives obtained absorption within the region of the visible and with high intensity of absorption, when dissolved in alkaline pHs.

Keywords: Niobium pentachloride, phthalein derivatives, Friedel-Crafts acylation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Síntese de tetraidropiridinas catalisada pelo $NbCl_5$. 2
Figura 2: Síntese de derivados de 2,3-diaril-2-azabiciclooctanonas por reação multicomponente promovida por $Nb(OEt)_5$. 3
Figura 3: Síntese de tetrahidroquinolinas por meio de reação multicomponente de Povarov, catalisada por $NbCl_5$. 3
Figura 4: Síntese de derivados de fluoresceína promovida por $NbCl_5$ (Acilação de Fredel-Crafts). 3
Figura 5: Estrutura dimérica do Nb_2Cl_{10}. 5
Figura 6: Estruturas da fenolftaleína em meio ácido, e em meio básico. 9
Figura 7: Célula fotoeletroquímica de TiO_2 sensibilizada por um corante, conhecida como célula de Gratzel. 12
Figura 8: Espectro de absorção dos produtos que obtiveram maior rendimento reacional 22

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teste da atmosfera reacional. 14
Tabela 2: Otimização da síntese. 15
Tabela 3: Resultados obtidos para a síntese dos derivados de ftaleínas. 17
Tabela 4: Resultados da literatura (SABNIS,2009). 19
Tabela 5: Comparação entre os rendimentos obtidos e os da literatura. 19
Tabela 6: Resultados obtidos no teste de mudança de coloração nos diferentes pHs. .. 20
Tabela 7: Os máximos de absorbância de cada produto obtido. 23

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Preparação do pentacloreto de nióbio $NbCl_5$..... 4
Esquema 2: Exemplo de uma alquilação de Friedel-Crafts. 6
Esquema 3: Exemplo de uma acilação de Friedel-Crafts..... 6
Esquema 4: Proposta mecanística para a síntese dos derivados de ftaleínas. 7
Esquema 5: Otimização da síntese dos derivados de ftaleínas..... 14
Esquema 6: Síntese de derivados de ftaleínas na presença do $NbCl_5$. 16
Esquema 7: Estruturas da fenolftaleína na forma neutra e na forma aniônica. 23
Esquema 8: Reação entre derivados fenólicos e ftálicos, bem como seus respectivos produtos obtidos. 24

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO 1

1.1- Sobre o nióbio 1

1.2- Pentacloreto de nióbio 4

1.3- Ácido de Lewis 5

1.4- Reações de acilação de Friedel-Crafts 6

1.5- Ftaleínas 8

1.6- Energia Solar 9

1.7- Células fotoeletroquímicas 11

2- OBJETIVOS 13

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO 14

4- PARTE EXPERIMENTAL 24

4.1- Procedimento geral para as reações de preparação de derivados de ftaleínas, utilizando $NbCl_5$ como catalisador 24

4.2- Dados espectroscópicos 25

5- CONCLUSÃO 26

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 27

1- INTRODUÇÃO

1.1- Sobre o nióbio

Primeiramente chamado Columbium (Cb) por Hatchett (1802), foi renomeado para Niobium pelo químico alemão Heinrich Rose (1844). Mais de um século depois, em 1949, a IUPAC adotou oficialmente o nome Niobium (GREENWOOD, 2003).

O nome desse elemento tem relação direta com suas características parecidas com as de outro elemento químico, o Tântalo. O Columbium descoberto por Hatchett era provavelmente uma mistura entre o tântalo e o nióbio, existente no mineral chamado Columbita. Após muitos estudos e teorias para diferenciação do Columbium para o Tântalo, H. Rose fez a diferenciação dos dois metais, colocando seus nomes em alusão à mitologia grega na qual Tântalo é o pai de Niobe, tornando clara uma relação entre os dois elementos que por muito tempo foram tidos como o mesmo (Rose, 1844).

O nióbio é um metal de número atômico 41, massa atômica relativa 92,906; estando na tabela periódica no mesmo grupo do tântalo e do vanádio, este último com aplicações bem conhecidas em Síntese Orgânica (HIRAO, 1997).

O nióbio pode facilmente acomodar um grande número de ligantes apresentando diferentes números de coordenação (BROWN, 1973). Por esta razão sua química de organometálicos é muito rica (BROWN, 1973) e um grande número de novos complexos de nióbio tem sido relatado em várias publicações (WIGLEY, 1996). O nióbio apresenta diferentes números de oxidação que variam de + 5 até - 3, sendo que sua química é dominada pelos estados de oxidação maiores, especialmente + 5 (HUBERT-PFALZGRAF, 1996).

O Brasil possui as maiores reservas mundiais de nióbio, estimadas em torno de $3{,}5 \times 10^{9}$ toneladas (ZIOLEK, 1999) que representa aproximadamente de 98% da reserva mundial. Além disso, é o maior produtor desse elemento chegando a 105.000 t por ano, que equivale a 96% da produção mundial (PAYTON, 1981). As reservas nacionais de Nióbio estão localizadas em quatro estados: Amazonas (São Gabriel da Cachoeira), Roraima (na área da reserva indígena "Raposa Serra do Sol"), Minas Gerais (Araxá e Tapira, onde há a maior reserva brasileira, cerca de 75%) e Goiás (Ouvidor e Catalão)(DNPM, 2014). Outros países produtores de nióbio são: Canadá, Austrália, Nigéria, Ruanda, Moçambique, República Democrática do Congo e Etiópia. Estes dados mos-

tram uma supremacia do Brasil quanto a esse elemento considerado raro no resto do mundo.

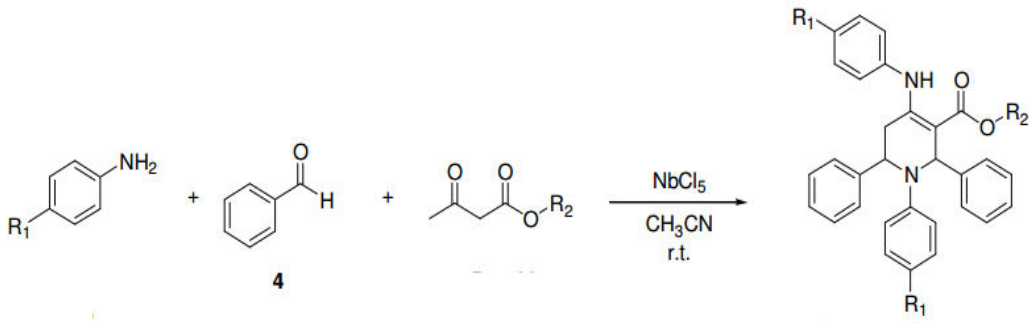
É preciso, portanto, estudar as aplicações deste elemento tão abundante no Brasil, que é cada vez mais aplicado na indústria principalmente metalúrgica devido a sua alta resistência a corrosão e alta condutividade elétrica (SCHLEWITZ, 1996). Pesquisadores investigam suas utilizações em várias vertentes tecnológicas inclusive sua aplicação na ciência como catalisadores industriais, por exemplo (ZIOLEK, 1999 e TANABE, 1995).

Aproximadamente 90% da produção mundial de nióbio é aplicada na indústria do aço na forma de ligas de ferro-nióbio, que podem conter de 40 a 70% de nióbio (ECKERT, 1996).

Apesar do contínuo aumento no interesse das aplicações de nióbio e seus compostos em vários campos, encontramos poucos estudos sobre as propriedades e sua utilização como catalisadores em síntese orgânica.

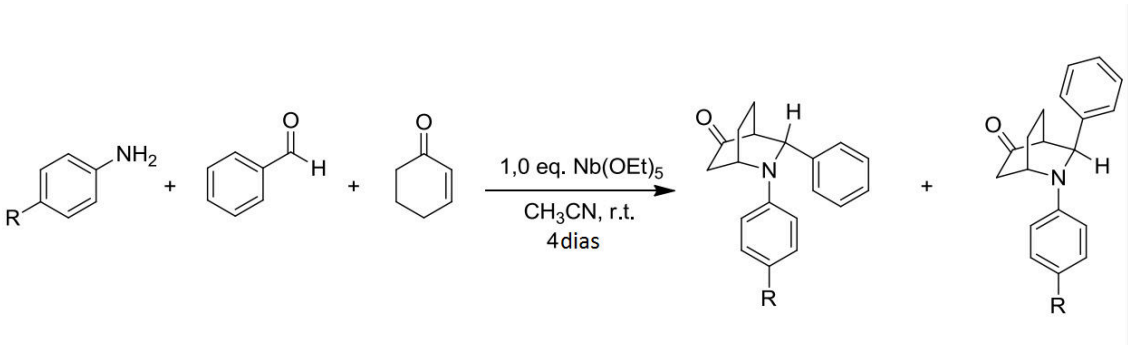
Alguns tipos de reações estudadas sobre a aplicação dos compostos de Nióbio em síntese orgânica estão nas figuras a seguir:

Figura 1: Síntese de tetraidropiridinas catalisada pelo $NbCl_5$.



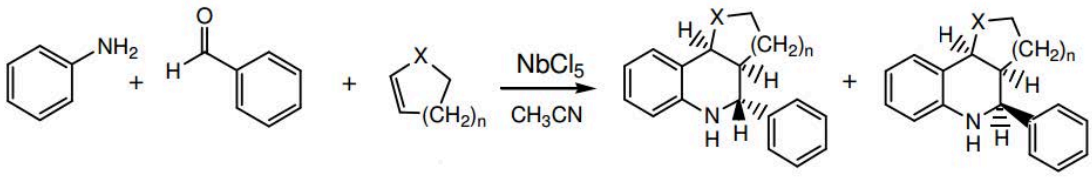
Fonte: MARTINS, 2011

Figura 2: Síntese de derivados de 2,3-diaril-2-azabiciclooctanonas por reação multicomponente promovida por $Nb(OEt)_5$.



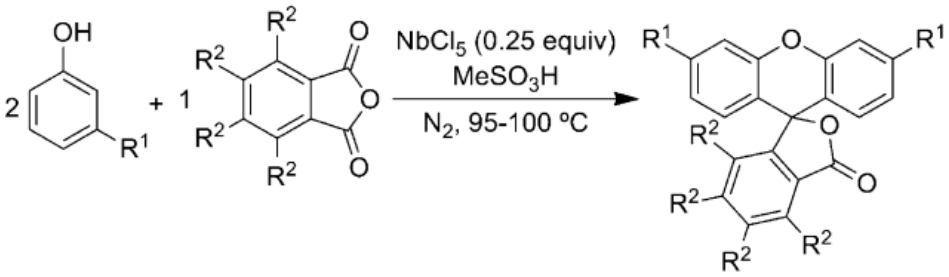
Fonte: DA SILVA, 2013

Figura 3: Síntese de tetraidroquinolinas por meio de reação multicomponente de Povarov, catalisada por $NbCl_5$.



Fonte: DA SILVA, 2011

Figura 4: Síntese de derivados de fluoresceína promovida por $NbCl_5$ (Acilação de Fredel-Crafts).



Fonte: DA SILVA, 2017

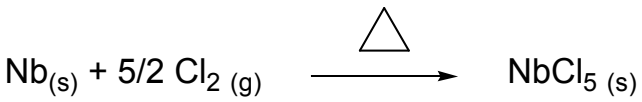
Além dos exemplos nas figuras anteriores há outras reações na literatura que foram estudadas utilizando compostos de nióbio como catalisador, ou até mesmo o promotor da reação, como: preparação de β-Mercaptanas, síntese de 3,4-dihidropirimidinonas (reação de Biginelli), síntese de β-ceto ésteres, reações de Diels-

Alder e aza-Diels Alder, alilação de aldeídos e iminas, adições nucleofílicas a íons N-acil-imínio, reações aldólicas e aza-aldólicas, reação de Sakurai, síntese de γ-ceto-ésteres, reações de acoplamento cruzado, reações de acoplamento de compostos carbonílicos, reações de redução, entre outras (ANDRADE, 2004).

1.2- Pentacloreto de nióbio

O nióbio não ocorre na natureza na sua forma livre de metal (SCHLEWITZ, 1996), e sim como uma mistura de óxidos metálicos como as columbitas $(Fe/Mn)(Nb/Ta)_2O_6$ e o pirocloro $NaCaNb_2O_6F$. Já o $NbCl_5$ pode ser preparado de várias maneiras diferentes, mas a mais fácil é a cloração direta do nióbio metálico a 300-350ºC (SCHLEWITZ, 1996) como mostra o Esquema 1. Este composto é disponível comercialmente.

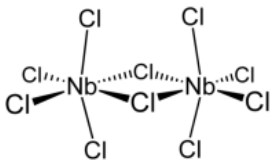
Esquema 1: Preparação do pentacloreto de nióbio $NbCl_5$.



O $NbCl_5$ é um sólido amarelo-limão que se hidrolisa rapidamente em HCl e $NbOCl_3$ ou $Nb_2O_5.nH_2O$ (ácido nióbico) em contato com o ar. Pode ser dissolvido em solventes não aquosos como álcoois e acetonitrila e forma complexos estáveis 1:1, com uma variedade de ligantes doadores, incluindo éteres, tio éteres, aminas terciárias, nitrilas, etc (SCHLEWITZ, 1996).

O $NbCl_5$ existe como unidades diméricas no estado sólido, e cada átomo de Nióbio é circundado por um octaedro distorcido de átomos de cloro (Figura 5) (HUBERT-PFALZGRAF,1996). Este dímero pode ser visto como dois octaedros compartilhando uma aresta. É altamente eletrofílico e, portanto, pode agir como ácido de Lewis, catalisando várias reações orgânicas (SILVA-FILHO, 2007).

Figura 5: Estrutura dimérica do Nb_2Cl_{10}.



1.3- Ácido de Lewis

A palavra ácido vem do latim *acidus* e tem relação com a sensação de azedo que pode ser percebida pelo paladar humano.Já a palavra "base" deriva dos alquimistas, na qual classificavam essas substâncias pela facilidade em reagir com os ácidos. (BROWN; 1999).

A primeira definição química de substâncias ácidas e básicas veio em 1880 com o químico sueco Svante Arrhenius associou o comportamento ácido à presença de íons H^+ e o comportamento alcalino à presença de íons OH^- (BROWN, 1999). Essa teoria era ainda pouco abrangente e em 1923, o químico dinamarquês Johannes Bronsted e o químico Thomas Lowry propuseram, independentemente um do outro, que o ácido poderia ser definido como uma espécie que pode doar próton e a base como espécie que pode receber (ou remover) um próton. (BROWN, 1999).

Ainda em 1923, a teoria ácido-base foi ampliada consideravelmente por Gilbert Newton Lewis que se dirigia às teorias anteriores com "o culto ao próton", e, portanto, propôs que os ácidos fossem definidos como receptores de elétrons e as bases fossem definidas como doadoras de par de elétrons. Nessa teoria, doadores de prótons não são os únicos ácidos, como definia as teorias anteriores. (SOLOMONS, 2006).

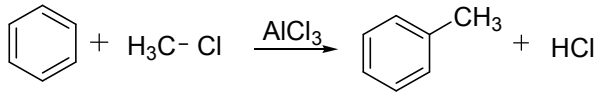
Vários cátions metálicos são ácidos de Lewis porque eles aceitam um par de elétrons quando formam uma ligação com uma base. Elementos do grupo 3A também são ácidos de Lewis, pois, possuem orbitais de valência não preenchidos e podem aceitar pares de elétrons de bases de Lewis. Similarmente muitos compostos de metais de transição como $TiCl_4$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ são considerados ácidos de Lewis.

O nióbio também possui orbitais de valência não preenchidos (orbitais 4d), e portanto pode aceitar elétrons, agindo como um ácido de Lewis. Além disso, alguns compostos de nióbio como o $NbCl_5$ são eletrófilos fortes, que ajudam no entendimento da aplicação do nióbio como ácido de Lewis em catálise de sínteses orgânicas.

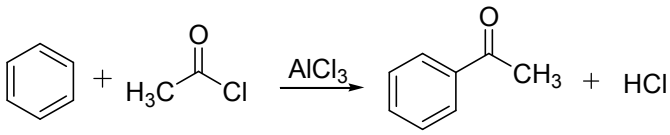
1.4- Reações de acilação de Friedel-Crafts

As reações de Friedel-Crafts são um conjunto de reações desenvolvidas por Charles Friedel e James Crafts em 1877 e tem como propósito a substituição de um hidrogênio do anel aromático por grupos substituintes que podem ser alquil ou acil, logo elas são denominadas respectivamente: reações de alquilação e reações de acilação; ambas ocorrem por substituição aromática eletrofílica (McMURRY, 2008). Os Esquemas seguir ilustram as reações de Friedel-Crafts:

Esquema 2: Exemplo de uma alquilação de Friedel-Crafts.



Esquema 3: Exemplo de uma acilação de Friedel-Crafts.



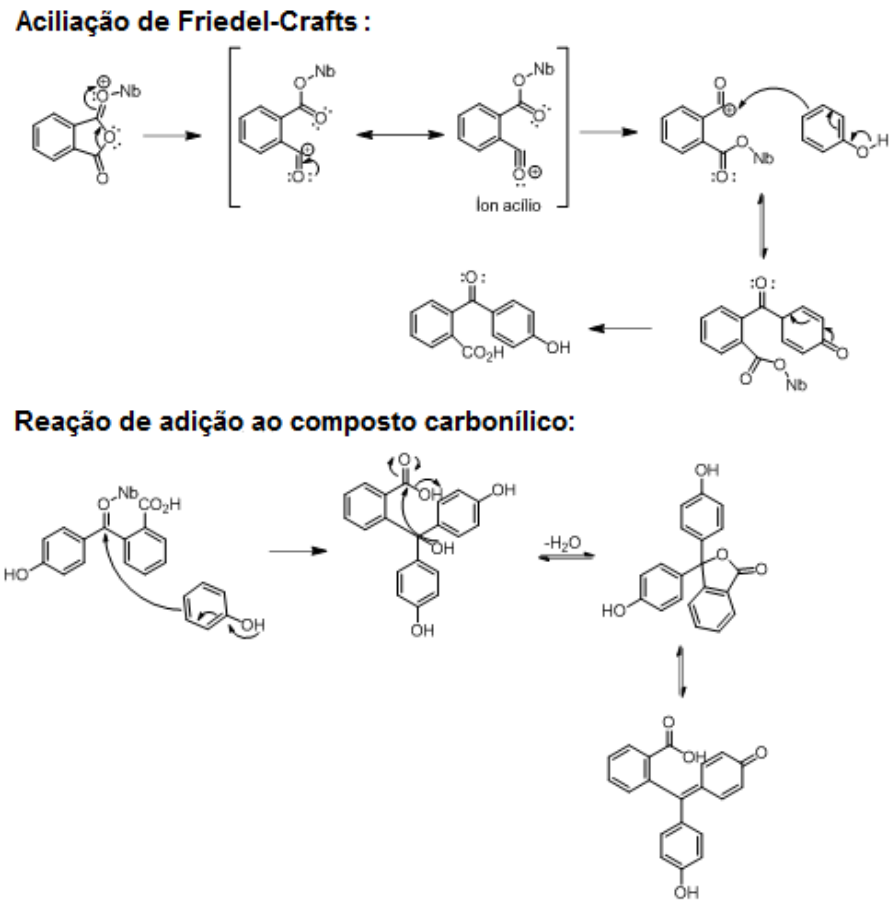
Esta reação de alquilação envolve a substituição de um hidrogênio do anel aromático por um grupo alquil que anteriormente estava ligado a um halogênio. A reação só acontece na presença de um catalisador que age como um ácido de Lewis. Por exemplo, no caso do exemplo utilizou-se o $AlCl_3$. O grupo alquil funciona como base de Lewis e complexa-se com o cloreto de alumínio que por possuir orbitais vazios é capaz de receber elétrons. O catalisador retira a densidade eletrônica ao grupo alquil, originando um carbocátion que sofrerá um ataque nucleofílico do anel aromático, que por sua vez possui uma densidade eletrônica de caráter negativo, capaz de reagir com o carbocátion formado anteriormente (McMURRY, 2008).

A reação de acilação é semelhante à alquilação, diferindo o grupo que substituirá o hidrogênio no anel aromático. O carbocátion formado no grupo acila é mais estabilizado pela presença de diferentes estruturas ressonantes existentes no intermediário reacional, denominado íon acílio, devido à presença da dupla ligação do carbono com o oxigênio (McMURRY, 2008).

Assim como a alquilação, a acilação também requer a presença de um catalisador que se comporte como um ácido de Lewis. A reação desse projeto se processa a partir de uma reação de acilação de Friedel-Crafts, que acontece em dois momentos no processo, e o catalisador da reação é o pentacloreto de nióbio, que como já discutido anteriormente, apresenta um grande potencial para ser um bom ácido de Lewis que a reação precisa para acontecer.

Mecanisticamente, a reação se processa primeiramente através da formação do íon acílio catalisada pelo $NbCl_5$. Em sequência o íon acílio reage com uma molécula do derivado fenólico através de uma reação de acilação de Friedel-Crafts, formando o aduto monoacilado, um intermediário da reação. Esse aduto sofre um ataque nucleofílico da segunda molécula de fenol, que se liga ao carbocátion que é formado quando outra molécula do catalisador se liga ao oxigênio que está entre os dois anéis aromáticos, isso caracteriza uma reação de adição, seguida de uma transferência de próton com perda de água para formar o respectivo derivado de ftaleína. (Esquema 4).

Esquema 4: Proposta mecanística para a síntese dos derivados de ftaleínas.



1.5- Ftaleínas

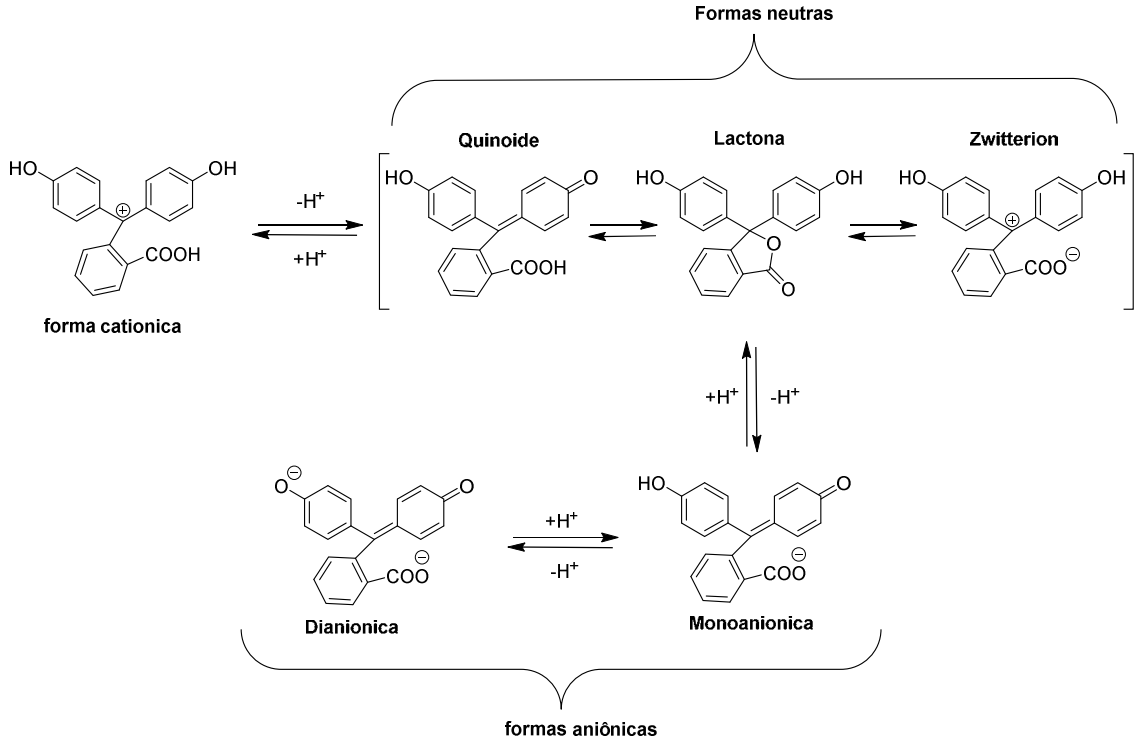
Os corantes orgânicos derivados de ftaleínas podem apresentar uma grande quantidade de aplicações, como: tintas, adesivos, inseticidas, corantes alimentícios, cosméticos e indicadores de pH (SABNIS, 2009). As ftaleínas também apresentam promissoras aplicações biomédicas, como: detecção de viabilidade celular, análises de sangue e urina, genômica, tratamento de doenças associadas amiloidose, etc (JHA, 2012). Os derivados de ftaleínas podem ser sintetizados a partir da reação entre dois equivalentes do derivado fenólico com um equivalente do derivado de anidrido na presença de diferentes catalisadores, dentre os quais podemos citar: $AlCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, H_2SO_4, entre outros (KUKRETI, 1996).

A obtenção de diferentes tipos de substituições nos derivados de ftaleínas também é justificada pelo fato de que com a alteração dos tipos de substituintes, as propriedades fotoquímicas e fotofísicas podem ser alteradas (LAKOWICZ, 1999) intensificando ou diminuindo o caráter fluorescente, podendo deslocar batocrômicamente (deslocamento para maiores comprimentos de onda (λ) no espectro, em direção ao vermelho) ou hipsocrômicamente (deslocamento para menores comprimentos de onda no espectro, em direação ao azul).

Uma das principais aplicações dos derivados de ftaleínas é como corantes indicadores de pH, pois, suas estruturas carbônicas podem alterar suas configurações dependendo do pH do meio em que se encontram (SKOOG, 1997).

Em suas formas ácidas ou neutras os derivados de ftaleínas não apresentam coloração, porém basificando-se o meio, a solução adquire geralmente cores fortes, que vão do rosa ao violeta, passando pelo azul. Em pHs básicos, ocorre a conjugação total de todos os elétrons π presentes no derivado de ftaleína, fazendo com que este derivado emita em comprimentos de onda da luz visível (ISENMANN, 2013). A fenolftaleína, um dos derivados de ftaleínas mais simples, é muito utilizada como indicador de titulações ácido x base, já que passa de incolor para o carmim no pH próximo de 8, indicando o ponto de viragem da titulação. As formas estruturais que a fenolftaleína assume de acordo com o pH podem ser observados na Figura 6:

Figura 6: Estruturas da fenolftaleína em meio ácido, e em meio básico.



Fonte: DA SILVA, 2017

Os corantes orgânicos vêm sendo alvo de pesquisas ainda recentes sobre seu uso em células solares, isso porque, esses materiais apresentam várias ligações químicas conjugadas, que caracterizam os corantes. Essas ligações deixam as moléculas com elétrons deslocalizados e com isso, os fótons emitidos pela luz que atinge o corante são capazes de excitar os elétrons do corante, que podem gerar energia elétrica. Esse assunto será discutido no próximo tópico (GRATZEL, 2003).

1.6- Energia Solar

A energia solar pertence ao grupo chamado de Fontes Renováveis de Energia, que cresceu cerca de 500% nos últimos 40 anos, devido à preocupação mundial com o suposto "aquecimento global" e com o provável esgotamento dos combustíveis fósseis. A criação de fontes alternativas mais "verdes" trouxe alternativas interessantes na produção de energia as que chamam mais atenção são: energia eólica, energia solar, energia maremotriz, energia geotérmica (calor existente no interior da Terra). Por serem reno-

váveis são corretas do ponto de vista ambiental já que permitem não só a diversificação, mas também a "limpeza" da matriz energética local. Isso permite uma redução na dependência dos combustíveis fósseis, como carvão mineral e petróleo, que atualmente correspondem a aproximadamente 80% da demanda mundial de energia, e sua utilização é responsável pela emissão de grande parte dos gases que provocam o efeito estufa que são maléficos ao ecossistema de modo geral (CRABTREE, 2007).

Apesar do seu constante crescimento (cerca de 2.200% entre 1996 e 2012) a energia solar ainda é pouco expressiva na matriz energética mundial, porém sua grande capacidade de expansão faz dela torna uma promissora fonte de energia renovável e sustentável (IEA).

Segundo estudos feitos pela Photovoltaic Power Systems Programme, da IEA, em 2014, a potência total instalada atingiu 277 GW, 38 GW. Em comparação com a capacidade instalada da usina hidrelétrica de Itaipu, 98,5 mil GWh em 2013, corresponde a pouco mais de 18% da capacidade (ITAIPU, 2015). Ainda segundo o IEA, em 2014 a utilização da energia fotovoltaica atingiu 1% de toda produção de energia mundial.

No Brasil a irradiação solar é extremamente alta, com isso, pode-se dizer que o país tem um potencial privilegiado para produção de energia solar. Se comparados os níveis de irradiação entre o estado brasileiro de menor irradiação, Santa Catarina, com a Alemanha, nota-se que os níveis de irradiação de Santa Catarina são 30% maiores que a média da Alemanha, país que é atualmente a líder de sistemas fotovoltaicos em capacidade instalada, isso torna o Brasil um país com grande potencial para uso da energia solar, possibilitando um grande crescimento do setor energético (CRABTREE, 2007).

Atualmente existem vários projetos em curso ou em operação para o aproveitamento da energia solar no Brasil, particularmente por meio de sistemas fotovoltaicos de geração de eletricidade, visando ao atendimento de comunidades isoladas da rede de energia elétrica e ao desenvolvimento regional. Em 2014, pelos projetos aprovados a capacidade de geração de energia através de placas fotovoltaicas no Brasil era para atingir 10 GW (ITAIPU, 2015).

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

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

1.7- Células fotoeletroquímicas

De modo geral as células solares são dispositivos semicondutores que possuem a capacidade de gerar eletricidade diretamente a partir da radiação luminosa do sol através de processos fotovoltaicos (O' REGAN, 1991) Na conversão da energia solar em energia 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 (WENHAM, 1996).

As células mais utilizadas são as de silício já que apresentam uma eficiência para conversão de energia de até 25%. Porém, essa célula ainda é pouco viável economicamente, tanto para sua produção em larga escala, quanto aos consumidores que querem optar por uma energia mais "limpa". Isso faz com que aumente as pesquisas que visam a produção de células mais viáveis e que tenham uma boa conversão de energia (NAZEERUDDIN et al., 1993).

As células fotoeletroquímicas vêm ganhando atenção nas pesquisas atuais principalmente após os trabalhos de Michael Grätzel.Essas células convertem energia solar em energia elétrica através de processos de oxirredução, e utilizam o efeito fotovoltaico que ocorre na interface semicondutor-corante, são comumente chamadas de *dye syntetized solar cell* oucélulas de Grätzel, em alusão ao seu mais famoso pesquisador (NAZEERUDDIN et al., 1993).

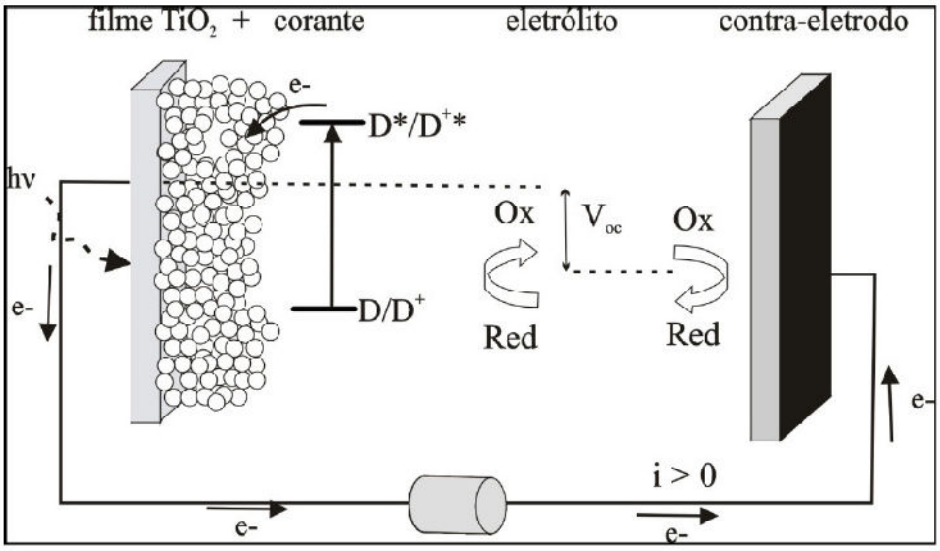
A principal diferença entre as células de silício e este novo tipo de célula solar é com relação ao elemento responsável pela absorção da luz, um corante, que está separado do mecanismo de transporte dos portadores de carga. Isto permite que as células a corante possam ser confeccionadas com materiais semicondutores de média pureza, obtendo-se um dispositivo de baixo custo (GRATZEL, 2003).

O processo de absorção da luz ocorre em nível molecular. Esse novo tipo de célula utiliza materiais de baixo custo, em forma de filmes finos nanocristalinos. O intuito é que se possa obter um produto de boa eficiência, durabilidade e facilidade de construção, com um custo mais acessível do que o das células de silício (NAZEERUDDIN et

al., 1993). São constituídas por um fotoeletrodo de TiO_2 nanoporoso, (material semicondutor) contra-eletrodo, eletrólito e corante que pode ser natural ou artificial (GRATZEL, 2003).

Quando a célula solar fotoeletroquímica é irradiada com luz visível, moléculas do corante absorvem essa radiação e passam a um estado excitado. Essas moléculas excitadas injetam elétrons na banda de condução do semicondutor TiO_2, ficando o corante no estado oxidado. Esses elétrons são transportados para o contra-eletrodo, 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 7), sem passar por outra forma de energia (NAZEERUDDIN 1993).

Figura 7: Célula fotoeletroquímica de TiO_2 sensibilizada por um corante, conhecida como célula de Gratzel.



Fonte: Nogueira (2001)

Os corantes sensibilizadores são compostos orgânicos que apresentam um grande número de duplas ligações conjugadas em suas estruturas, possibilitando a estes a absorção da radiação na faixa da luz visível para a conversão de energia solar em energia elétrica (NOGUEIRA, 2001).

2- OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo sobre a utilização do pentacloreto de nióbio ($NbCl_5$) na síntese dos derivados de ftaleínas, compostos com alto interesse tecnológico e farmacológico por meio da reação entre derivados de anidrido ftálico e derivados fenólicos, verificando o efeito do solvente, da concentração do catalisador $NbCl_5$ e da temperatura.

Verificar o efeito dos grupos substituintes sejam elétron-doadores ou elétron-retiradores, no rendimento e nos tempos reacionais da síntese desses derivados de ftaleínas. A comparação dos resultados obtidos com outros ácidos de Lewis descritos na literatura, também foi um dos objetivos deste trabalho.

Caracterizar fotoquimicamente os produtos obtidos, envolvendo mudança de pH e consequentemente mudança de cor da solução, além das análises absorção UV-Vis, já que se trata de corantes com potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Iniciando os estudos sobre a síntese dos derivados de ftaleínas, realizou-se a reação como descrito na literatura, a partir da reação entre fenol (**1a**) e anidrido ftálico (**2a**) sobre aquecimento a 90 ºC e atmosfera inerte de N_2(SABNIS, 2009). Neste primeiro momento a reação se processou durante os 300 minutos descritos na literatura, o tempo reacional foi monitorado através de cromatografia de camada delgada (CCD), e o objetivo dessa reação, foi determinar a forma de acompanhamento da reação.

Testou-se também a necessidade ou não da síntese acontecer em atmosfera de N_2. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos:

Tabela 1: Teste da atmosfera reacional.

-	**Tempo (min)**	**Rendimento (%)**
Atmosfera inerte (N_2)	300	66,3
Atmosfera comum	300	65,8

Pelos dados obtidos é possível notar que não houve grande diferença em termos de rendimento com a utilização da atmosfera inerte, portanto, optou-se por trabalhar em atmosfera comum durante a continuação do projeto.

A próxima etapa do trabalho foi realizar uma otimização da síntese adicionando e posteriormente variando a proporção de $NbCl_5$ e o solvente utilizado, visando a obtenção da fenolftaleína (**3a**). Os resultados desses primeiros testes estão mostrados no Esquema 5 e na Tabela 2.

Esquema 5: Otimização da síntese dos derivados de ftaleínas.

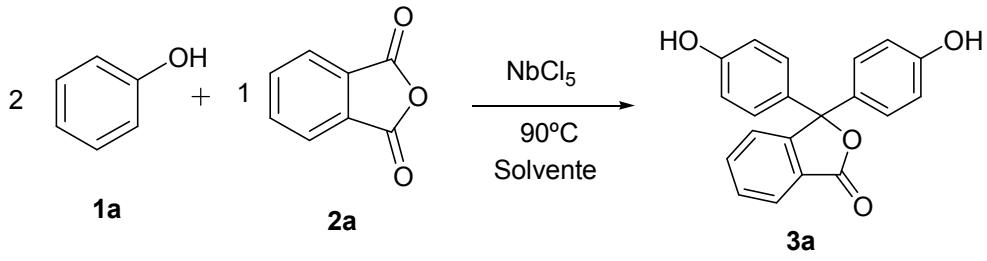


Tabela 2: Otimização da síntese.

Proporção de $NbCl_5$ (%mol)	Solvente	Tempo reacional (min)	Rendimento (%)
0	$MeSO_3H$	300	66
5	$MeSO_3H$	110	47
	EtOH	300	-----
	AcOEt	300	-----
	Hexano	300	-----
	CH_2Cl_2	300	-----
10	$MeSO_3H$	110	49
	EtOH	300	-----
	AcOEt	300	-----
	Hexano	300	-----
	CH_2Cl_2	300	-----
25	$MeSO_3H$	70	76
	EtOH	300	-----
	AcOEt	300	-----
	Hexano	300	-----
	CH_2Cl_2	300	Traços
50	$MeSO_3H$	80	78
	EtOH	300	-----
	AcOEt	300	-----
	Hexano	300	-----
	CH_2Cl_2	300	Traços
100	$MeSO_3H$	80	61
	EtOH	300	-----
	AcOEt	300	-----
	Hexano	300	-----
	CH_2Cl_2	300	Traços

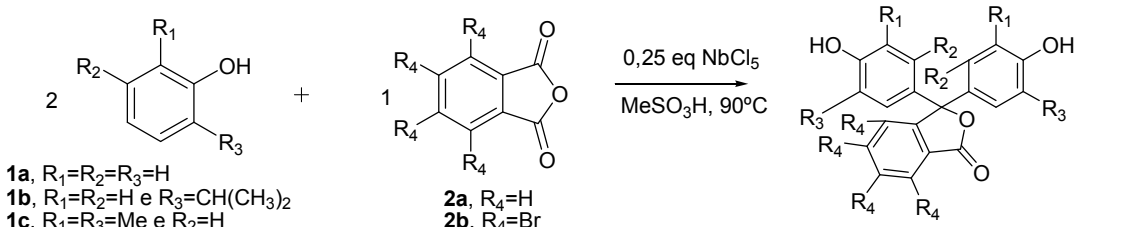
Analisando a tabela acima se verificou uma significativa formação de produto apenas quando se utilizou o ácido metanosulfônico ($MeSO_3H$) como solvente da reação. Uma explicação para este resultado é que o $MeSO_3H$ é um solvente polar e prótico, isso faz com que ele aja como um ácido de Lewis melhor do que os outros solventes testados, isso se dá por uma melhor estabilização do intermediário da reação (íon acílio). O etanol também é polar, porém não possui um próton disponível e com isso não age como ácido de Lewis. Os outros solventes também apresentam alguma característica (apolaridade ou o fato de serem apróticos) que não auxilia na formação dos derivados de ftaleínas. Outro ponto observado nestes testes iniciais, foi que a utilização das proporções de 25 e 50 mol % de $NbCl_5$ fornecem os melhores rendimentos reacionais para a obtenção do compostos **3a**.

Essas mesmas reações foram testadas em temperatura ambiente, contudo, não foi observada a formação dos produtos de interesse mesmo após 24 horas de reação. Além disso, a literatura informava que temperaturas acima de 90 ºC degradam o produto, portanto, optou-se por não realizar testes em temperaturas maiores ou em refluxo.

Com base nos resultados obtidos e com o intuito de utilizara menor quantidade de $NbCl_5$, foram adotadas as seguintes condições reacionais: concentração de 25% mol de $NbCl_5$, $MeSO_3H$ como solvente da reação e aquecimento a 90ºC.Uma vez que nessas condições, a reação se processa com alto rendimento, em um tempo reacional curto e utilizando uma baixa concentração do catalisador.

As reações foram realizadas partindo-se de 2,0 mmol dos derivados fenólicos [**1** (**a**-**h**)] e com 1,0 mmol dos derivados de anidrido ftálico [**2** (**a**-**c**)], utilizando $MeSO_3H$ e 25%/mol de pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis, em atmosfera comum, sob aquecimento a 90ºC (Esquema 6 e Tabela 3).

Esquema 6: Síntese de derivados de ftaleínas na presença do $NbCl_5$.

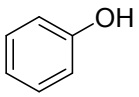
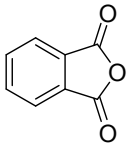
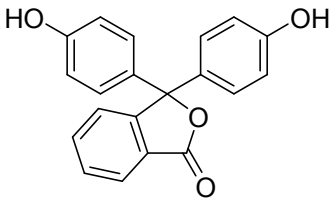
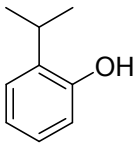
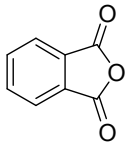
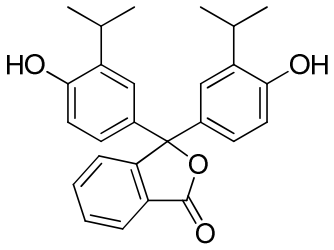
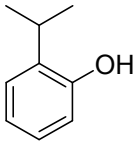
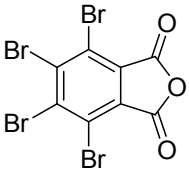
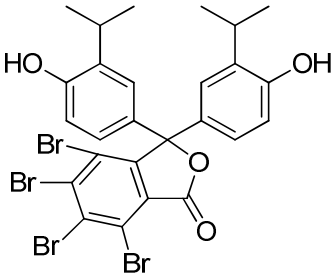
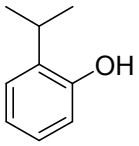
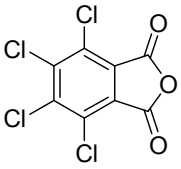
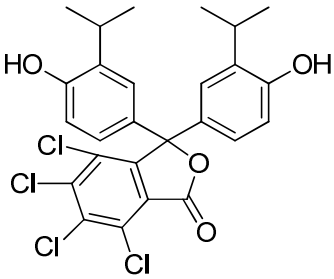
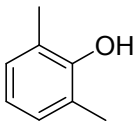
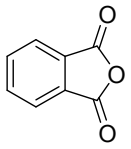
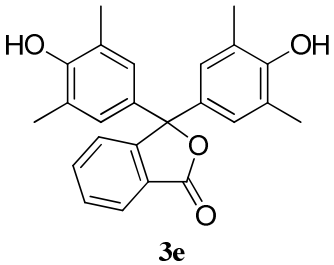


1a, R_1=R_2=R_3=H
1b, R_1=R_2=H e R_3=$CH(CH_3)_2$
1c, R_1=R_3=Me e R_2=H
1d, R_1=R_2=H e R_3=OMe
1e, R_1=R_3=OH e R_2=H
1f, R_1=H, R_2=Me e R_3=$CH(CH_3)_2$

2a, R_4=H
2b, R_4=Br
2c, R_4=Cl

3a, R_1=R_2=R_3=R_4=H
3b, R_1=R_2=H e R_3=$CH(CH_3)_2$ e R_4=H
3c, R_1=R_2=H e R_3=$CH(CH_3)_2$ e R_4=Br
3d, R_1=R_2=H e R_3=$CH(CH_3)_2$ e R_4=Cl
3e, R_1=R_3=Me e R_2=H
3f, R_1=R_2=H e R_3=OMe
3g, R_1=R_3=OH e R_2=R_4=H
3h, R_1=R_4=H, R_2=Me e R_3=$CH(CH_3)_2$

Tabela 3: Resultados obtidos para a síntese dos derivados de ftaleínas.

Derivado Fenólico	Anidrido	Tempo (min)	Rendimento (%)	Estrutura do produto
 **1a**	 **2a**	70	76%	 3a
 **1b**	 **2a**	80	92%	 **3b**
 **1b**	 **2b**	80	60%	 **3c**
 **1b**	 **2c**	80	Traços	 **3d**
 **1c**	 **2a**	80	89%	 **3e**

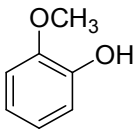
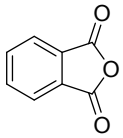
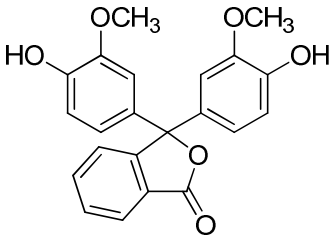
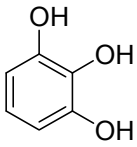
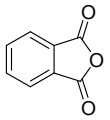
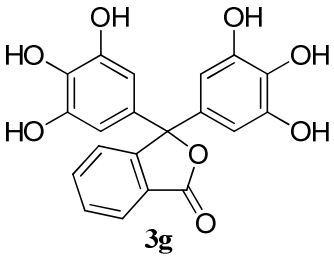
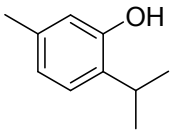
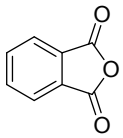
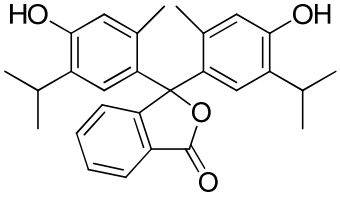
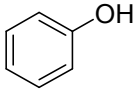
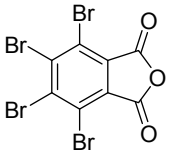
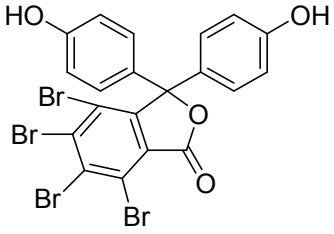
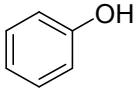
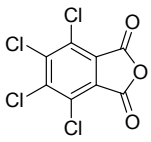
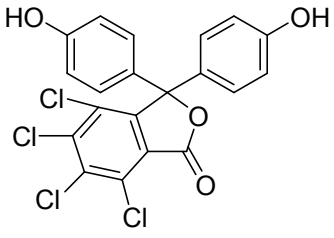
Derivado Fenólico	Anidrido	Tempo (min)	Rendimento (%)	Estrutura do produto
 **1d**	 **2a**	80	65%	 **3f**
 **1e**	 **2a**	80	52%	 **3g**
 **1f**	 **2a**	80	70%	 **3h**
 **1a**	 **2b**	80	62%	 **3i**
 **1a**	 **2c**	80	50%	 **3j**

Tabela 4: Resultados da literatura (SABNIS,2009).

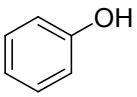
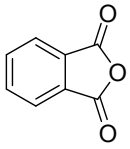
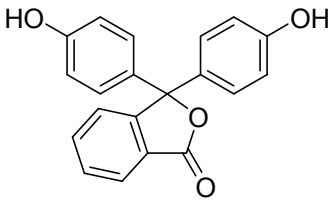
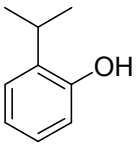
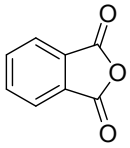
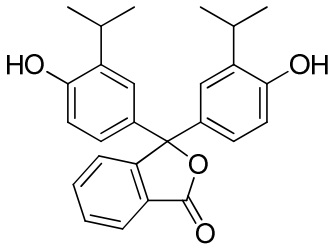
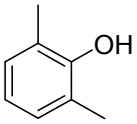
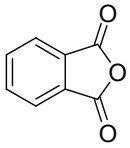
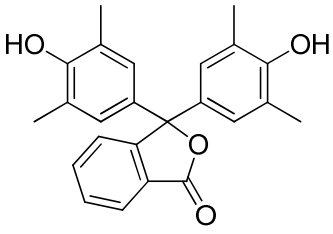
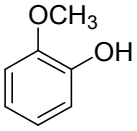
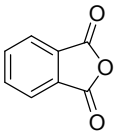
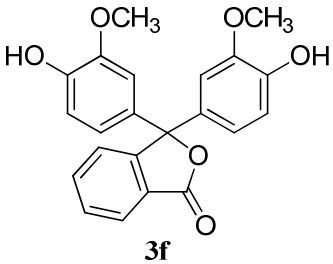
Derivado Fenólico	Anidrido	Tempo (min)	Rendimento (%)	Estrutura do produto
 **1a**	 **2a**	300	94%	 3a
 **1b**	 **2a**	300	83%	 **3b**
 **1c**	 **2ª**	300	91%	 **3e**
 **1d**	 **2ª**	300	79%	 **3f**

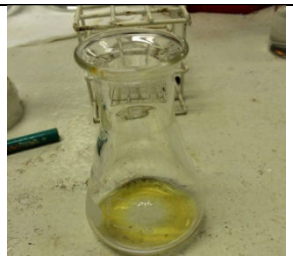
Tabela 5: Comparação entre os rendimentos obtidos e os da literatura.

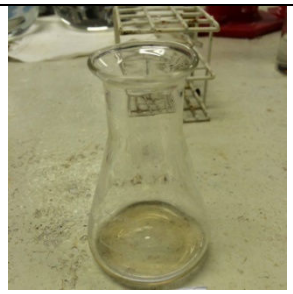
Produto	Rendimento (%) obtido	Rendimento (%) Literatura
3a	76	94
3b	92	83
3e	89	91
3f	65	79

Analisando a Tabela3, se pode notar que o pentacloreto de Niobio é um bom acido de Lewis para a síntese dos derivados de ftaleínas, gerando os produtos de interesse em bons tempos reacionais e com bons rendimentos. Na tabela 5 observa-se que os produtos obtiveram um rendimento próximo ao da literatura, isso mostra a eficiência do $NbCl_5$ como catalisador desta síntese.

Devido à aplicação extremamente útil e conhecida da fenolftaleína, verificou-se o comportamento dos derivados de ftaleínas sintetizados em meio ácido e básico, observando sua variação de cor. Utilizou-se o HCl em pH = 2 (0,01M) como meio ácido e o NaOH em pH = 12 (0,01M) como meio básico. Os resultados obtidos são descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados obtidos no teste de mudança de coloração nos diferentes pHs.

Composto	**pH = 2**	**Coloração em pH ácido**	**pH = 12**	**Coloração em pH básico**
3a		Incolor		Cor de rosa
3b		Amarelo		Roxo
3c		Marrom claro		Roxo claro

3d		Marrom		Roxo escuro
3e		Amarelo		Roxo
3f		Marrom		Roxo
3g		Amarelo claro		Roxo claro
3h		Amarelo		Azul

É possível observar bons resultados no estudo realizado, pois todas as soluções mostraram significativas mudanças na coloração das soluções quando estas passam de um meio ácido para um meio alcalino.

No desenvolvimento do projeto de pesquisa também foi realizado um estudo de absorção UV-Vis, para observar as características ópticas dos derivados sintetizados, como seu máximo de absorção e o efeito dos grupos substituintes no espectro de UV-Vis. As moléculas analisadas foram os seguintes derivados: **3a**, **3b**, **3e** e **3h**, já que estas a-

presentaram maior rendimento além de possuírem cores diferentes entre elas, esta análise ajudou a entender o efeito dos grupos substituintes na molécula.

As medidas de absorção dos derivados de ftaleínas **3a**, **3b**,**3e** e **3h**foram realizadas em pH fortemente alcalino, utilizando uma solução de hidróxido de sódio com concentração 0,1M, visando obter a estrutura aniônica dos derivados de ftaleínas. Os derivados a serem analisados foram dissolvidos na solução de NaOH, de forma a obter uma concentração de $5x10^{-5}$ mol/L.

O espectro de UV-Vis, e os máximos de absorção são descritos na Figura 8 e Tabela 7a seguir:

Figura 8: Espectro de absorção dos produtos que obtiveram maior rendimento reacional.

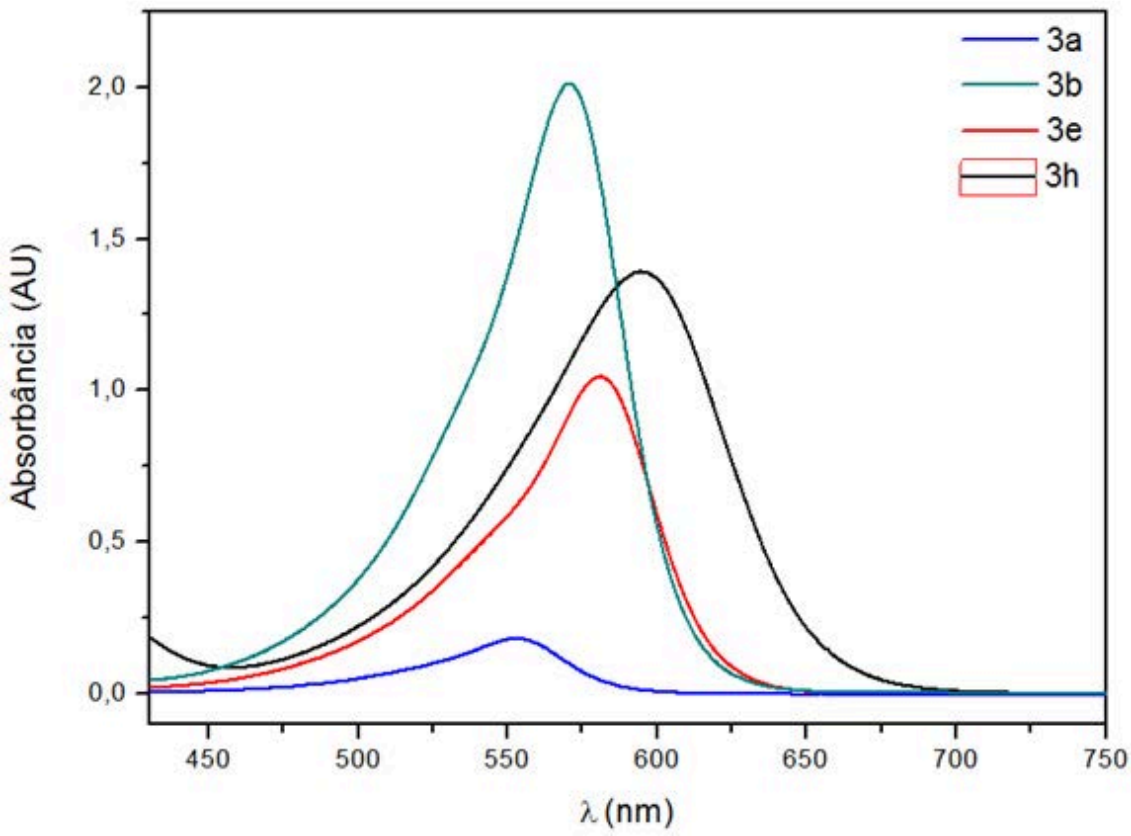
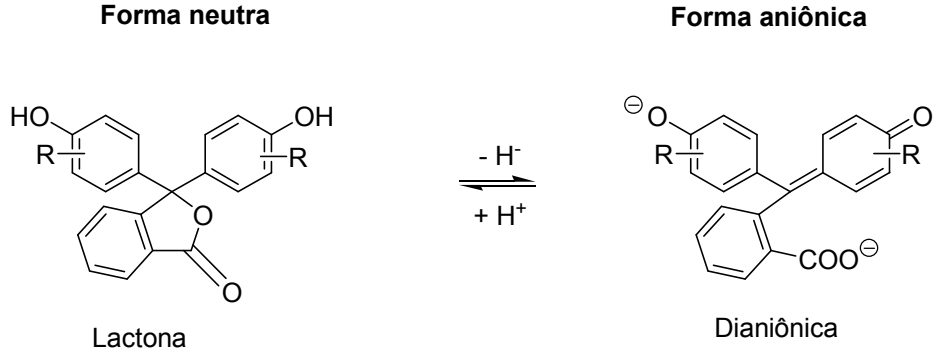


Tabela 7: Os máximos de absorbância de cada produto obtido.

Produto analisado	Absorbância (AU)	Máximo de absorção λ (nm)
3a	0,182936	553
3b	2,01191	571
3e	1,04738	581
3h	1,39258	594

Observando os espectros de absorção e a tabela, podemos observar que todos os derivados de ftaleínas tiveram absorção dentro da região do visível (como esperado) e com altas intensidades de absorção. Podemos observar também que o produto **3b** é o derivado que obteve maior absorção, seguido do **3h**, **3e**, e por fim o derivado **3a**, cuja absorção é a menor entre as amostras analisadas. Isso pode ser explicado de acordo com o Esquema 7:

Esquema 7: Estruturas da fenolftaleína na forma neutra e na forma aniônica.



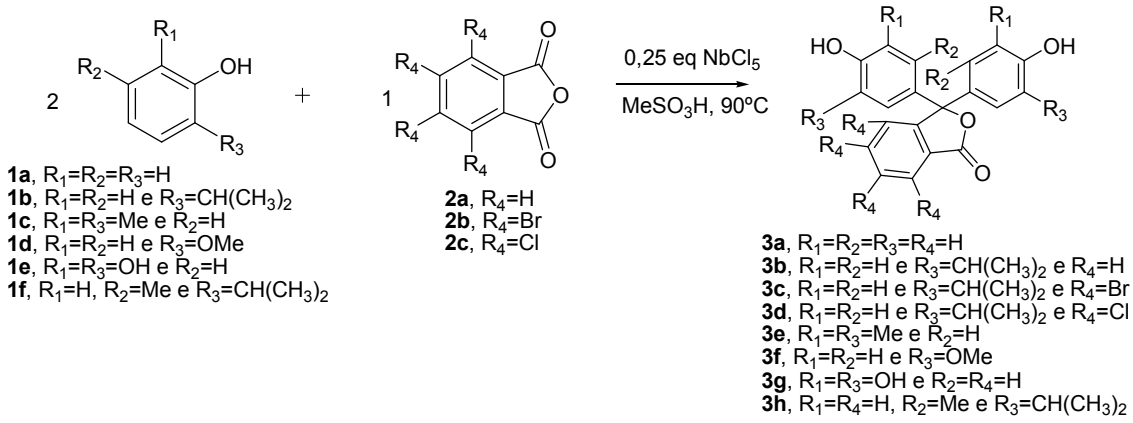
Em pH alcalino, os derivados de ftaleínas adquirem a estrutura dianiônica, e a presença dos grupos alquílicos estabilizam essa carga negativa por indução.Através do espectro podemos notar também um deslocamento batocrômico nos derivados **3h** e **3e**, isso provavelmente ocorre através de uma maior estabilização do estado excitado da molécula. Essa estabilização faz com que haja um aumento na conjugação das ligações π, diminuindo a energia necessária para excitação dos elétrons, ou seja, diminui a energia homo lumo, provocando um deslocamento no comprimento de absorção para λ mai-

ores. Este tipo de deslocamento provoca para uma diminuição de energia ou comprimento de onda maior.

4- PARTE EXPERIMENTAL

4.1- Procedimento geral para as reações de preparação de derivados de ftaleínas, utilizando $NbCl_5$ como catalisador.

Esquema 8: Reação entre derivados fenólicos e ftálicos, bem como seus respectivos produtos obtidos.



1a, R_1=R_2=R_3=H
1b, R_1=R_2=H e R_3=$CH(CH_3)_2$
1c, R_1=R_3=Me e R_2=H
1d, R_1=R_2=H e R_3=OMe
1e, R_1=R_3=OH e R_2=H
1f, R_1=H, R_2=Me e R_3=$CH(CH_3)_2$

2a, R_4=H
2b, R_4=Br
2c, R_4=Cl

3a, R_1=R_2=R_3=R_4=H
3b, R_1=R_2=H e R_3=$CH(CH_3)_2$ e R_4=H
3c, R_1=R_2=H e R_3=$CH(CH_3)_2$ e R_4=Br
3d, R_1=R_2=H e R_3=$CH(CH_3)_2$ e R_4=Cl
3e, R_1=R_3=Me e R_2=H
3f, R_1=R_2=H e R_3=OMe
3g, R_1=R_3=OH e R_2=R_4=H
3h, R_1=R_4=H, R_2=Me e R_3=$CH(CH_3)_2$

Procedimento: Para uma solução de $NbCl_5$ [25 mol %, 0,068 g] dissolvidos em 5,0 mL de ácido metanossulfônico ($MeSO_3H$) foram adicionados os respectivos derivados fenólicos utilizados (2,0 mmols) juntamente com os derivados de anidrido(1,0 mmol). A reação foi realizada em atmosfera comum, sob uma temperatura de 90ºC e em constante agitação. Os tempos reacionais variaram de 70 a 80 minutos, dependendo do derivado fenólico ou anidrido utilizado. O término da reação foi verificado monitorando por CCD o consumo do fenol utilizado. A reação foi vertida água destilada gelada, e o precipitado formado foi filtrado sob pressão reduzida, e lavado com água gelada. O produto formado na reação foi purificado por cromatografia de coluna em sílica gel (eluindo-se com acetato de etila:hexano, 2:3) ou por recristalização, dependendo do produto obtido.

4.2- Dados espectroscópicos:

Composto **3a:** (3,3-bis(4-hidroxifenil)isobenzofuran-1(3H)-ona):^{1}H – RMN(400 mHz, DMSO) : δ(ppm) 7,90 (d, 1H, *J* = 7,6 Hz); 7,84-7,74 (m, 2H); 7,66-7,61 (m, 1H); 7,08 (d, 4H = 8,85 Hz); 6,76 (d, 4H. *J* = 8,6 Hz).

Composto **3b**: (3,3-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)isobenzofuran-1(3H)-ona):^{1}H - RMN (400 mHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) 7,93(d, 1H, *J* = 7,6 Hz); 7,7 (td, 1H, $J_1 = J_2 = 7,5$ e $J_3 = 1,1$ Hz); 7,56-7,46(m, 2H); 7,13(d, 2H, *J*=2,5 Hz); 6,96(dd, 2H, *J*1 = 8,6 Hz, *J*2 = 2,5); 6,67(d, 2H, *J* = 8,3 Hz); 3,19-3,11 (m, 2H); 1,16(dd, 12H, *J*1 = 6,9 e *J*2 = 2,7 Hz).

Composto **3e:** (3,3-bis(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)isobenzofuran-1(3H)-ona):^{1}H - RMN (400 mHz, DMSO) : δ(ppm) 7,86 (d, 1H, *J* = 7,8 Hz); 7,81-7,77 (m, 2H); 7,63-7,59 (m, 1H); 6,81 (s, 4H); 2,10 (s, 12H).

Composto **3h:**(3,3-bis(4-hidroxi-5-isopropil-2-metilphenil)isobenzofuran-1(3H)-ona):^{1}H - RMN (400 mHz, DMSO) : δ(ppm) 7,93 (d, 1H. *J* = 7,6 Hz); 7,87-7,81 (m, 1H); 7,68-7,63(m, 1H); 7,41(d, 1H, *J* = 7,8 Hz); 6,70 (s, 2H); 6,60 (s, 2H); 3,11-3,00 (m, 2H); 1,89 (s, 6H); 0,98 (d, 6H, *J* = 7,1Hz); 0,94 (d, 6H, *J* = 6,8).

5- CONCLUSÃO

Conclui-se que o $NbCl_5$é um bom catalisador para a síntese de derivados de ftaleínas, visto que as reações ocorrem em baixos tempos reacionais e com altos rendimentos, utilizando baixas concentrações do $NbCl_5$ (25 mol%).

Pode-se concluir, que os derivados de ftaleínas, possuem uma boa aplicação para uso como indicadores ácido-base, obtendo uma boa variação de cor em diferentes pHs.

Conclui-se através do estudo de absorção, que foi obtido um bom resultado, uma vez que os derivados obtiveram absorção dentro do faixa do visível e com alta intensidade de absorção, quando dissolvidos em pH alcalinos. A presença de grupos alquílicos estabiliza a carga negativa da forma aniônica do corante, aumentando a intensidade de absorção. A presença desses grupos alquílicos, em alguns casos pode deslocar batocrômicamente o comprimento de absorção destes derivados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel) – disponível em www.aneel.gov.br – Acesso dia 20 de junho de 2016.

Andrade, C. K. Z. Niobium Pentachloride in Organic Synthesis: Applications and Perspectives. **Current Organic Synthesis**

Bhowmik, P. K.; Burchett, R. A.; Han, H.; Cebe, J. **J.Macromolecules**, 2001.

Brown, D.In "The Chemistry of Niobium and Tantalum", **Comprehensive Inorganic Chemistry**, 1973.

Brown, T. L.; Lemay Jr., H. E.; Bursten, B. E. **Química: ciência central. 7.ed.** Rio de Janeiro, 1999.

Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. J. **Appl. Physics**, 1954.

Crabtree, G.; Lewis, N. **Phys.Today**, 2007.

Da Silva, B. H. S. T.; Martins, Et. Al.; NbCl5 - Promoted Synthesis of Fluorescein Dye Derivatives: Spectroscopic and Spectrometric Characterization and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells; **ChemPlusChem**, 2017.

Da Silva, B. H. S. T.; Martins, L. M.; Silva-Filho, L. C.; Synthesis of 2,3-Diaryl-2-azabicyclooctanones derivatives by multicomponent reaction promoted by $Nb(OEt)_5$; **Brazilian Meeting on Organic Synthesis**, 2013.

Da Silva, B. H. S. T.; Martins, L. M.; Silva-Filho, L. C.; Tetrahydroquinolines Multicomponent Povarov reaction catalyzed by $NbCl_5$; **Brazilian Meeting on Organic Synthesis**, 2011.

Dias, C. A. C.; Mattoso, I. G.; Moutinho, H. R.; Cruz, L. R, Processamento de filmes finos fotovoltaicos de CdTe para aplicação em células solares: microestrutura e propriedades de absorção; **Rev. Bras. Aplic.de Vácuo**, 2004.

Eckert, J.; Starck, H. C.; Niobium and Niobium Compounds, **Ullmmans Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 1996.

Grätzel, M. **Nature** 2011.

Grätzel, M.; Dye-sensitized solar cells.**J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev**, 2003.

Greenwood, N. N.; Vanadium to dubnium: from confusion through clarity to complexity; **Catal. Today**, 2003

Hatchett, C. Phil. **Trans**, 1802.

Hirao, T. **Chem. Rev.,** 1997.

Hubert-Pfalzgraf, L. G. In "Niobium and Tantalum: Inorganic and Coordination Chemistry", **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, 1996.

Hümmelgen, I. A.; Roman, L. S.; De Lima, J.r.; Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores,**Polímeros: Ciência e Tecnologia** 1998.

IEA, Key World Energy Statistics da International Energy Agency – disponível em http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2008/key_stats_2008.pdf, acessado em 30 de maio de 2016.

IEA, Trends in Photovoltaic aplications – Surveyreportofselected"–disponivelem http://www.iea-pvps.org/index.php?id=32, 30 de maio de 2016.

Isenmann, A. F., Corantes - Timóteo, MG - 2013. 1ª Edição, disponível em: https://pt.scribd.com/doc/190560920/Corantes-08-2013-1, acessado em 30 de maio de 2016.

Itaipu, disponível em: https://www.itaipu.gov.br/sala-de-imprensa/perguntas-frequenteshttp://www.epe.gov.br/mercado/; acessado em: 6 de dezembro de 2015.

Kukreti, V.; Chamoli, R. P. **Dyes Pigm**., 1996.

Lakowicz, J. R. In: **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2ªed., New York, 1999.

Martins, L. M.; Da Silva, B. H. S. T.; Silva-Filho, L. C.; Synthesis of tetrahydropiridines by one-pot multicomponent reaction using Niobium Pentachloride**; Brazilian Meeting on Organic Synthesis;** 2011.

Myung, B. Y.; Kim, J. S.; Kim, J. J.; Yoon, T. H. J. Polym.Sci. A: **Polym. Chem**.,2003.

McMurry, J., **Química Orgânica** vol. 1 e vol. 2. Editora CENGAGE Learning. Tradução da 6ª edição, 2008.

Nazeeruddin, M. K.; Rodicio, A.; Kay, I; Humphry-Baker, R.; Muller E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. **J.Am. Chem. Soc**.

Nogueira, A. F. Célula solar de Gratzel, **Tese** (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized colloidal TiO_2 films, **Nature**, Lausanne, 1991

Payton, P. H. in **Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology** Vol. 15 (Wiley-Interscience, New York, 3rd ed., 1981.

Rose, H. Pogg. **Ann**., 1844.

Sabnis, R. W. **Tetrahedron Lett**.,2009.

Schlewtiz, J. H. In "Niobium and Niobium Compounds", **Encyclopedia of Chemical Tecnology**, 1996.

Shirota, Y. J. Mater. **Chem.,** 2000.

Silva-Filho, L. C. et al. **Synthesis** , n.20, v. 37, p.3529 - 3539, 2007.

Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 7th ed., Harcourt College: Orlando, 1997.

Tanabe, K.; Okazaki, S. Appl. Catal. A: **Gen.,** 1995.

Wang, X.; Wang, Y.; Da-Ming, D.; Xu, J. J. Mol. Catal.**A.Chem.,** 2006.

Wenham, S. R; Green, M. A. **Res. Aplications,** 1996.

Wigley, D. E. In “Niobium and Tantalum: Organometallic Chemistry”, **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, 1996.

Ziolek, M., For a review on niobium compounds, see: Nowak, I.;.**Chem. Rev**., 1999.