

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT

LUCAS MICHELÃO MARTINS

ESTUDOS SOBRE A UTILIZAÇÃO DO PENTACLORETO DE NIÓBIO, COMO ÁCIDO
DE LEWIS, VISANDO A SÍNTESE DE DERIVADOS DE TETRA-ARIL-1,4-DI-
HIDROPIRROL[3,2-b]PIRROLES, COM POTENCIAL APLICAÇÃO COMO CORANTES
SENSIBILIZADORES EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS

Bauru

2018

LUCAS MICHELÃO MARTINS

ESTUDOS SOBRE A UTILIZAÇÃO DO PENTACLORETO DE NIÓBIO, COMO ÁCIDO DE LEWIS, VISANDO A SÍNTESE DE DERIVADOS DE TETRA-ARIL-1,4-DI-HIDROPIRROL[3,2-b]PIRROLES, COM POTENCIAL APLICAÇÃO COMO CORANTES SENSIBILIZADORES EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho.

Bauru

2018

Martins, Lucas Michelão.

Estudos sobre a utilização do pentacloro de nióbio, como ácido de Lewis, visando a síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles, com potencial aplicação como corantes sensibilizadores em dispositivos eletrônicos orgânicos / Lucas Michelão Martins, 2018

101 f. : il.

Orientador: Luiz Carlos da Silva Filho

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

1. Pentacloro de nóbio. 2. 1,4-d di-hidropirrol[3,2-b]pirroles. 3. Reações Multicomponentes. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

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

Aos 28 dias do mês de fevereiro do ano de 2018, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro do Departamento de Química da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / UNESP / Câmpus de Bauru, Prof. Dr. CRISTIANO RAMINELLI do(a) Campus Diadema / Universidade Federal de São Paulo, Prof. Dr. ADILSON BEATRIZ do(a) Instituto de Química / Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Prof. Dr. GILBERT BANNACH do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, Prof. Dr. DANIEL RINALDO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências do Câmpus de Bauru da UNESP, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de LUCAS MICHELÃO MARTINS, intitulada **Estudos sobre a utilização do pentacloreto de Nióbio, como ácido de Lewis, visando a síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles, com potencial aplicação como corantes sensibilizadores em dispositivos eletrônicos orgânicos..** Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.




Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO



Prof. Dr. CRISTIANO RAMINELLI



Prof. Dr. ADILSON BEATRIZ



Prof. Dr. GILBERT BANNACH



Prof. Dr. DANIEL RINALDO

Agradecimentos

Primeiramente agradeço ao meu orientador, o Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho, por toda a orientação e auxílio durante o período do doutorado.

Agradeço a Marisol, por ter me ajudado e incentivado durante esse período difícil que foram esses anos de doutorado.

Agradeço também aos colegas de laboratório, Bruna, Bruno, Gabriel, Giovanni, José Henrique, José Luiz, Luiza, Mayara, Paula, Paulo, Vitor e Willian, pela ajuda durante os trabalhos e durante os churrascos.

Aos meus pais, minha irmã, e aos amigos Dante, Enzo, Gama, Guipado, PL, LO, Nagao e Yuz pelo apoio dado durante a realização do trabalho.

Agradeço também a CAPES pela bolsa concedida.

Agradeço a FAPESP (processo 16/01599-1), CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro e a CBMM pelo NbCl_5 .

“A ciência, meu rapaz, é feita de erros, mas de erros benéficos, já que conduzem pouco a pouco à verdade.”

Júlio Verne, Viagem ao centro da terra

RESUMO

Nesse trabalho nós apresentamos uma metodologia para a síntese dos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles através de uma reação multicomponente entre derivados de benzaldeído, derivados de anilina e a butano-2,3-diona promovida pelo pentacloroeto de nióbio em condições brandas e com excelentes rendimentos, entre 59 e 98% e com baixos tempos reacionais, de 20 a 40 minutos. Uma comparação entre os resultados deste estudo e os encontrados na literatura para a síntese multicomponente de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles promovida por ácidos de Lewis também fez parte deste trabalho, e pudemos concluir que o pentacloroeto de nióbio é muito eficiente nessa síntese, já que permite um maior rendimento em menor tempo reacional que os outros ácidos. Também apresentamos a caracterização óptica dos produtos sintetizados, com espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e de fluorescência, onde observamos que os compostos sintetizados apresentaram valores comparáveis aos tieno[3,2-b]tiofenos e aos indolo[3,2-b]indoles, ambos sendo compostos que apresentam aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos.

Palavras-Chave: Pentacloroeto de nióbio; 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles; Reações multicomponentes.

ABSTRACT

In this work we report a method for the synthesis of tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo-[3,2-b]pyrroles derivatives through a multicomponent reaction between benzaldehyde derivatives, aniline derivatives and butane-2,3-dione promoted by niobium pentachloride, in mild conditions with excellent yields, between 59 and 98% and low reaction times, from 20 to 40 minutes. A comparison between our results and the ones found in the literature for the synthesis of tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo-[3,2-b]pyrroles derivatives using different Lewis acids was also in the scope of this work, and we could conclude that niobium pentachloride is very efficient for these synthesis, since it gives better yields in lower time. We also show the optical characterization of the synthesized products, with UV-vis and fluorescence spectroscopy, where we could observe that the synthesized compounds presented values comparable with thieno[3,2-b]thiophenes and indolo[3,2-b]indoles, both having applications in organic electronic devices.

Keywords: Niobium pentachloride; 1,4-dihydropyrrolo-[3,2-b]pyrroles; Multicomponent reactions.

LISTA DE ABREVIACOES

CERN	Organizao europeia para a pesquisa nuclear
DEPT	Intensificao de sinal sem distoro por transferncia de polarizao
EMAR	Espectrometria de massas de alta resolução
FTIV	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
FTO	xido de estanho dopado com flúor
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
ITA	Instituto tecnológico de aeronáutica
LHC	Grande colisor de hádrons
LUMO	orbital molecular desocupado de menor energia
MOF	<i>Metal organic framework</i>
OLED	Diodo emissor de luz orgânico
RMC	Reação multicomponente
RMN	Ressonância magnética nuclear
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura dimérica do Nb ₂ Cl ₁₀	18
Figura 2 – Modelo esquemático de reação multicomponente.....	23
Figura 3 – Modelo de substituição de um reagente em uma RMC.....	24
Figura 4 – Modelo de sequência de reações modulares.....	24
Figura 5 – Modelo da divergência baseada em condições.....	25
Figura 6 – Combinação de RMCs.....	25
Figura 7 – Estrutura do tieno[3,2-b]tiofeno, do tieno[3,2-b]pirrol e do pirrol[3,2-b]pirrol.....	26
Figura 8 – Estrutura do 2,5-bis-bifenil-4-il-tieno[3,2-b]tiofeno.....	27
Figura 9 – Estrutura do corante 19 e dos corantes fluorados derivados dele.....	27
Figura 10 – Estrutura <i>cap-linker-cap</i> e exemplos de grupos usados.....	28
Figura 11 – Representação dos cartuchos de detecção de halocarbonos.....	32
Figura 12 – Compostos ricos em elétrons preparados a partir dos tetra-aril-1,4-dihidropirrol[3,2-b]pirroles.....	33
Figura 13 – O processo de excitação por radiação eletromagnética.....	35
Figura 14 – Diagrama de Jablonski.....	37
Figura 15 – Sobreposição espectral para a transferência de energia por ressonância.....	39
Figura 16 – Correlação entre o rendimento e a interação entre os compostos 30(a-j) e 32	48
Figura 17 – Espectro de RMN de ¹ H do composto 33aa	53
Figura 18 – Espectro de RMN de ¹³ C do composto 33aa	54
Figura 19 – Espectro de RMN ¹³ C DEPT 135 do composto 33aa	55
Figura 20 – Espectro de massas de alta resolução do composto 33aa	56
Figura 21 – Espectro de infravermelho do composto 33aa	57
Figura 22 – Espectros de absorção dos compostos estudados.....	58
Figura 23 – Espectros de fluorescência dos compostos estudados.....	58
Figura 24 – Fluorescência do composto 33ha em solução de diclorometano à luz ambiente.....	61
Figura 25 – Absorção UV-Vis dos compostos 33ja , 33ka , 33he e 33hf	64
Figura 26 – Fluorescência dos dos compostos 33ja , 33ka , 33he e 33hf	64
Figura 27 – Representação da montagem da célula solar sensibilizada por corante.....	67

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Redução de nitro-compostos promovida pelo sistema NbCl ₅ /In.....	20
Esquema 2 – Produção de biodiesel a partir de microalgas na presença de NbCl ₅	20
Esquema 3 – Polimerização do β-pineno catalisada pelo NbCl ₅	21
Esquema 4 – Reação de ciclo-adição catalisada por NbCl ₅	21
Esquema 5 – Reação de Diels-Alder catalizada pelo NbCl ₅	22
Esquema 6 – Reação multicomponente catalisada pelo NbCl ₅	23
Esquema 7 – Método de síntese de 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles por termólise.....	29
Esquema 8 – Segundo método de síntese de 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.....	30
Esquema 9 – Terceiro método de síntese de 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.....	30
Esquema 10 – Reação multicomponente de síntese de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.....	31
Esquema 11 – Testes de otimização reacional.....	43
Esquema 12 – Reação multicomponente usando derivados de anilina e benzaldeído.....	45
Esquema 13 – Reação multicomponente mostrando os dois possíveis produtos que podem ser formados através dos mesmos reagentes.....	47
Esquema 14 – Mecanismo reacional da formação do intermediário enamina.....	50
Esquema 15 – Reação multicomponente de Mannich na presença de diferentes catalisadores.....	51
Esquema 16 – Mecanismo reacional da formação do produto.....	52
Esquema 17 – Reação para obtenção de derivado de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirrol com substituinte ácido carboxílico.....	62
Esquema 18 – Reação de clivagem dos grupos ésteres dos derivados 33ja e 33he	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de reservas naturais e produção mundial de nióbio.....	17
Tabela 2 – Resultados dos testes de otimização.....	44
Tabela 3 – Resultados dos testes com derivados de anilina e benzaldeído.....	46
Tabela 4 – Comparação dos resultados desse trabalho com outros encontrados na literatura.....	49
Tabela 5 – Dados ópticos dos compostos estudados.....	59
Tabela 6 – Resultados da reação de clivagem de éster dos derivados 33ja e 33he	63
Tabela 7 – Dados ópticos dos derivados ácidos e ésteres de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.....	65
Tabela 8 – Concentrações dos corantes adsorvidos em TiO ₂	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. O nióbio.....	16
1.1.1 Pentacloroeto de nióbio.....	18
1.2 Reações multicomponentes.....	23
1.3 Heteropentalenos.....	26
1.3.1 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.....	29
1.4 Dispositivos eletrônicos orgânicos.....	34
1.4.1 Absorção UV-Vis e fotoluminescência.....	35
2. OBJETIVOS.....	40
2.1 Objetivos.....	41
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
3.1 Síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles catalizada pelo pentacloroeto de nióbio.....	43
3.2 Síntese de derivados ácidos carboxílicos de de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.....	62
3.3 Células solares sensibilizadas por corante.....	66
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	68
4.1 Descrição dos equipamentos e técnicas utilizados.....	69
4.2 Procedimento geral para as reações multicomponentes, na presença de NbCl ₅ , para preparação de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.....	70
4.3 Procedimento geral para as reações de clivagem dos grupos ésteres dos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.....	71
4.4 Montagem das células solares sensibilizadas por corante.....	72
4.5 Dados espectrométricos dos compostos obtidos.....	73
5. CONCLUSÃO.....	79

5.1 Conclusão.....80

REFERÊNCIAS.....81

APÊNDICES.....88

1. INTRODUÇÃO

1.1 O nióbio

O nióbio (Nb), elemento de número atômico 41 e massa atômica 92,90638 u.m.a., é um metal de transição do grupo 5, junto com o tântalo, o vanádio e o níbio. Encontra-se no quinto período da tabela periódica, assim possuindo o subnível 4d semipreenchido na penúltima camada eletrônica (LEE, 1999).

Foi descoberto em 1801 por Charles Hatchett, um britânico, no mineral columbita, e assim foi batizado de Colúmbio. Em 1949 a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) oficializou o nome Nióbio, em homenagem à deusa grega Niobe, filha de Tântalo, elemento do mesmo grupo do nióbio (JÚNIOR, 2009).

Nas condições ambientes o nióbio encontra-se em estado sólido, já que possui ponto de fusão de 2750 K (2477 °C) e seu ponto de ebulição é de 5017 K (4744 °C). Na sua forma metálica o nióbio possui cor prateada e é moderadamente mole e dúctil. Apresenta densidade de 8,57 g/cm³, possui uma dureza de seis na escala de Mohs (onde um é a dureza do talco e dez é a do diamante), é um metal resistente a corrosão, devido a formação de óxido que passiva a sua superfície. O Nb pode apresentar estados de oxidação de (-I) a (+V), com predominância do estado (+V) (LEE, 1999).

O nióbio é um dos metais de menor concentração na crosta terrestre, com cerca de vinte e quatro partes por milhão, sendo o Brasil o detentor das maiores reservas e da maior parte da produção mundial do metal (Tabela 1) (JÚNIOR, 2009).

Tabela 1: Dados de reservas naturais e produção mundial de nióbio.

País	Reservas (t)	Produção em 2014 (t)	Porcentagem (%)
Brasil	10.827.843	88.771	93,67
Canadá	200.000	5.000	5,28
Outros países	-	1.000	1,05

Fonte: adaptado de Júnior (2015).

Os estados com maior produção são Minas Gerais (principalmente na cidade de Araxá) e em Goiás (na cidade de Catalão). A produção brasileira é suficiente para atender as demandas locais (usando 10% da produção de Minas Gerais) e ainda exportar a maior parte da produção para outros países, sendo os principais Holanda, China, Cingapura, Estados Unidos e Japão (JÚNIOR, 2015).

O nióbio é encontrado na natureza em minerais como o pirocloro $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$ e as columbitas $(\text{Fe/Mn})(\text{Nb/Ta})_2\text{O}_6$ e em mais de noventa tipos de rochas, e pode-se observar a presença de tântalo em praticamente todas, sendo que isso ocorre devido a uma alta afinidade entre os dois elementos, explicada pelo tamanho dos raios covalentes e iônicos desses dois elementos serem iguais, efeito causado pela contração lantanídica no tântalo (LEE, 1999).

O principal uso industrial do nióbio é para a indústria do aço, já que suas ligas possuem grande resistência mecânica e alta resistência à oxidação (aço inoxidável). Em segundo lugar fica a produção de superligas (ligas metálicas que suportam altas temperaturas), em especial a INCONEL 718, composta de 53% níquel, 18,6% cromo, 18,5% ferro e 5,3% nióbio, e utilizada em motores a jato e em usos militares (JÚNIOR, 2009).

Também temos o uso do nióbio em lâmpadas de alta intensidade para iluminação pública, em ligas com o tungstênio. O nióbio também é encontrado em implantes cirúrgicos e em componentes resistentes à ignição, em ligas com o titânio. Alguns materiais

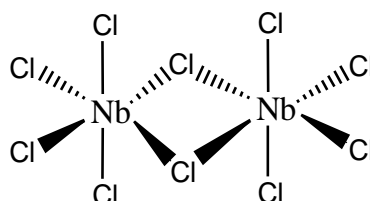
supercondutores possuem o nióbio em sua composição, incluindo o LHC, o super acelerador de partículas do CERN, que possui magnetos de liga nióbio-titânio (JÚNIOR, 2009).

Alguns compostos de nióbio são utilizados na área de síntese orgânica como catalisadores, em especial o pentóxido de nióbio e o pentacloroeto de nióbio (ARPINI et al., 2015).

1.1.1 Pentacloroeto de nióbio

O pentacloroeto de nióbio é um sólido que apresenta cor amarelo-limão, pode ser facilmente preparado pelo aquecimento do metal na presença de gás cloro e possui uma característica marcante, que é o fato de se hidrolisar em HCl e NbOCl₃ em contato com a umidade presente no ar. É solúvel em solventes orgânicos polares apróticos, como acetonitrila, (FAIRBROTHER, 1967) e em estado sólido é encontrado em forma dimérica (Figura 1).

Figura 1: Estrutura dimérica do Nb₂Cl₁₀.



Dentro da área de síntese orgânica o pentacloroeto de nióbio vem sendo amplamente estudado como ácido de Lewis em diversos tipos de reações, como por exemplo, reações de Diels-Alder, reações de ciclização e ciclo-adição, reações multicomponentes, reações de

polimerização, reações de transesterificação/esterificação, reduções de nitro-compostos à aminas, entre outras (ARPINI et al., 2015).

Quando tratamos de ácidos de Lewis é difícil fazer uma medida quantitativa da força do ácido, já que ela é dependente da força da base com que ele reage (CONSTANTINO, 2008).

Uma forma de avaliar a facilidade com que uma reação ácido-base de Lewis ocorrerá é utilizando a teoria de ácidos-bases duros e moles. Essa teoria classifica os ácidos e bases de Lewis de acordo com a seguinte definição (SMITH, 2013):

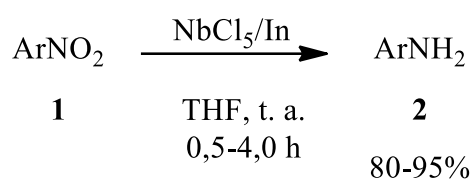
- Bases moles: os átomos doadores possuem baixa eletronegatividade e alta polarizabilidade, sendo facilmente oxidados. Os seus elétrons de valência não estão firmemente presos.
- Bases duras: os átomos doadores possuem alta eletronegatividade e baixa polarizabilidade, sendo difíceis de oxidar. Os seus elétrons de valência estão firmemente presos.
- Ácidos moles: os átomos aceptores são grandes, com baixa carga positiva e contendo um ou mais pares de elétrons não-compartilhados na camada de valência. Possuem alta polarizabilidade e baixa eletronegatividade.
- Ácidos duros: os átomos aceptores são pequenos, com alta carga positiva e não possuem pares de elétrons não-compartilhados na camada de valência. Possuem baixa polarizabilidade e alta eletronegatividade.

Considerando a classificação dos ácidos e bases em duros e moles, pode-se aplicar a seguinte regra: ácidos duros preferem reagir com bases duras e ácidos moles com bases moles (SMITH, 2013).

Um exemplo interessante do uso do NbCl_5 como ácido de Lewis é para a redução de nitro-compostos (**1**) em aminas (**2**), onde o pentacloroeto de nióbio é utilizado junto com o índio

(Esquema 1), os autores do trabalho demonstram que a combinação dos dois compostos é necessária para a reação de redução ocorrer, sugerindo que o índio reduz o NbCl_5 , liberando espécies de nióbio com menor estado de oxidação que complexam com o substrato devido a alta oxofilicidade dos compostos de nióbio (YOO et al., 2012).

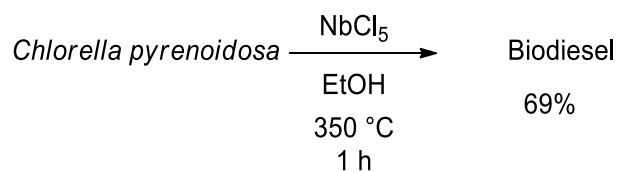
Esquema 1: Redução de nitro-compostos promovida pelo sistema NbCl_5/In .



Fonte: adaptado de Yoo et al. (2012)

Outro exemplo é a transesterificação/esterificação de microalgas para a produção de biodiesel (Esquema 2), onde o NbCl_5 obteve um resultado comparável com outros ácidos de Lewis, sendo que no teste com o pentacloreto de nióbio obteve-se 69% de rendimento, enquanto que outros ácidos promovem a mesma transformação com rendimentos que variam de 64 a 77% (JIN et al., 2014).

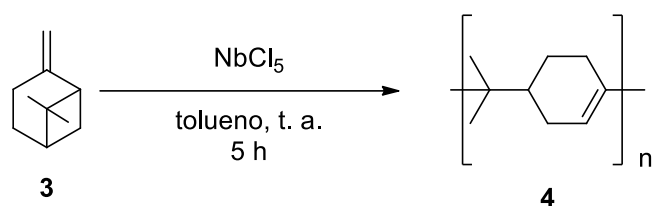
Esquema 2: Produção de biodiesel a partir de microalgas na presença de NbCl_5 .



Fonte: adaptado de Jin et al. (2014).

Podemos citar também o uso do NbCl_5 em reações de polimerização do β -pineno (**3**) (Esquema 3), onde os autores compararam o uso do pentacloroeto de nióbio com outros haletos de nióbio e de tântalo, e o NbCl_5 foi o composto que obteve um melhor resultado na síntese, 98% de conversão contra 0-92% dos outros catalisadores de Nb e Ta (HAYATIFAR et al., 2012).

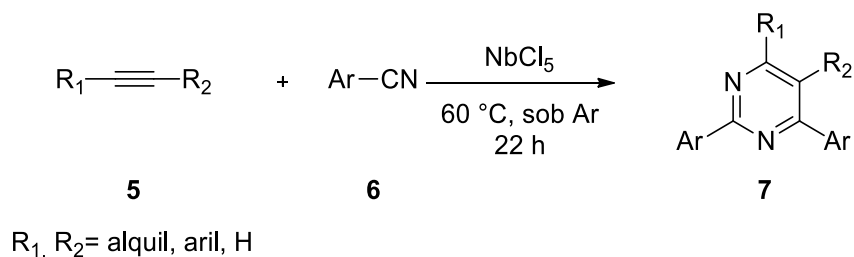
Esquema 3: Polimerização do β -pineno catalisada pelo NbCl_5 .



Fonte: adaptado de Hayatifar et al. (2012).

O pentacloroeto de nióbio também pode ser utilizado em reações de cicloadição, como no caso da síntese de derivados de pirimidina (**7**) (Esquema 4), realizada sem solvente e de acordo com os autores o primeiro exemplo de reações de cicloadição entre uma molécula de alcino (**5**) e duas de nitrila (**6**) apresentando uma excelente quimio e regioseletividade (SATO; YASUDA; OBORA, 2012).

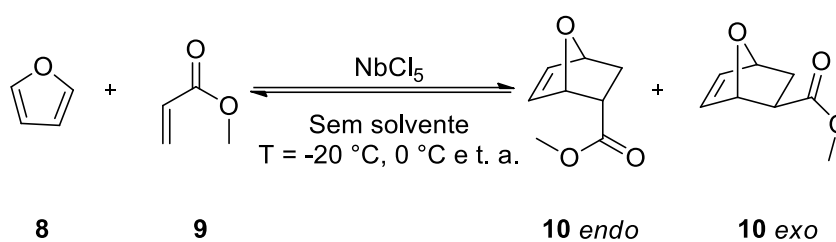
Esquema 4: Reação de ciclo-adição catalisada por NbCl_5 .



Fonte: adaptado de Satoh, Yasuda e Obora (2012).

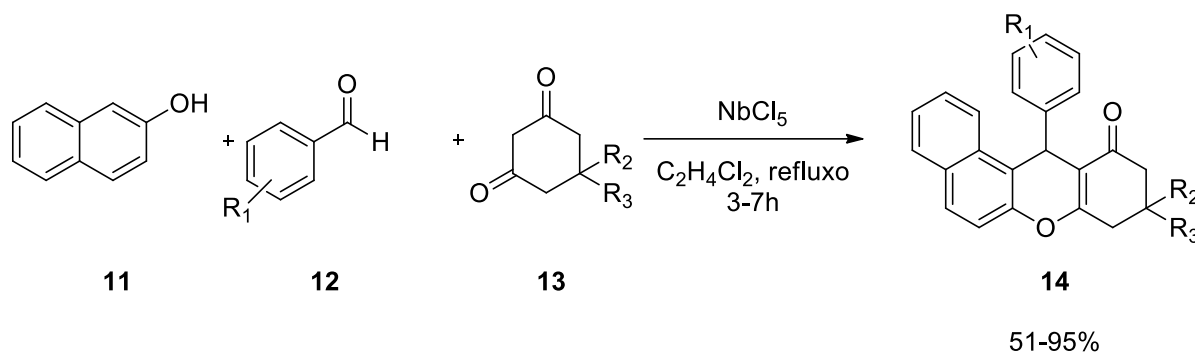
O NbCl_5 também é utilizado em reações de Diels-Alder, como na reação entre o furano (**8**) e o acrilato de metila (**9**) (Esquema 5), obtendo altos rendimentos (58-99%) e uma seletividade razoável para o aduto *endo* (57:43-58:42) (SANTOS et al., 2014).

Esquema 5: Reação de Diels-Alder catalizada pelo NbCl_5 .



Fonte: adaptado de SANTOS et al. (2014).

Outro importante uso do NbCl_5 é em reações multicomponentes, onde há vasta literatura (ANDRADE; ROCHA, 2006; LACERDA JUNIOR et al., 2012; ARPINI et al., 2015). Um exemplo recente interessante é a síntese de derivados de xantenos (**14**) (Esquema 6), onde o pentacloro de nióbio obteve excelentes rendimentos (51-95%), um resultado superior a outros ácidos de Lewis utilizados (25-86%), em reações de 3 a 7 horas (NASSERI; ALLAHRESANI; ESMAEILI, 2014).

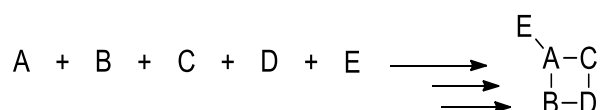
Esquema 6: Reação multicomponente catalisada pelo NbCl₅.

Fonte: adaptado de Nasseri, Allahresani e Esmaili (2014).

1.2 Reações multicomponentes

Comumente define-se reações multicomponentes (RMCs) como as reações que ocorrem entre três ou mais componentes em uma única etapa experimental e no mesmo frasco reacional, formando um produto que possua a maioria dos átomos e características estruturais dos reagentes (Figura 2). Devido a essa característica, as RMCs economizam tempo e energia (HEIJDEN; RUIJTER; ORRU, 2013).

Figura 2: Modelo esquemático de reação multicomponente.

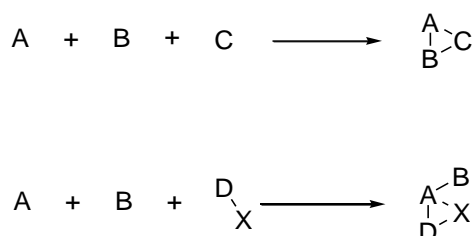


As reações multicomponentes costumam apresentar bons rendimentos e baixa complexidade procedimental, justamente devido à ausência de várias etapas de reação e de purificação. Essas características tornam as RMCs muito interessantes em termos de economia

de átomos, seletividade e aumento de complexidade estrutural, fatores importantes para uma síntese orgânica ideal (BROCKSOM et al., 2015).

Existem alguns modos para diversificar as RMCs, que ajudam a torná-las uma ferramenta poderosa e versátil na síntese orgânica. Uma forma simples é a substituição de um reagente (Figura 3), onde a substituição de um reagente em uma RMC por outro reagente que possa reagir nas mesmas condições leva à formação de um novo produto (HEIJDEN; RUIJTER; ORRU, 2013).

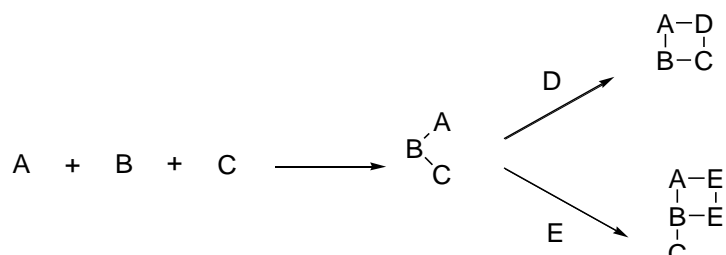
Figura 3: Modelo de substituição de um reagente em uma RMC.



Fonte: adaptado de Heijden; Ruijter; Orru (2013).

Outra forma é utilizando uma sequência de reações modulares (Figura 4), onde reagem-se três ou mais componentes que formam um intermediário reacional que pode resultar em diversos produtos, de acordo com a adição de um novo componente.

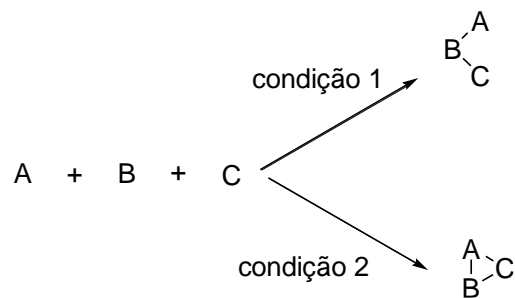
Figura 4: Modelo de sequência de reações modulares.



Fonte: adaptado de Heijden; Ruijter; Orru (2013).

Pode-se também obter uma variação utilizando uma divergência baseada em condições (Figura 5), onde a alteração de um parâmetro reacional, como solvente, catalisador, temperatura, atmosfera, entre outros; altera a formação do produto.

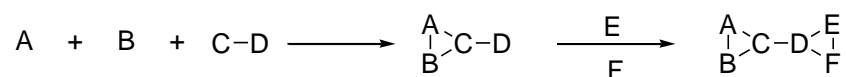
Figura 5: Modelo da divergência baseada em condições.



Fonte: adaptado de Heijden; Ruijter; Orru (2013).

Outro modo de variar uma RMC é a combinação de reações multicomponentes, que consiste em usar sequências de RMCs, algumas vezes sem nem mesmo realizar a purificação do produto obtido na etapa anterior (Figura 6). Para que seja possível realizar esse tipo de reação é necessário que existam grupos funcionais que estejam aptos a reagir novamente, no produto da etapa anterior.

Figura 6: Combinação de RMCs.

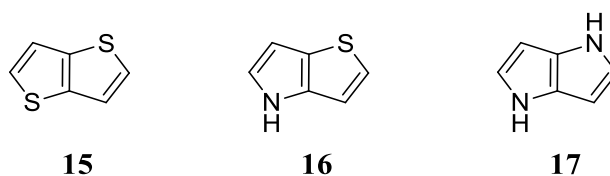


Fonte: adaptado de Heijden; Ruijter; Orru (2013).

1.3 Heteropentalenos

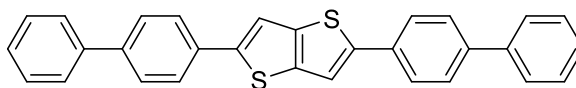
Os heteropentalenos são compostos bicíclicos contendo dois anéis de cinco membros fundidos, possuindo um heteroátomo em cada anel, nenhum deles na junção dos anéis (KRUTOSÍKOVÁ; GRACZA, 2008). Os que possuem 10 elétrons π conjugados no conjunto de anéis são aromáticos e essa é uma das razões pelas quais estes compostos vêm sendo estudados, pelo seu potencial uso em dispositivos eletrônicos orgânicos, como células solares, transistores e dispositivos eletrocromáticos (BISWAS; DAS; GANGULY, 2016; JIN et al., 2006; MCCULLOCH et al., 2009; RONCALI, 1992). Os heteropentalenos mais estudados nesse sentido são os tieno[3,2-b]tiofenos (**15**) e os tieno[3,2-b]pirroles (**16**) (Figura 7). Em contraste, os pirrol[3,2-b]pirroles (**17**) vem sendo estudados apenas recentemente.

Figura 7: Estrutura do tieno[3,2-b]tiofeno (**15**), do tieno[3,2-b]pirrol (**16**) e do pirrol[3,2-b]pirrol (**17**).



Um exemplo é a construção de fototransistores orgânicos utilizando o 2,5-bis-bifenil-4-il-tieno[3,2-b]tiofeno (**18**) (Figura 8), que apresentou alta fotosensibilidade, com potencial aplicação em detectores ou sensores UV (NOH et al., 2005).

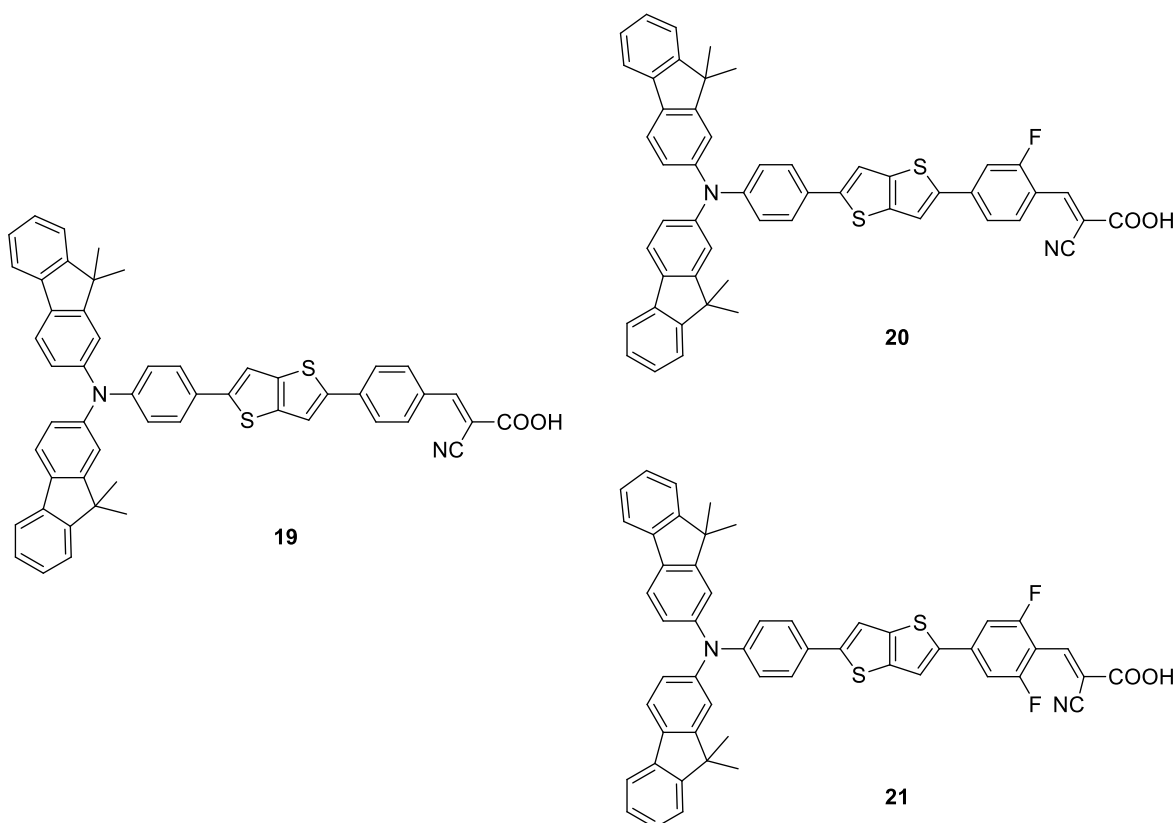
Figura 8: Estrutura do 2,5-bis-bifenil-4-il-tieno[3,2-b]tiofeno.



18

Na área de corantes sensibilizadores, um estudo compara o efeito da fluoração no grupo aceitador de um corante já conhecido (**19**), contendo o grupo tieno[3,2-b]tiofeno em sua estrutura (Figura 9), esta alteração promove um efeito de abaixamento na diferença de energia entre o HOMO e o LUMO da molécula, o que aumenta a resposta espectral de absorção e emissão dos corantes **20** e **21**, melhorando a eficiência de conversão energética da célula solar sensibilizada por corante, superando o efeito negativo observado de aumentar a recombinação de elétrons na molécula (LEE et al., 2015).

Figura 9: Estrutura do corante **19** e dos corantes fluorados derivados dele, **20** e **21**.



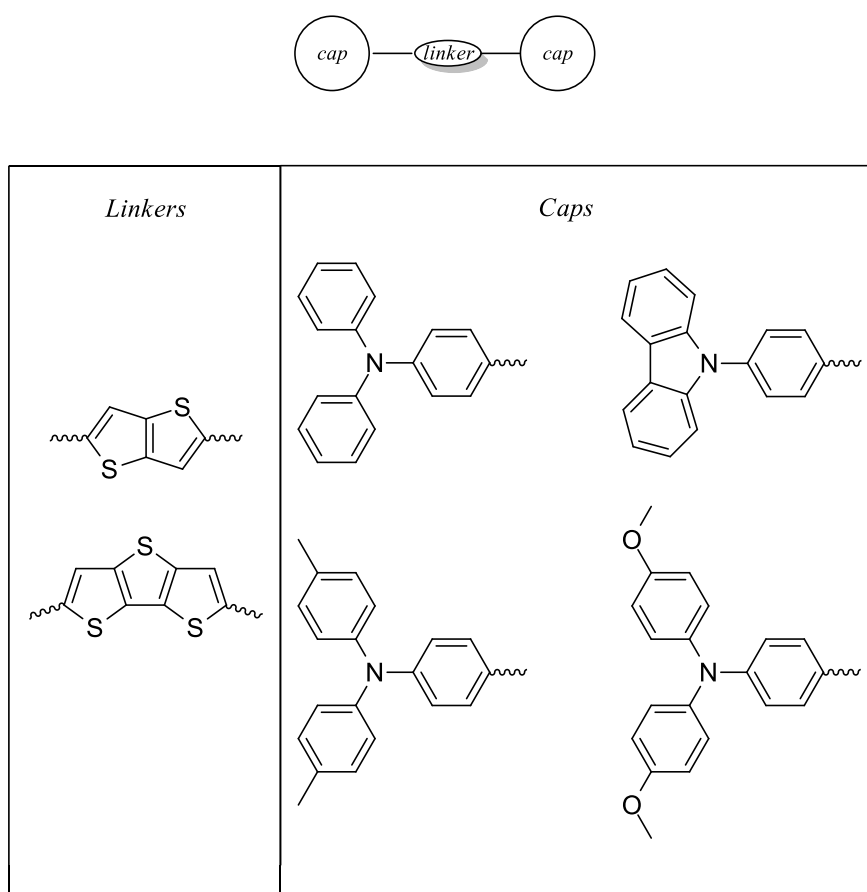
19

20

21

Os derivados de tieno[3,2-b]tiofeno também foram utilizados em OLEDs em estrutura *cap-linker-cap* (Figura 10), junto com diversos grupos conseguindo vários compostos com diferentes faixas de emissão, que permitem escolher de forma adequada o comprimento de onda de emissão (HOLZER et al., 2017).

Figura 10: Estrutura *cap-linker-cap* e exemplos de grupos usados.

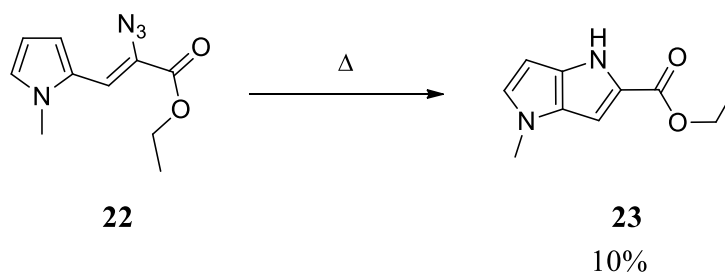


Recentemente os 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles (**17**) (Figura 7) vem ganhando atenção devido a sua similaridade com os tieno[3,2-b]pirroles, além de terem sido previstos como os doadores mais eficientes entre os sistemas com 10 elétrons π (TANAKA et al., 1987).

1.3.1 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles

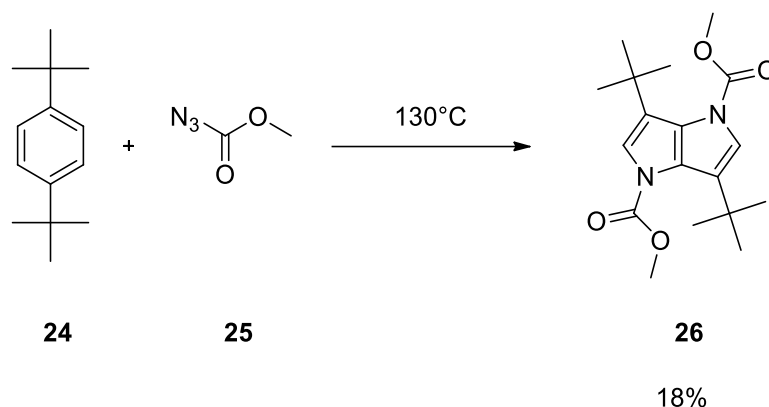
Os 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles foram sintetizados primeiro por Hemetsberger e Knittel em 1972, a partir da termólise do 2-azido-3-(1-metilpirrol-2-il)prop-2-enoato de etila (**22**) previamente preparado a partir do pirrol-2-carboxaldeído com o azidoacetato de etila, gerando o 4-metil-1H,4H-pirrol[3,2-b]pirrole-2-carboxilato de etila (**23**) com 10% de rendimento final (Esquema 7) (HEMETSBERGER; KNITTEL, 1972). Esse método para a síntese de 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles permaneceu sendo utilizado até recentemente, mesmo com outros métodos surgindo (LANDMAN et al., 2007; STOKES et al., 2007).

Esquema 7: Método de síntese de 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles por termólise.



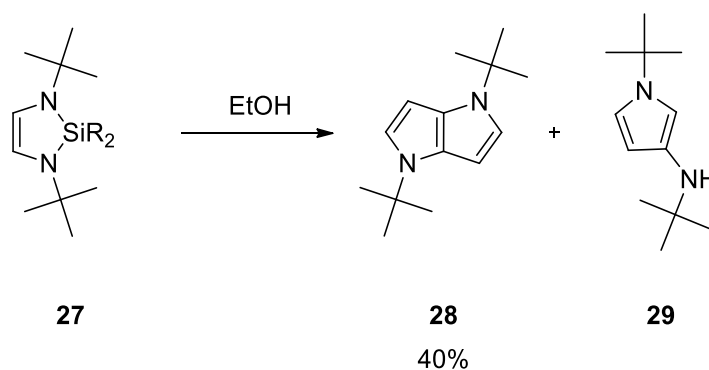
Em 1983 foi publicado um outro método para a preparação dos 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles (Esquema 8), usando o 1,4-di-*tert*-butil-benzeno (**24**) com azido(metoxi)metanona (**25**) sob aquecimento (KUMAGAI et al., 1983).

Esquema 8: Segundo método de síntese de 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.



Um terceiro método foi publicado em 1989, onde o 1,3-di-terc-butil-2,2-dimetil-1,3-diaza-2-silil-4-ciclopenteno (**27**), previamente preparado a partir do N,N'-di-terc-butil-diaza-dieno, reage com etanol adicionado lentamente na proporção de 1:4, formando um 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirrol (**28**) e um aminopirrol (**29**) (Esquema 9). Interessantemente quando o etanol é adicionado em grande quantidade apenas o aminopirrol (**29**) é formado (DIECK et al., 1989).

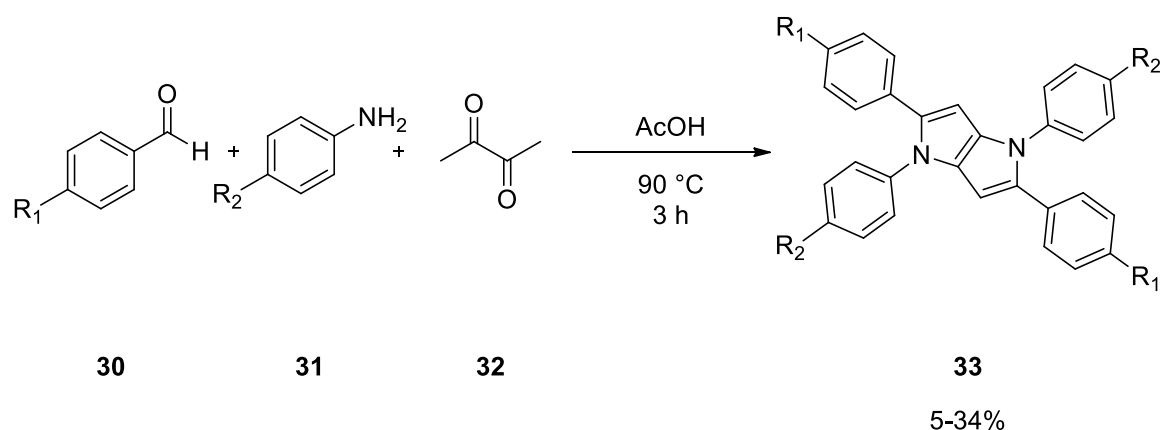
Esquema 9: Terceiro método de síntese de 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.



Um novo método de preparo dos 1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles surgiu em 2013, onde reagiu-se derivados de benzaldeído (**30**), com derivados de anilina (**31**) e a butano-2,3-diona

(**32**) em uma reação multicomponente em ácido acético e sob aquecimento gerando derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles (**33**) (Esquema 10). O mais interessante é que o objetivo da pesquisa era obter um derivado de 4,5-dimetil-imidazol, porém o mesmo foi obtido em quantidades muito pequenas (2%) em comparação com o derivado de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles (20%) (JANIGA et al., 2013).

Esquema 10: Reação multicomponente de síntese de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.



No ano seguinte o mesmo grupo publicou um trabalho em que adicionavam o ácido *p*-toluenossulfônico (TsOH) como catalisador no processo, o que permitiu um aumento do rendimento da síntese dos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles, sendo de 5-34% sem o TsOH e de 22-49% na presença de 10% em mol do TsOH (KRZESZEWSKI et al., 2014).

Devido a nova forma de sintetizar os derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles surgiram algumas pesquisas considerando suas potenciais aplicações. Um exemplo é o uso em cartuchos de detecção de halocarbonos, onde foi possível desenvolver cartuchos de papel descartáveis, contendo derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles, que

permitem a detecção de halocarbonos de forma rápida *in situ*, utilizando o flash de uma câmera como fonte de luz para as mudanças fotocromicas no cartucho (Figura 11) (WU et al., 2016).

Figura 11: Representação dos cartuchos de detecção de halocarbonos.

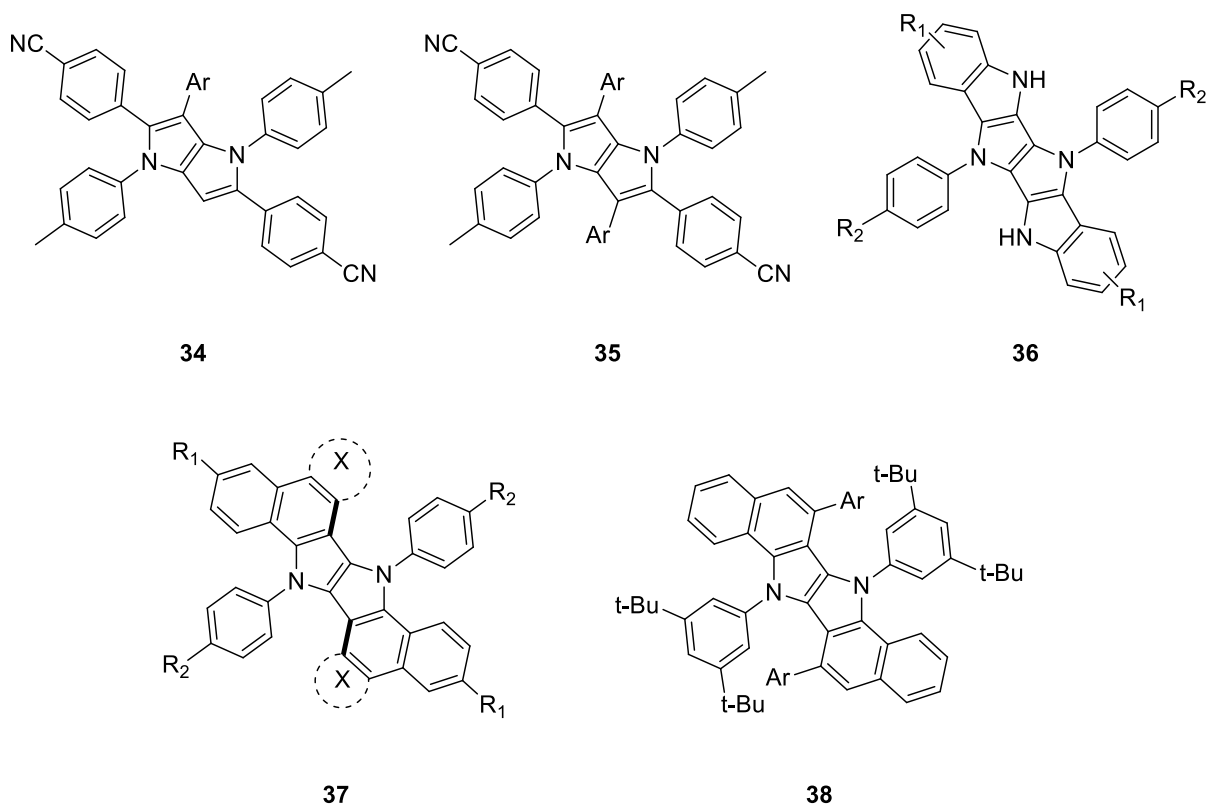


Fonte: adaptado de Wu et al. (2016).

Outro exemplo é o uso dos tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles como dispositivos moleculares de memória resistiva. Utilizando a bi-estabilidade elétrica de alguns derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles foi possível criar dispositivos que guardavam dados através da diferença entre os estados de alta e baixa resistência elétrica. O estudo concluiu que alguns compostos podem ser usados para memórias flash e outros para memórias WORM (*write once, read many times*) (BALASUBRAMANYAM et al., 2016).

Os derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles também podem ser usados para a síntese de outras estruturas ricas em elétrons (Figura 12), como penta-aril- e hexa-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles (respectivamente **34** e **35**), di-indolo[2,3-b:2',3'-f]pirrol[3,2-b]pirroles (**36**), bis(areno)-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles (**37**) e indolo[3,2-b]indoles com conjugação expandida (**38**) (JANIGA; KRZESZEWSKI; GRYKO, 2014; KRZESZEWSKI et al., 2014; KRZESZEWSKI; GRYKO, 2015; STĘŚYCKI et al., 2016).

Figura 12: Compostos ricos em elétrons π preparados a partir dos tetra-aryl-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.



Uma outra aplicação dos derivados de tetra-aryl-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles apresentada recentemente foi o uso em células solares de heterojunção, onde funcionam como materiais semicondutores doadores de elétrons, com boa estabilidade térmica e miscibilidade com o PC₇₁BM. Apesar disso as células apresentaram baixa mobilidade de buracos, com uma baixa eficiência de conversão de energia, entre 0,01 e 1,06% (DOMÍNGUEZ et al., 2017).

Essas aplicações dos derivados de tetra-aryl-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles demonstram o potencial que essas moléculas possuem em diversos dispositivos eletrônicos orgânicos.

1.4 Dispositivos eletrônicos orgânicos

O uso de compostos orgânicos em dispositivos eletrônicos é estudado desde a década de 60, porém apenas em 1987 o primeiro diodo emissor de luz orgânico (OLED) viável foi construído. Apesar de ainda muito abaixo dos LEDs inorgânicos existentes na época, sua construção permitiu o desenvolvimento de todo um novo campo de pesquisa. O uso de uma camada dupla, uma heterojunção de compostos orgânicos, com uma diamina aromática e um complexo quelato de ferro fluorescente foi o aspecto inovador, que permitiu a emissão de luz com tensões menores que 10 V, bem abaixo dos dispositivos com moléculas orgânicas únicas, na faixa de 30 a 100 V (TANG; VANSLYKE, 1987).

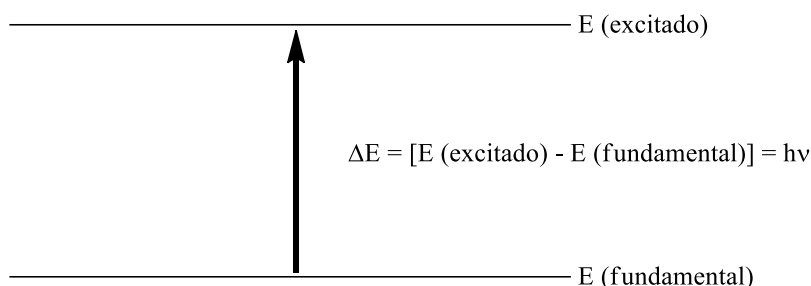
A mesma estrutura da heterojunção de compostos orgânicos apareceu primeiro em células solares orgânicas em 1986, em um estudo pioneiro do mesmo autor que obteve uma eficiência de conversão de energia de 1% (TANG, 1986), alta se comparada com as outras células solares orgânicas da época, porém bem abaixo das células inorgânicas de silício, com cerca de 20% na época (GREEN, 2009).

Essa estrutura de heterojunção forma um semicondutor orgânico, que permite o uso de compostos orgânicos em dispositivos eletrônicos como OLEDs e células solares. Os semicondutores orgânicos são responsáveis por gerar e transportar cargas nesses dispositivos, sendo moléculas caracterizadas por apresentarem sistemas com elétrons π e assim alta absorção na região do UV-Vis, muitas vezes apresentando fotoluminescência.

1.4.1 Absorção UV-Vis e fotoluminescência

Átomos e moléculas podem absorver energia luminosa em diversos comprimentos de onda, passando do seu estado fundamental para um estado excitado. Para que esse fenômeno ocorra, a radiação eletromagnética deve ser igual à diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental do composto absorvendo a energia. Essa energia é quantizada (Figura 13), e para as transições entre os níveis eletrônicos de energia os compostos absorvem na região do ultravioleta e/ou do visível. Dessa forma, a absorção UV-Vis está relacionada com a capacidade de um composto funcionar como um semicondutor (PAVIA et al., 2015).

Figura 13: O processo de excitação por radiação eletromagnética.



Fonte: adaptado de Pavia et al. (2015).

No caso dos compostos orgânicos, a transição mais provável é do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO). No caso dos compostos orgânicos com sistemas de elétrons π a transição HOMO-LUMO ocorre entre os orbitais π - π^* ou, quando o composto apresenta elétrons não-ligantes, a transição é n - π^* , já que os orbitais n possuem energia mais alta que os orbitais π (PAVIA et al., 2015).

Existem regras de seleção, que indicam quais são as transições permitidas e proibidas. Transições que envolvem mudança do número quântico de spin ou que alteram propriedades simétricas das moléculas e seus estados eletrônicos são proibidas. Apesar disso, algumas transições formalmente proibidas ocorrem, porém em menor intensidade. Um exemplo é a transição $n-\pi^*$ (PAVIA et al., 2015).

Considerando que a absorção UV-Vis é um processo quantizado, seria esperado que os espectros de absorção apresentassem linhas, porém para moléculas o que se observa é uma banda, já que moléculas possuem diversos modos de vibração e rotação (PAVIA et al., 2015).

A intensidade da absorção UV-Vis está diretamente relacionada com a quantidade de moléculas capazes de absorver luz e com a eficiência dessa absorção, assim formulou-se uma expressão empírica, a Lei de Beer-Lambert:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon cl$$

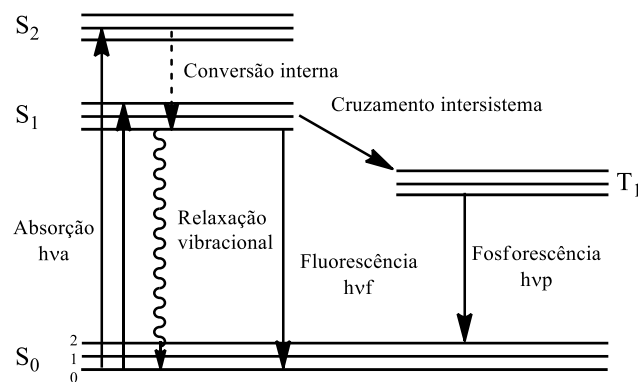
Onde A é a absorbância, I_0 é a intensidade de luz incidida na amostra, I é a intensidade de luz que sai da amostra, ϵ é o coeficiente de absorvidade molar, c é a concentração molar do composto e l é o caminho óptico percorrido pela luz (PAVIA et al., 2015).

A absorvidade molar depende da probabilidade de uma transição eletrônica ocorrer e do sistema eletrônico das moléculas, sendo uma propriedade de cada composto. Considera-se que ϵ maiores que 10^4 são absorções de alta intensidade. As transições proibidas tem absorvidade entre 0 e 1000 (PAVIA et al., 2015).

Após um elétron ser excitado pela absorção de energia eletromagnética, o mesmo tende a voltar para o seu estado fundamental. Existem diversas formas pelas quais o elétron pode liberar a energia absorvida e retornar (Figura 14). Pode-se classificar essas formas em radiativas e não radiativas, uma das formas não radiativas é a relaxação vibracional, que é a dissipação de

energia de uma molécula para os seus arredores. Outra forma não radiativa é a conversão interna, que é uma transição entre dois estados eletrônicos de mesmo spin. Pode ocorrer também o cruzamento intersistema, onde ocorre a transição não radiativa do estado singlete para o estado triplete de spin. As formas radiativas são a fluorescência, que é a emissão radiativa de fótons referente à relaxação $S_1 \rightarrow S_0$ e a fosforescência, que é a transição radiativa $T_1 \rightarrow S_0$, que geralmente ocorre em baixa intensidade, já que é uma transição proibida por alterar a multiplicidade de spin (LAKOWICZ, 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Figura 14: Diagrama de Jablonski.



Fonte: adaptado de Lakowicz (2006).

A energia de emissão de um composto é menor que a da absorção, já que os elétrons excitados perdem energia de forma não radiativa antes de emitir um fóton, normalmente por relaxação vibracional ou conversão interna até chegar ao nível vibracional mais baixo do estado excitado singlete S₁. Também pode ocorrer uma perda após a emissão, já que muitos compostos fluorescentes têm seus elétrons voltando a estados vibracionais mais elevados do nível S₀, relaxando vibracionalmente para o estado mais baixo. A diferença entre o comprimento de onda de absorção e o comprimento de onda de emissão de um composto representa essa perda de energia, e é chamado de deslocamento de Stokes (LAKOWICZ, 2006).

Devido a perda de energia até o nível mais baixo do estado S_1 , um espectro de emissão de um composto fluorescente geralmente vai ter sempre a mesma forma e no mesmo comprimento de onda, independente do comprimento de onda de excitação, sendo essa propriedade conhecida como regra de Kasha. Existem exceções a essa regra, como compostos que emitem do estado S_2 ou que podem sofrer mudanças estruturais dependendo do solvente ou ionização (LAKOWICZ, 2006).

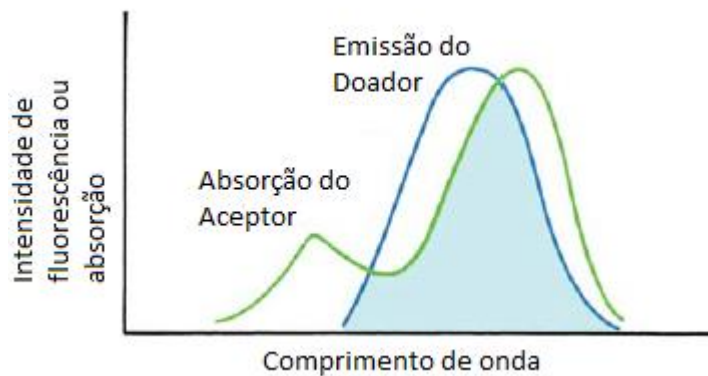
Sabendo que existem formas não radiativas de perder a energia da absorção, uma característica importante de cada composto fluorescente é o rendimento quântico de fluorescência (ϕ), que é o número de fótons emitidos em relação ao número de fótons absorvidos. O rendimento quântico está relacionado com a intensidade da emissão, sendo que os compostos que possuem o rendimento próximo de uma unidade apresentam emissões mais brilhantes (LAKOWICZ, 2006).

A intensidade de fluorescência pode ser diminuída por alguns processos, como colisões entre moléculas excitadas e outras moléculas em solução, ou a formação de complexos entre moléculas fluorescentes em estado fundamental com outras moléculas em solução. Esse processo é chamado de *quenching* de fluorescência (LAKOWICZ, 2006).

Pode-se classificar os processos de *quenching* em basicamente dois tipos, os *quenchings* dinâmicos e os *quenchings* estáticos. O primeiro tipo envolve a colisão do composto fluorescente excitado com moléculas capazes de suprimir a fluorescência, alguns exemplos são o oxigênio molecular, o tricloroetanol e o bromobenzeno. O *quenching* estático normalmente envolve a formação de complexos não fluorescentes entre o composto fluorescente em estado fundamental e outra molécula, devido a essa natureza, os *quenchers* estáticos são mais específicos que os dinâmicos, já que precisam de interação química (LAKOWICZ, 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Outro tipo de interação entre um composto fluorescente excitado e outra molécula em solução é a transferência de energia por ressonância, processo que ocorre quando o espectro de emissão do composto doador se sobrepõe ao espectro de absorção do composto aceptor (Figura 15). Para que ocorra o fenômeno não é necessário que o aceptor seja fluorescente, e o processo não envolve emissão de luz pelo doador, o que ocorre é uma interação dipolo-dipolo entre os dois compostos, e sua magnitude depende, além da extensão da sobreposição espectral, da distância entre o doador e o aceptor (LAKOWICZ, 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Figura 15: Sobreposição espectral para a transferência de energia por ressonância.



Fonte: adaptado de Lakowicz (2006).

A transferência de energia por ressonância é uma característica importante para os compostos orgânicos aplicados em dispositivos eletrônicos como OLEDs e células solares, já que muitos deles utilizam a estrutura de heterojunção com um composto doador e outro aceptor para gerar e transportar cargas (LAQUAI et al., 2009).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a eficiência do pentacloro de nióbio como catalisador da reação multicomponente entre derivados de anilina, benzaldeído e butano-2,3-diona, na proporção de 2:2:1, para a síntese de diferentes derivados de tetra-aryl-1,4-dihidropirrol[3,2-b]pirroles, verificando os efeitos dos grupos substituintes no rendimento e no tempo reacional. Também se pretendeu comparar o rendimento e os tempos reacionais com outros catalisadores encontrados na literatura.

Outro objetivo foi a caracterização fotofísica e fotoquímica dos compostos sintetizados, verificando os efeitos dos grupos substituintes no espectro de absorção na região do UV-Vis e avaliando sua possibilidade de aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos através dos resultados dos espectros de UV-Vis e de fluorescência.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Síntese de derivados de tetra-aryl-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles catalisada pelo pentacloroeto de nióbio.

Inicialmente realizamos um estudo de ajuste de condições experimentais da reação de síntese de derivados de tetra-aryl-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles utilizando 2,0 mmols de tolualdeído (**30a**), 2,0 mmols de toluidina (**31a**) e 1,0 mmol de butano-2,3-diona (**32**) como reagentes, em diferentes solventes e variando a proporção de pentacloroeto de nióbio, em temperatura ambiente (Esquema 11 e Tabela 2).

Esquema 11: Testes de ajuste de condições experimentais.

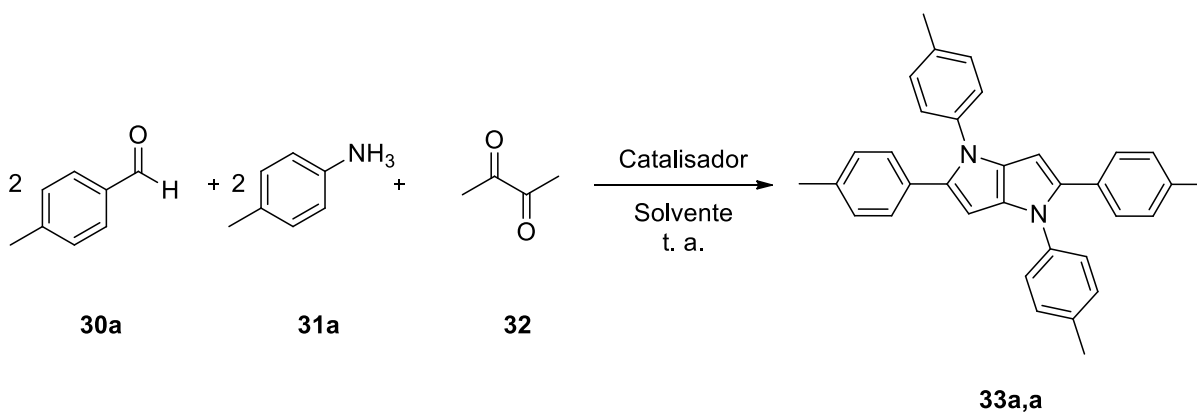


Tabela 2: Resultados dos testes de ajuste de condições experimentais.

Teste	Solvente	Quantidade de NbCl₅ (mmol)	Rendimento (%)	Tempo Reacional (min)
1	Ácido acético	0,250	-	120
2	Diclorometano	0,250	50	50
3	Acetonitrila	0,250	82	20
4	Acetonitrila	0,125	70	40
5	Acetonitrila	0,500	82	10
6	Acetonitrila	1,000	65	10

Observando os resultados dos testes de ajuste de condições experimentais, temos as melhores condições reacionais obtidas utilizando acetonitrila como solvente e 0,250 mmols de pentacloroeto de nióbio como catalisador da reação (teste 3). Foi possível observar que na presença de ácido acético (teste 1) não há formação de produto, já que o NbCl₅ reage com o ácido logo que entra em contato. Outro resultado digno de nota é o teste com diclorometano (teste 2) que apresentou um rendimento menor que os testes em acetonitrila, provavelmente devido a alta solubilidade do produto em diclorometano. Como a solubilidade do mesmo é baixa em acetonitrila, há um deslocamento de equilíbrio químico que favorece a formação do produto neste solvente, diferentemente do teste com diclorometano.

Em relação a variação do catalisador, observou-se que o aumento da quantidade de NbCl₅ acima de 0,250 mmols (testes 5 e 6) não aumentou o rendimento da reação, chegando a diminuir o mesmo quando havia um grande excesso do catalisador (teste 6).

Dando sequência ao trabalho, realizamos um estudo de síntese com diversos grupos funcionais na posição *para* tanto dos derivados de benzaldeído (**30a-j**) quanto de anilina (**31a-g**) (Esquema 12 e Tabela 3).

Esquema 12: Reação multicomponente usando derivados de anilina e benzaldeído.

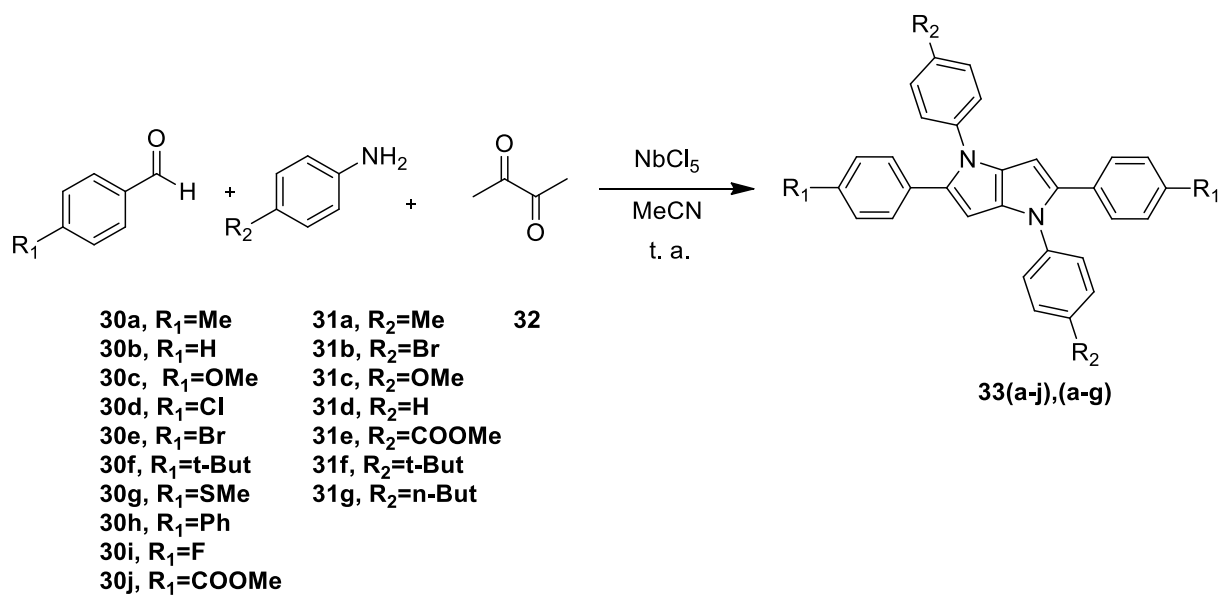
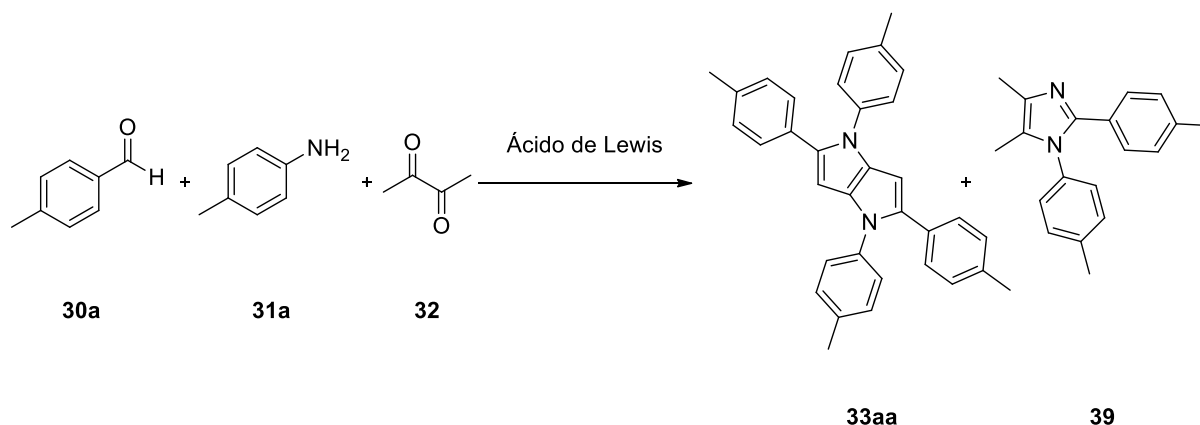


Tabela 3: Resultados das reações com derivados de anilina e benzaldeído.

Produto	Derivado de benzaldeído	Derivado de anilina	Rendimento (%)	Tempo reacional (min)
33aa	30a	31a	82	20
33ba	30b	31a	85	20
33ca	30c	31a	98	20
33da	30d	31a	95	40
33ea	30e	31a	92	30
33fa	30f	31a	73	20
33ga	30g	31a	98	40
33ha	30h	31a	83	40
33ia	30i	31a	96	40
33ja	30j	31a	86	40
33ab	30a	31b	80	40
33ac	30a	31c	77	40
33ad	30a	31d	68	20
33ae	30a	31e	93	40
33af	30a	31f	72	40
33ag	30a	31g	61	30
33ic	30i	31c	59	40
33je	30j	31e	96	40
33he	30h	31e	63	30

Analisando os dados dos testes com diversos derivados, podemos observar que os substituintes em posição *para* dos derivados de benzaldeído e de anilina não apresentam efeito muito significativo no rendimento ou no tempo reacional. As diferenças de rendimento podem ser explicadas pela competição entre a reação desejada e a reação que ocorre paralelamente para a formação de derivados de 4,5-dimetil-imidazol (**39**) (Esquema 13) (JANIGA et al., 2013).

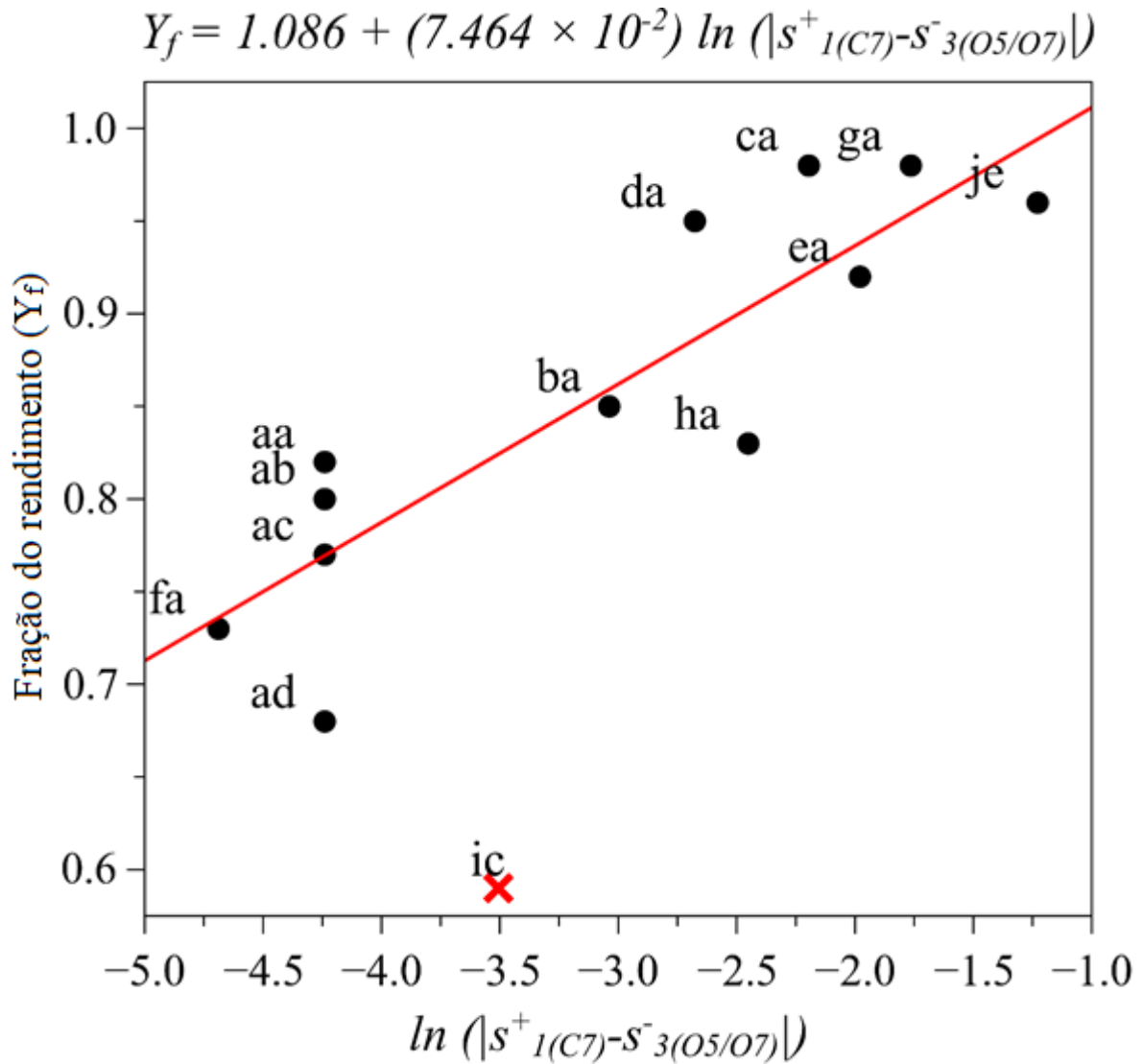
Esquema 13: Reação multicomponente mostrando os dois possíveis produtos que podem ser formados através dos mesmos reagentes.



Fonte: adaptado de Janiga et al. (2013).

Um estudo teórico corrobora essa hipótese (Figura 16), indicando que a probabilidade de interação entre os derivados de aldeído (**30a-j**) com a butano-2,3-diona (**32**) compete com a interação entre esses derivados com os derivados de anilina (**31a-g**) (MARTINS et al., 2018).

Figura 16: Correlação entre o rendimento e a interação entre os compostos **30(a-j)** e **32**.



Fonte: Martins et al. (2018).

Comparamos os resultados obtidos em nossos estudos com resultados encontrados na literatura, visando mostrar a eficiência do pentacloro de nióbio como catalisador na síntese dos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles (Tabela 4) (JANIGA et al., 2013; KRZESZEWSKI et al., 2014).

Tabela 4: Comparação dos resultados desse trabalho com outros encontrados na literatura.

Produto	Ácido de Lewis	Proporção do catalisador (%)	Tempo (min)	Rendimento (%)
33aa	NbCl₅	12,5*	20	82
33aa	AcOH	solvente	210	34
33aa	TsOH	10	210	34
33ba	NbCl₅	12,5*	20	85
33ba	AcOH	solvente	210	33
33ba	TsOH	10	210	34
33ca	NbCl₅	12,5*	20	98
33ca	AcOH	solvente	210	15
33ab	NbCl₅	12,5*	40	80
33ab	AcOH	solvente	210	15
33ab	TsOH	10	210	22
33ac	NbCl₅	12,5*	40	77
33ac	AcOH	solvente	210	-
33ic	NbCl₅	12,5*	40	59
33ic	AcOH	solvente	210	7

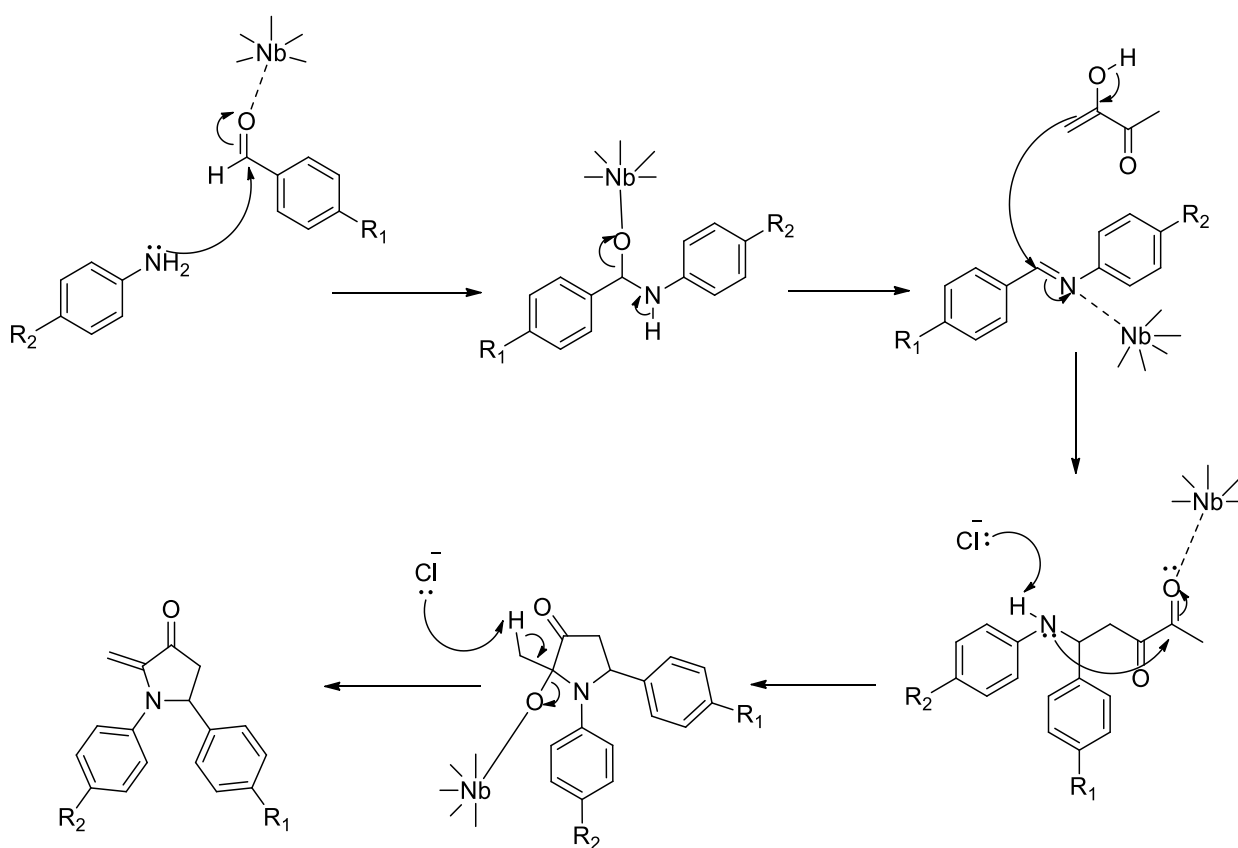
*Em cada teste reacional foram utilizados 0,250 mmols do NbCl₅, correspondendo a 12,5 mol % em relação a quantidade de derivado de anilina utilizado.

Os resultados da comparação mostram que o pentacloro de nióbio consegue ser muito mais eficiente que as metodologias utilizando outros ácidos de Lewis como catalisadores, tanto em termos de rendimento quanto de tempo reacional. Um destaque é o composto **33ac**, que é formado na reação com o pentacloro de nióbio, porém, o mesmo não é observado quando se utiliza o ácido acético. Acreditamos que isso se deva à grande oxofilicidade do pentacloro de

nióbio, podendo se ligar ao oxigênio do grupo metoxila proveniente da anisidina, ajudando a estabilizar o produto formado, o que não ocorre na presença do ácido acético, onde os autores descrevem ter observado a decomposição do produto (JANIGA et al., 2013).

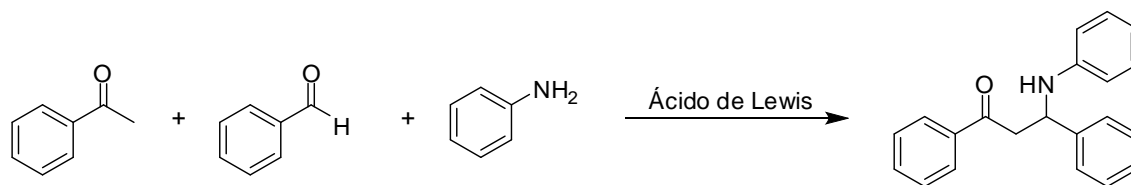
Mecanicamente, de acordo com o relatado na literatura (JANIGA et al., 2013) e o observado em nossos estudos, a reação se inicia com a formação de base de Schiff, *in situ*, entre o derivado de anilina e o derivado de benzaldeído. Em seguida, a butano-2,3-diona ataca, em sua forma enolizada, a base de Schiff recém-formada através de uma RMC de Mannich. Na sequência ocorre uma reação de ciclização intramolecular formando uma enamina como intermediário reacional (Esquema 14).

Esquema 14: Mecanismo reacional de formação do intermediário enamina.



Na literatura Wang e colaboradores (2007), descrevem que apenas o NbCl_5 , dentre diversos ácidos de Lewis utilizados, é capaz de favorecer a ocorrência da RMC de Mannich entre derivados de benzaldeído, anilina e acetofenona (Esquema 15), demonstrando o seu alto poder catalítico, realizando a reação em um curto tempo reacional com um alto rendimento, visto que, a mesma reação não se processa na presença de AlCl_3 , um catalisador reconhecidamente forte e de dureza similar a do NbCl_5 .

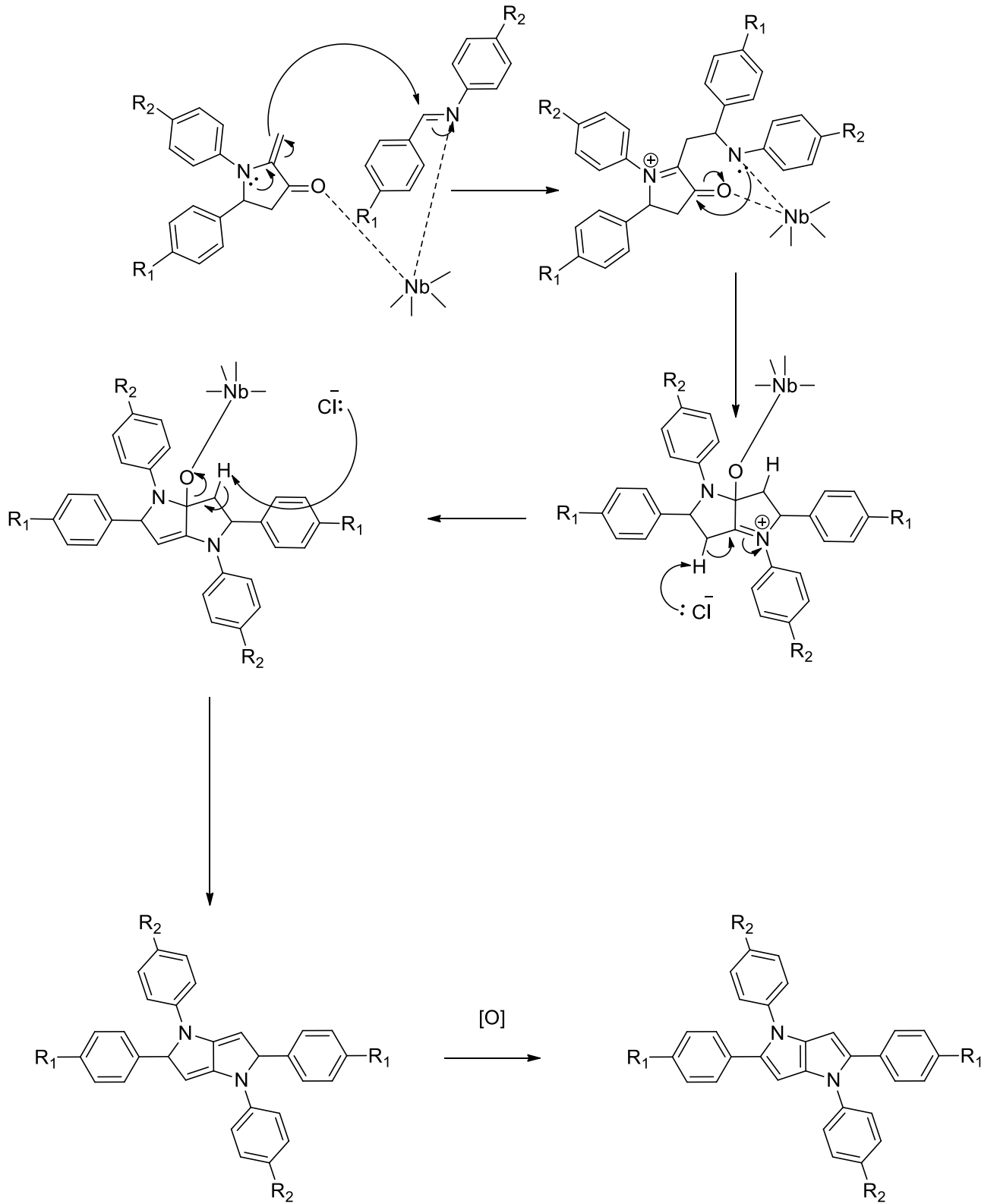
Esquema 15: Reação multicomponente de Mannich na presença de diferentes catalisadores.



	Tempo (h)	Rendimento (%)
Sem Catalisador	48	0
AlCl_3	24	0
FeCl_3	24	0
InCl_3	24	0
NbCl_5	12	95

Dando sequência ao mecanismo, a enamina formada anteriormente reage com outra base de Schiff, que dá início a outro processo de ciclização e por fim a aromatização do intermediário reacional, através da reação de oxidação promovida pelo gás oxigênio proveniente do ar (Esquema 16).

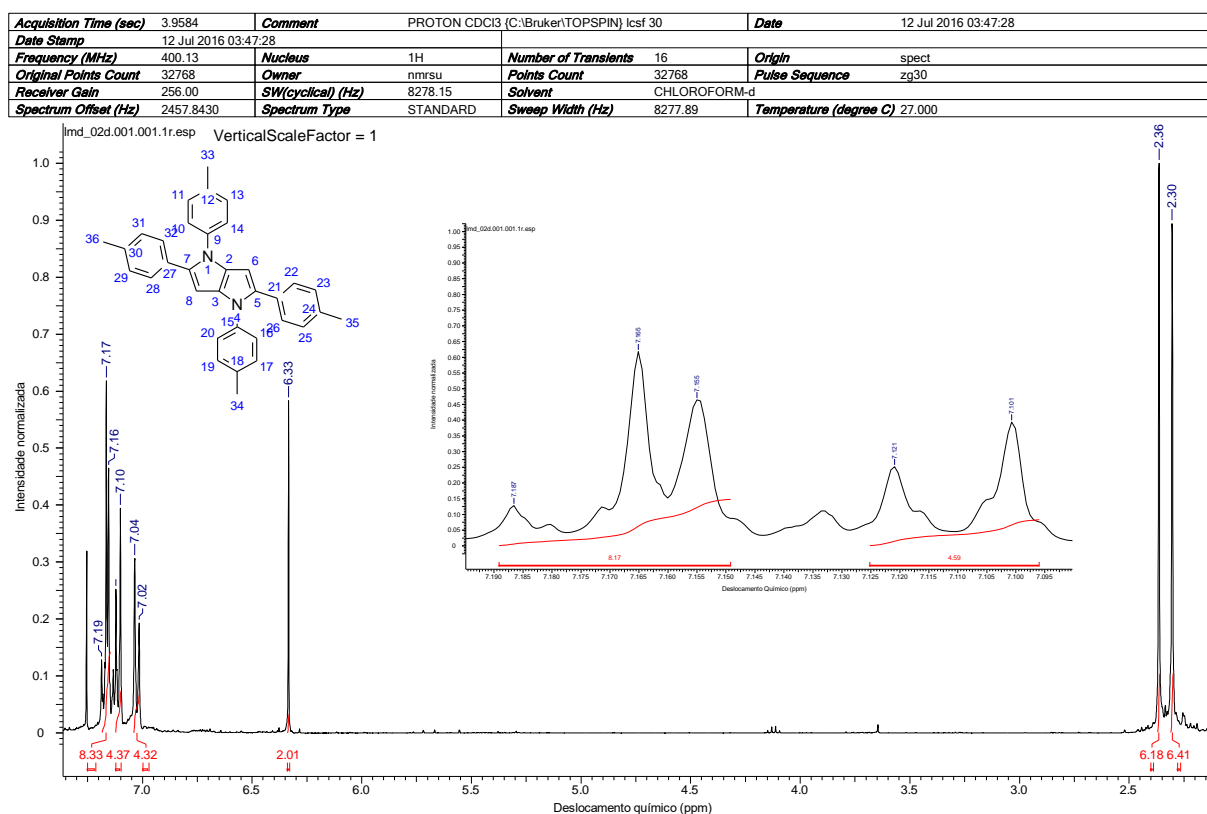
Esquema 16: Mecanismo reacional da formação do produto.



Os derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles foram caracterizados por métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN ^1H e ^{13}C , IV e EMAR) e devido a grande similaridade entre os compostos iremos apresentar no corpo do trabalho apenas os espectros referentes ao composto **33aa**.

O espectro de RMN ^1H do composto **33aa** foi realizado em CDCl_3 , na frequência de 400 MHz, utilizando tetrametilsilano como referência (Figura 17).

Figura 17: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **33aa**.

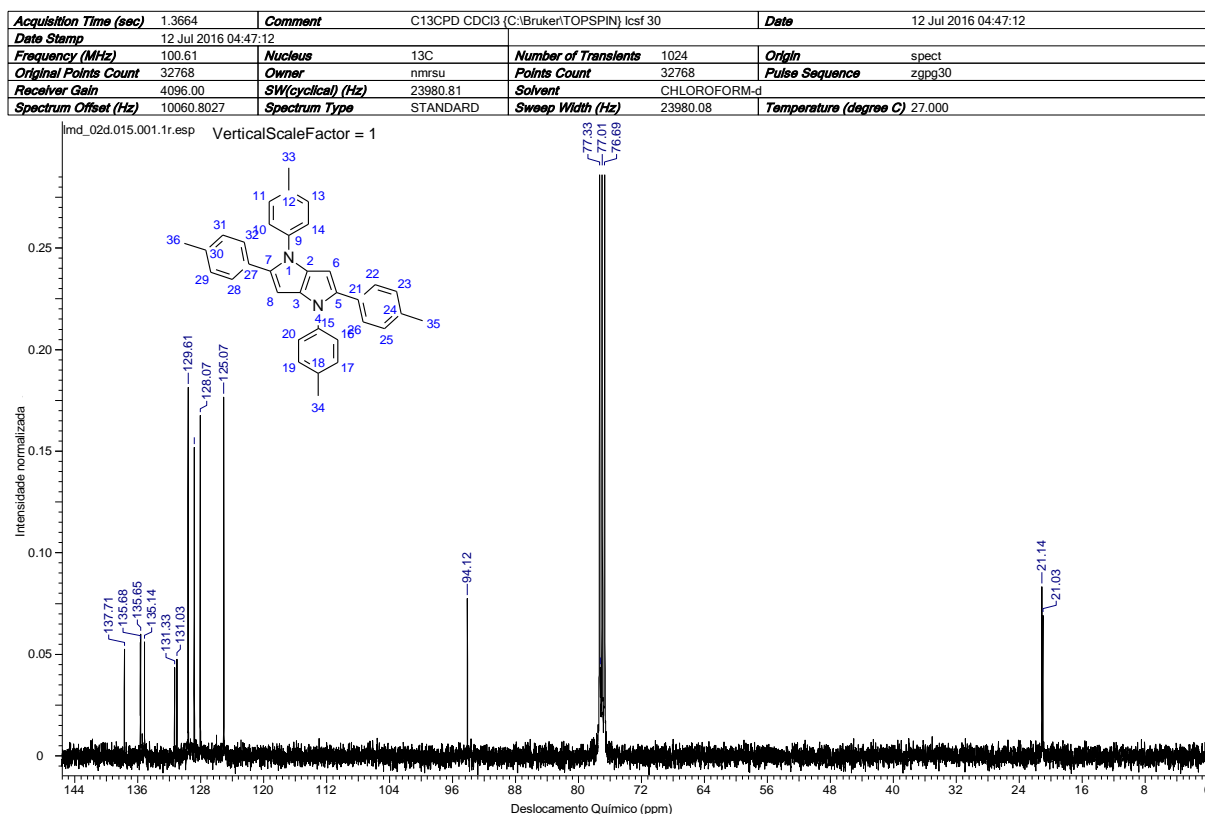


Observando o espectro de RMN de hidrogênio do composto **33aa**, podemos notar um multipletto na faixa de 7,19 a 7,16 ppm, que integra para oito hidrogênios. Em 7,11 ppm temos um dubleto, que integra para quatro hidrogênios e possui uma constante de acoplamento de 8,1 Hz. Em sequência temos um sinal em 7,03 ppm, outro dubleto que representa quatro

hidrogênios e possui uma constante de 8,3 Hz. Vemos ainda um sinal singlete em 6,33 ppm, que integra para dois hidrogênios e se refere aos hidrogênios ligados ao carbono 6 e 8 da molécula.

Saindo da região dos aromáticos, temos um singlete em 2,36 ppm, que integra para seis hidrogênios e um singlete em 2,30 ppm que também integra para seis hidrogênios, que são referentes aos hidrogênios metílicos dos carbonos 33 a 36 da molécula.

Figura 18: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **33aa**.

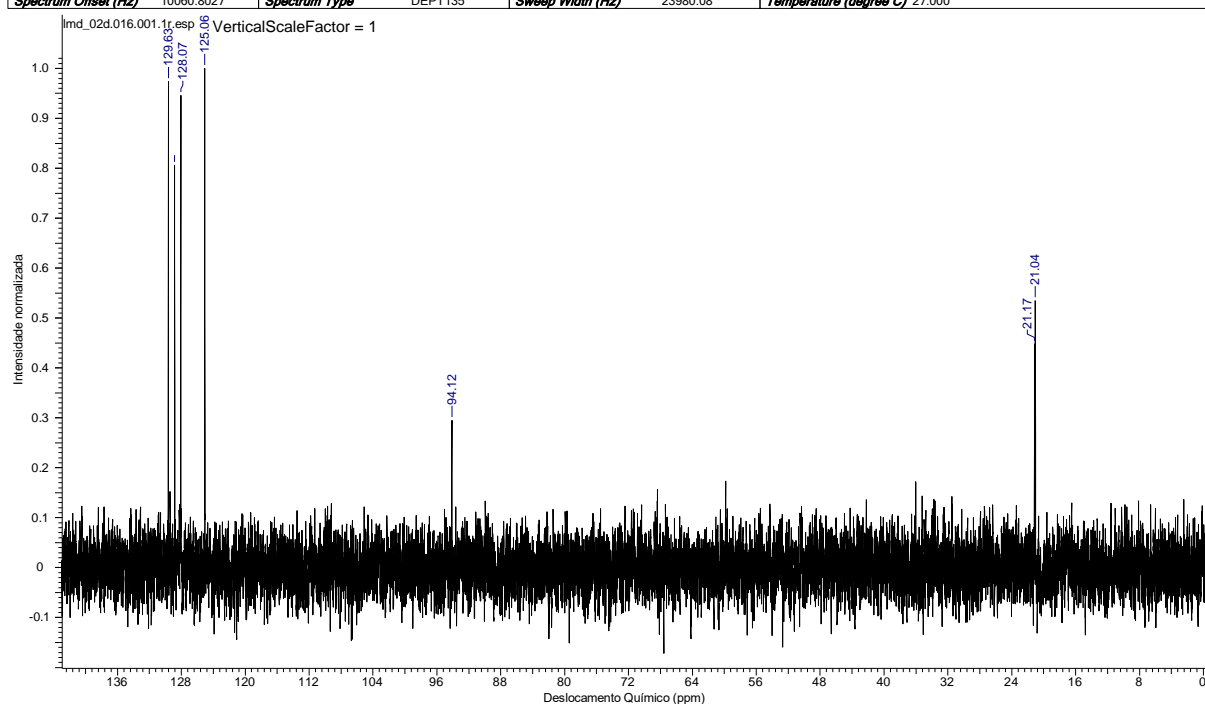


Analisando o espectro de RMN de carbono-13 do composto **33aa** (Figura 18) observa-se sinais em 137,7; 135,7; 135,6; 135,1; 131,3 e 131,0 ppm que, ao compararmos com o espectro de RMN ^{13}C DEPT 135 (Figura 19), podemos concluir que são dos carbonos não-hidrogenados (quaternários). Os sinais em 129,6; 128,8; 128,1 e 125,1 ppm são referentes aos

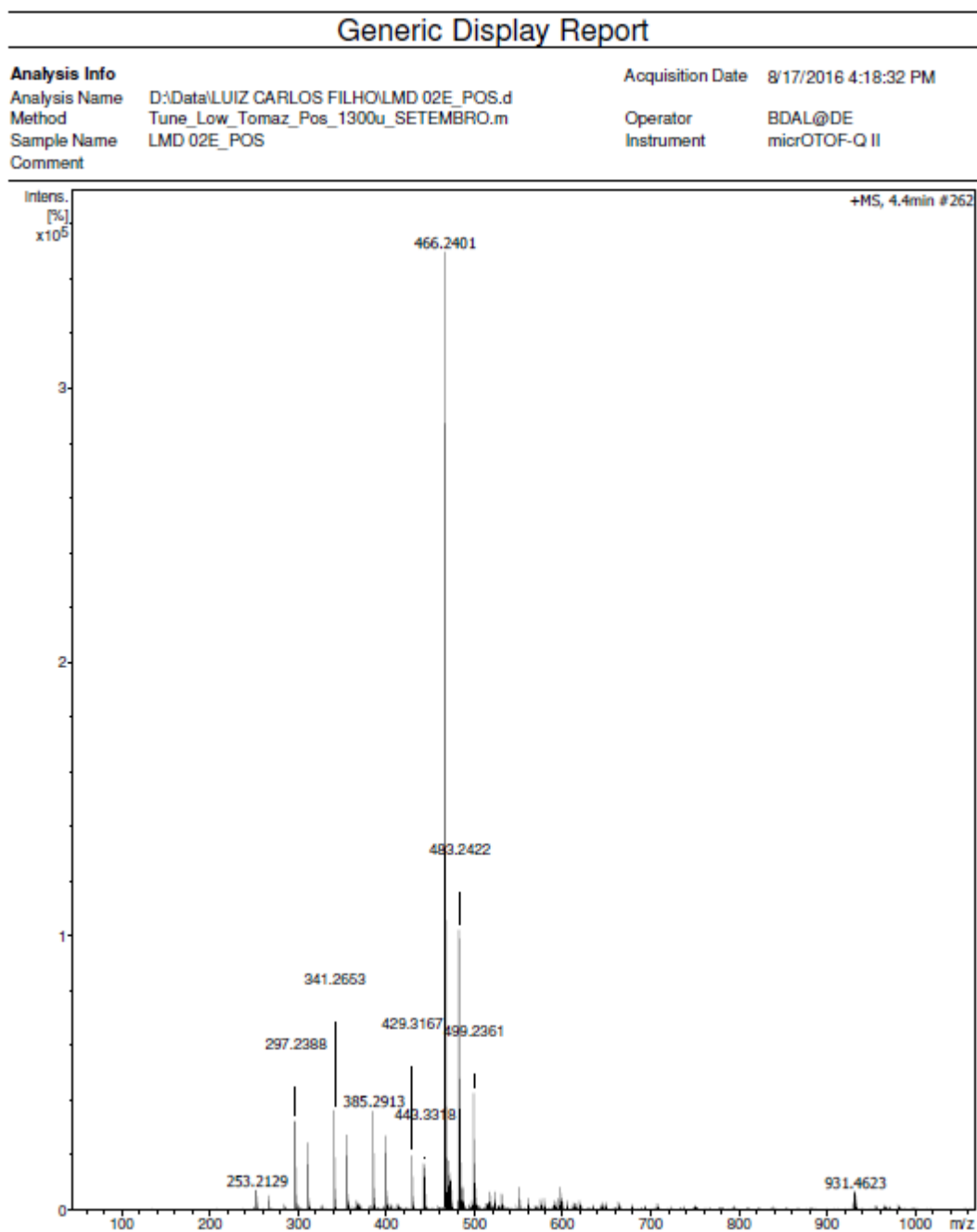
C-H aromáticos. O sinal em 94,1 ppm refere-se aos carbonos 6 e 8 e os sinais em 21,1 e 21,0 ppm são dos carbonos metílicos 33 a 36.

Figura 19: Espectro de RMN ^{13}C DEPT 135 (100 MHz, CDCl_3) do composto **33aa**.

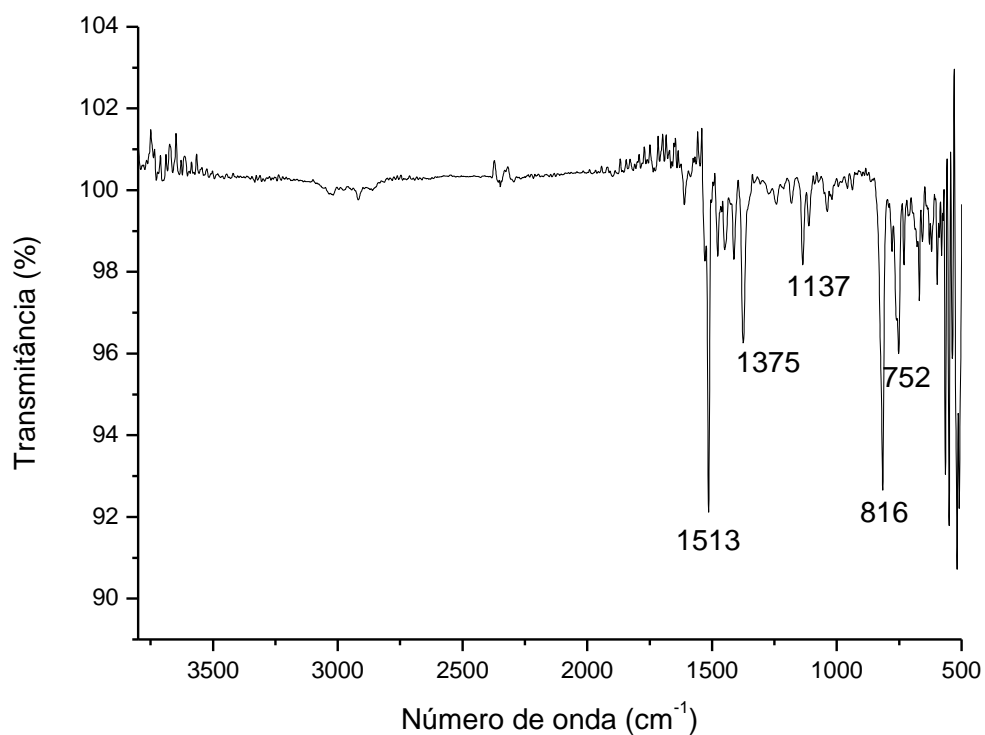
Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C13DEPT135 CDCl3 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 30	Date	12 Jul 2016 05:02:08
Date Stamp	12 Jul 2016 05:02:08				
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Number of Transients	256
Original Points Count	32768	Owner	nmsu	Points Count	32768
Receiver Gain	3649.10	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	10060.8027	Spectrum Type	DEPT135	Sweep Width (Hz)	23980.08
				Temperature (degree C)	27.000



O espectro de massas de alta resolução do composto **33aa** foi feito em um equipamento com fonte de ionização por eletrospray e detector de tempo de voo em modo positivo (Figura 20). Podemos ver no espectro que o valor obtido para o íon molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$ do composto foi 466,2401 m/z, e o calculado para a molécula era de 466,24090 m/z, assim o resultado obtido foi o esperado, auxiliando na caracterização do composto.

Figura 20: Espectro de massas de alta resolução do composto **33aa**.

Analisando o espectro de espectroscopia na região do infravermelho (Figura 21) podemos observar que não há muitas bandas significativas, porém podemos citar a banda em 816 cm^{-1} , característica de vibrações de deformação angular fora do plano de ligações C-H de compostos aromáticos *para*-substituídos, e a banda em 1137 cm^{-1} é típica de vibrações de deformação axial de ligações C-N.

Figura 21: Espectro de infravermelho do composto **33aa**.

Considerando a aplicação potencial dos derivados de tetra-aryl-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles em dispositivos eletrônicos orgânicos, o próximo passo foi realizar a caracterização fotofísica dos compostos sintetizados, com as propriedades ópticas estudadas em diclorometano na região do ultravioleta e visível (Figuras 22 e 23, Tabela 5).

Figura 22: Espectros de absorção UV-Vis ($1,0 \times 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2) dos compostos estudados.

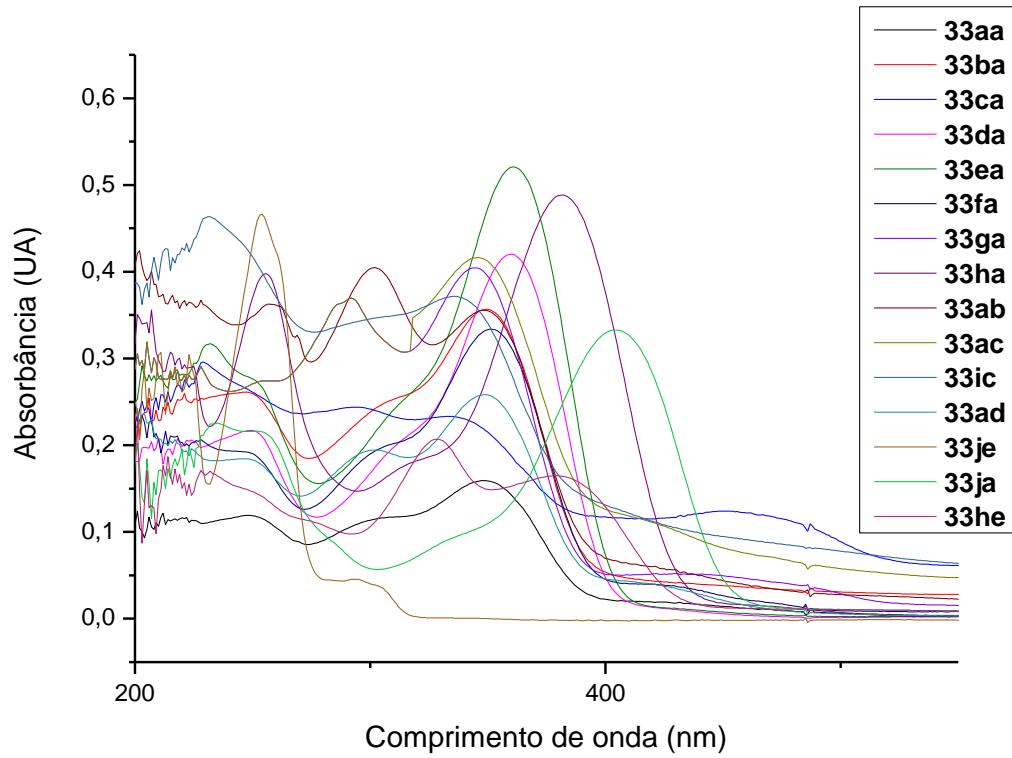


Figura 23: Espectros de fluorescência ($1,0 \times 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2) dos compostos estudados.

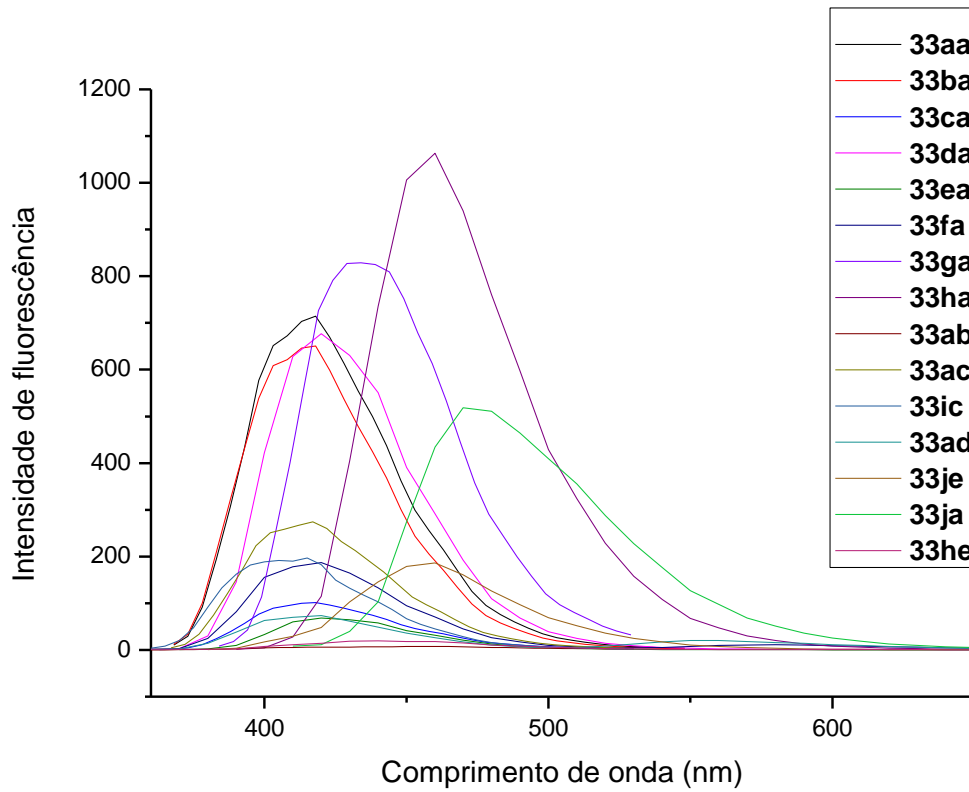


Tabela 5: Dados ópticos dos compostos estudados.

Composto	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Deslocamento de Stokes (nm)	ϵ (L . M ⁻¹ . cm ⁻¹)	Φ^1
33aa	348	418	70	$1,6 \times 10^5$	0,45
33ba	349	418	69	$3,6 \times 10^5$	0,56
33ca	343	418	75	$2,3 \times 10^5$	0,07
33da	360	420	60	$4,2 \times 10^5$	0,83
33ea	361	420	59	$5,2 \times 10^5$	0,06
33fa	351	420	69	$3,3 \times 10^5$	0,11
33ga	344	434	90	$4,0 \times 10^5$	0,87
33ha	382	460	78	$4,9 \times 10^5$	0,90
33ab	348	460	112	$3,5 \times 10^5$	0,03
33ac	346	417	71	$4,2 \times 10^5$	0,22
33ic	336	415	79	$3,7 \times 10^5$	0,42
33ad	349	420	71	$2,6 \times 10^5$	0,38
33je	294	430	136	$4,6 \times 10^4$	0,03
33ja	405	470	65	$3,3 \times 10^5$	0,59
33he	328	440	112	$2,1 \times 10^5$	0,10

¹ Determinado usando 9,10-difenilantraceno em etanol ($1,0 \times 10^{-5}$ M) como padrão.

Analisando os resultados dos estudos de caracterização óptica percebe-se que ocorre um deslocamento batocrômico na absorção nos compostos com grupos cloro, bromo, fenil e éster metílico na posição *para* do derivado de benzaldeído, o que pode ser explicado pelo aumento da conjugação do sistema causado pelos elétrons não-ligantes (ou do sistema π no caso do grupo

fenil). Observamos também um deslocamento hipsocrômico no composto com um grupo flúor do derivado de benzaldeído e metoxi do derivado de anilina, apesar de não ser muito significativo, e provavelmente estar relacionado com o fato dos elétrons do flúor estarem fortemente ligados, o que enfraquece o sistema π da molécula ao invés de aumentar a conjugação. Há um efeito batocrômico maior nos compostos com o grupo éster nos derivados de anilina, que aumenta quando temos o mesmo grupo no benzaldeído também.

Podemos observar que os coeficientes de absorvidade molar dos compostos apresentam ótimos valores, de $4,6 \times 10^4$ a $5,2 \times 10^5 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, indicando uma boa absorção molar dos mesmos.

Os dados de fluorescência mostram que a maioria dos compostos possuem o máximo de emissão perto de 420 nm, com o **33ja** possuindo o maior deslocamento batocrômico, com máximo de 470 nm.

Com relação aos rendimentos quânticos de fluorescência, os compostos contendo bromo, **33ea** e **33ab**, apresentam um valor muito baixo, devido ao efeito do átomo pesado, como era esperado. Em compensação, o efeito do átomo pesado não parece estar presente no composto **33da**, que possui átomos de cloro. O composto **33ga** apresentou um alto rendimento quântico, provavelmente devido à alta eletronegatividade do grupo tiometil. O composto **33ha** apresenta o maior rendimento quântico, com sua fluorescência podendo ser vista a olho nu quando em solução (Figura 24), provavelmente devido ao aumento da conjugação com a inserção do grupo fenil no derivado de benzaldeído, que aumenta o vetor de polarização da molécula e diminui as perdas não radiativas.

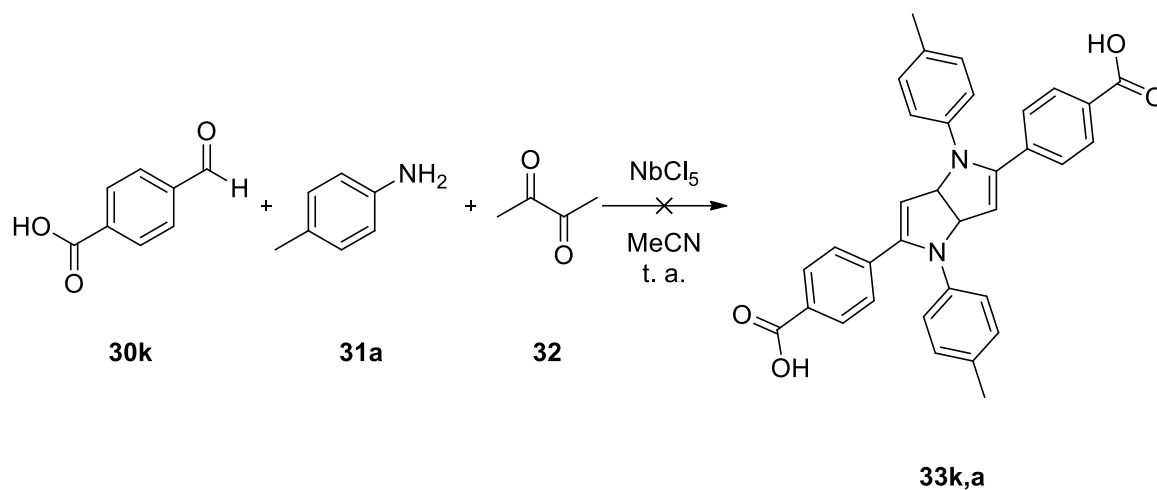
Figura 24: Fluorescência do composto **33ha** em solução de diclorometano à luz ambiente.



Esses resultados fotofísicos são comparáveis com os encontrados para os tieno[3,2-b]tiofenos e indolo[3,2-b]indoles (DOBRIN et al., 1997; HENSSLER; ZHANG; MATZGER, 2009), levando-nos a crer que os compostos estudados possuem uma potencial aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos.

Considerando que alguns dispositivos eletrônicos orgânicos necessitam de uma interface entre semicondutores inorgânicos e compostos orgânicos para funcionar, e que normalmente essa interface necessita de grupos ácidos carboxílicos como ancorantes (KIM; CHUNG; KIM, 2013), tentamos realizar a síntese de derivados de tetra-aril-1,4-dihidropirrol[3,2-b]pirroles com essa finalidade, porém não observamos formação do produto desejado (Esquema 17).

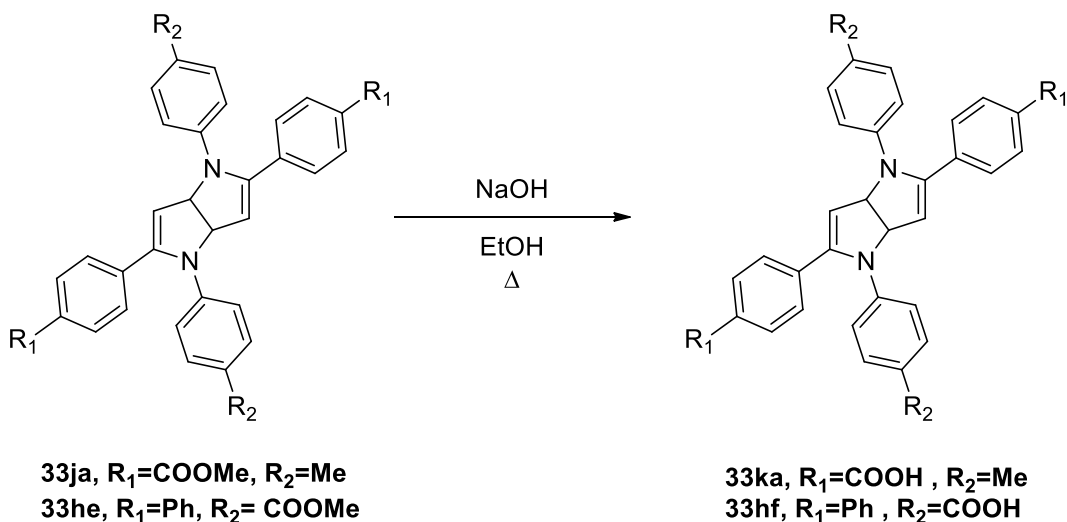
Esquema 17: Reação para obtenção de derivado de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirrol com substituinte ácido carboxílico.



Para contornar esse problema resolvemos sintetizar os derivados **33ja** e **33he**, e realizar em sequencia uma hidrólise do éster, para obter os derivados de ácido carboxílico.

3.2 Síntese de derivados ácidos carboxílicos de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.

Para realizar a síntese dos derivados ácidos de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles utilizamos um procedimento encontrado na literatura (KIKUCHI et al., 2000), utilizando uma solução de hidróxido de sódio, sob refluxo, em etanol e sob agitação por 12 horas (Esquema 18 e Tabela 6).

Esquema 18: Reação de hidrólise dos grupos ésteres dos derivados **33ja** e **33he**.Tabela 6: Resultados da reação de hidrólise de éster dos derivados **33ja** e **33he**.

Produto	Rendimento (%)	Tempo reacional (horas)
33ka	92	12
33hf	90	12

A reação de hidrólise dos ésteres obteve altos rendimentos utilizando uma simples purificação por filtração seguida de recristalização em acetato de etila.

Após a síntese dos derivados ácidos, realizamos a caracterização óptica desses compostos e comparamos com os derivados ésteres, para avaliar as mudanças nas propriedades ópticas (Figuras 25 e 26 e Tabela 7).

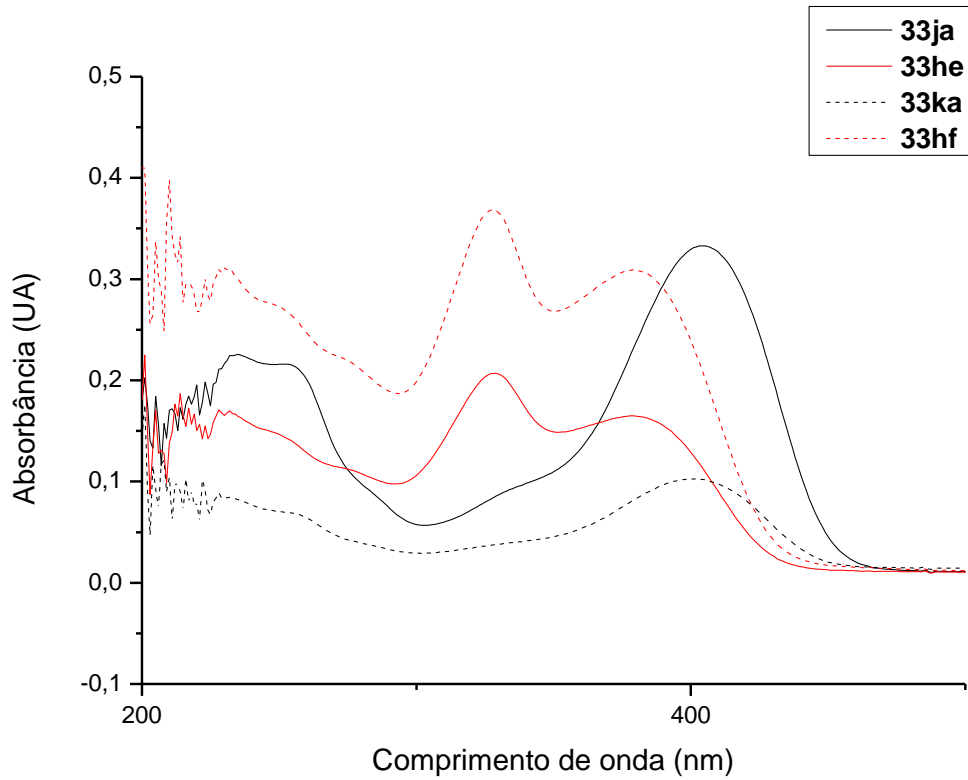
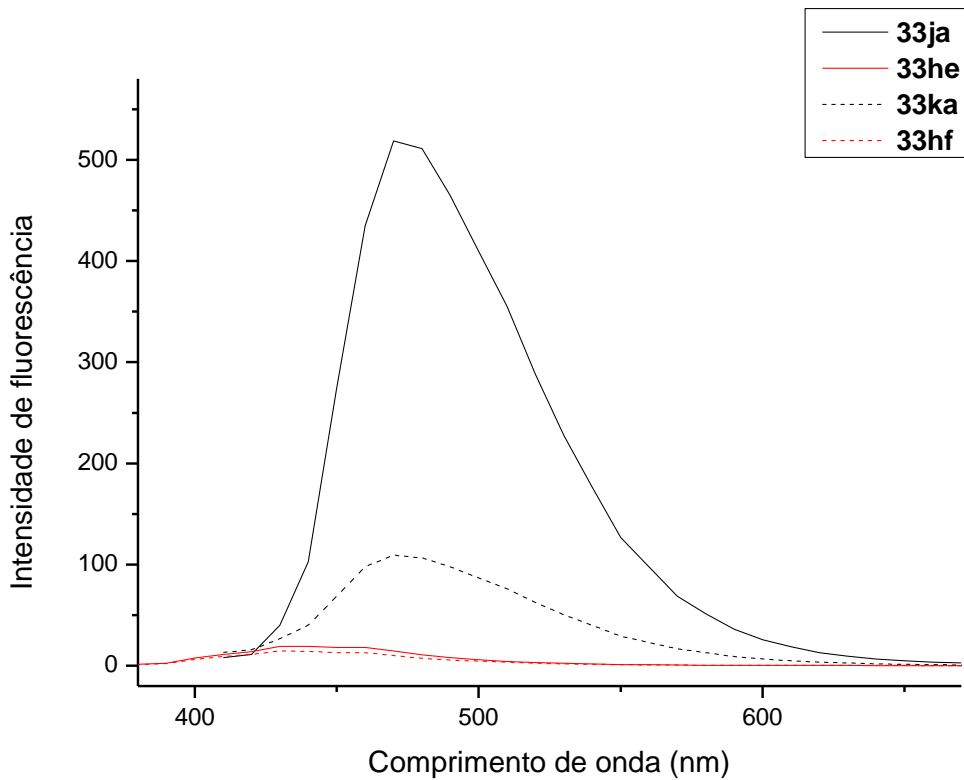
Figura 25: Absorção UV-Vis ($1,0 \times 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2) dos compostos **33ja**, **33ka**, **33he** e **33hf**.Figura 26: Fluorescência ($1,0 \times 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2) dos compostos **33ja**, **33ka**, **33he** e **33hf**.

Tabela 7: Dados ópticos dos compostos **33ja**, **33ka**, **33he** e **33hf**.

Composto	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Deslocamento de Stokes (nm)	ϵ (L . M ⁻¹ . cm ⁻¹)	Φ^1
33ja	405	470	65	$3,3 \times 10^5$	0,59
33ka	402	470	68	$1,0 \times 10^5$	0,34
33he	328	440	112	$2,1 \times 10^5$	0,10
33hf	328	430	102	$3,7 \times 10^5$	0,12

¹ Determinado usando 9,10-difenilantraceno em etanol ($1,0 \times 10^{-5}$ M) como padrão.

Analisando os resultados ópticos para os derivados ácidos de tetra-aril-1,4-dihidropirrol[3,2-b]pirroles podemos observar que não houve alteração significativa nos comprimentos de onda de absorção dos compostos. Considerando que a alteração estrutural é a remoção de um grupo metila, não era de se esperar nenhuma alteração digna de nota. Os coeficientes de absorvidade molar se mantiveram altos.

Observou-se uma queda no rendimento quântico para o composto **33ka** quando comparado com o **33ja**, possivelmente porque a metila ajuda a estabilizar o estado excitado da molécula **33ja**, enquanto o hidrogênio não ajuda na estabilização do estado excitado do composto **33ka**. No caso dos compostos **33he** e **33hf**, não houve diferença significativa, provavelmente devido ao aumento de conjugação do grupo fenil, que é maior que o efeito da metila.

Após realizar a hidrólise do éster, realizamos testes para a utilização dos compostos **33ja**, **33ka**, **33he** e **33hf** em células solares sensibilizadas por corante.

3.3 Células solares sensibilizadas por corante.

Primeiramente foram feitos os testes de adsorção dos corantes **33ja**, **33ka**, **33he** e **33hf** em dióxido de titânio (TiO₂). Para isso, depositamos um filme de TiO₂ em uma lâmina de vidro usando um molde, com aproximadamente 10 µm de espessura, depois depositamos um filme do corante sobre o filme de TiO₂ imerso em solução de diclorometano.

Avaliamos diversos tempos de imersão, entre 1 h e 24 h para cada corante, depois realizamos a dessorção utilizando uma solução alcóolica de hidróxido de sódio e medimos a concentração adsorvida por espectroscopia UV-Vis (Tabela 8).

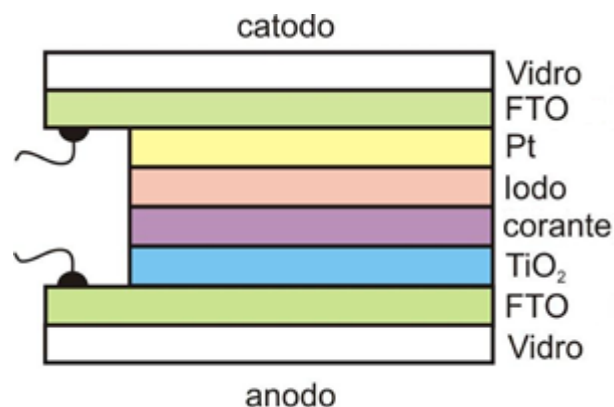
Tabela 8: Concentrações dos corantes adsorvidos em TiO₂.

Composto	Tempo de imersão (h)	Concentração (mol/L)
33ja	1	9,5 x 10 ⁻⁵
33ja	2	1,2 x 10 ⁻⁴
33ja	24	1,1 x 10 ⁻⁴
33ka	1	3,02 x 10 ⁻⁵
33ka	2	1,3 x 10 ⁻⁴
33ka	24	1,2 x 10 ⁻⁴
33he	1	6,7 x 10 ⁻⁵
33he	2	1,4 x 10 ⁻⁴
33he	24	9,9 x 10 ⁻⁵
33hf	1	8,1 x 10 ⁻⁵
33hf	2	1,2 x 10 ⁻⁴
33hf	24	1,2 x 10 ⁻⁴

Em todos os casos a adsorção teve seu máximo em 2 h de imersão, sendo que em 24 h a adsorção foi igual ou levemente menor, indicando a possibilidade de ocorrer uma dessorção do corante ao longo do tempo.

Em sequência, realizamos a confecção de células solares com esses compostos, utilizando o mesmo procedimento para os testes de adsorção, porém em uma lâmina de vidro recoberta por óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Utilizamos um contra-eletródo de platina depositado em FTO e um eletrólito com o par redox de I/I^{3-} . O dispositivo foi montado em colaboração com o grupo do professor Gilmar Patrocínio Thim, do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) na ordem eletrodo:eletrólito:contra-eletródo (Figura 27), e os dispositivos preliminares foram medidos em um simulador de luz solar. Infelizmente houve problemas na realização das medidas, e os testes precisaram ser repetidos, não tendo tempo hábil de serem inseridos neste trabalho. Os trabalhos serão continuados dentro de nosso grupo de pesquisa e em breve esperamos ter resultados mais conclusivos.

Figura 27: Representação da montagem da célula solar sensibilizada por corante.



4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Descrição dos equipamentos e técnicas utilizados

Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich Chemical Co. (St. Louis, MO, USA) e utilizados sem purificação adicional.

A cromatografia em camada delgada utilizada para o acompanhamento das reações foi realizada em placas de 0.2 mm Merck 60 F₂₅₄ silica gel aluminum sheets, que foram reveladas com solução aquosa de ácido fosfomolibdico/sulfato de cério (IV) e amônio/ácido sulfúrico.

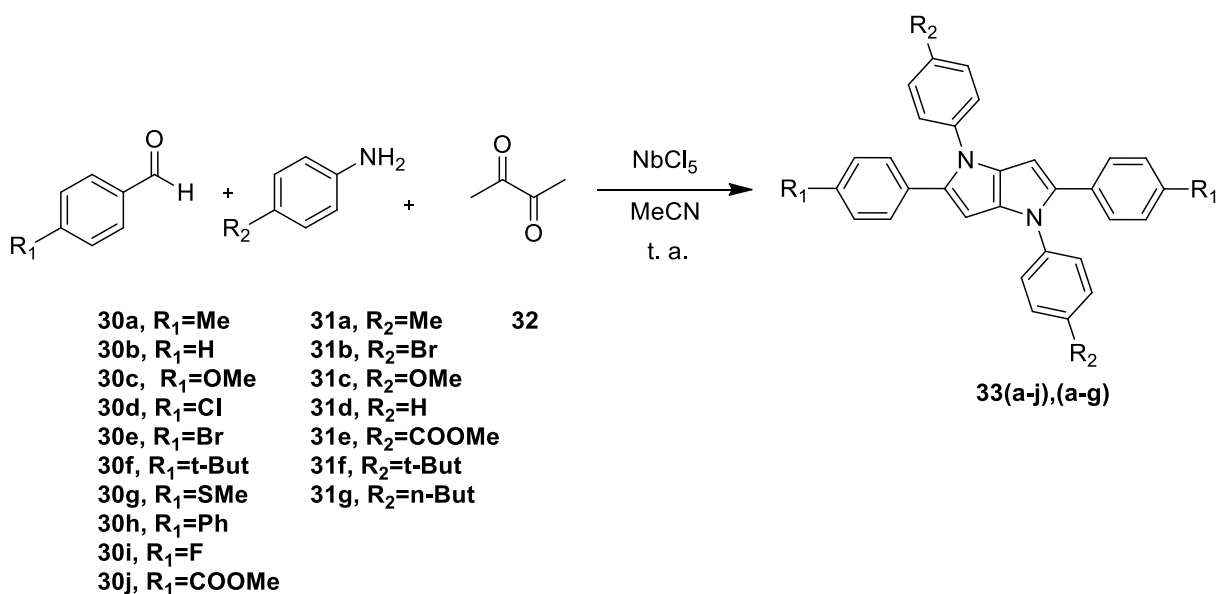
Um espectrômetro Bruker DRX 400 foi usado para a obtenção dos espectros de RMN (soluções de CDCl₃) usando tetrametilsilano como referência interna para os espectros de ¹H (400 MHz) e CDCl₃ como referência para os espectros de ¹³C (100 MHz).

Um equipamento Jasco FTIR modelo 4600 foi usado para a obtenção dos espectros de IV (em pastilhas de KBr).

As análises de EMAR foram feitas em um micrOTOF-Q II (Bruker), com o ionizador-analisador ESI-TOF em modo positivo.

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

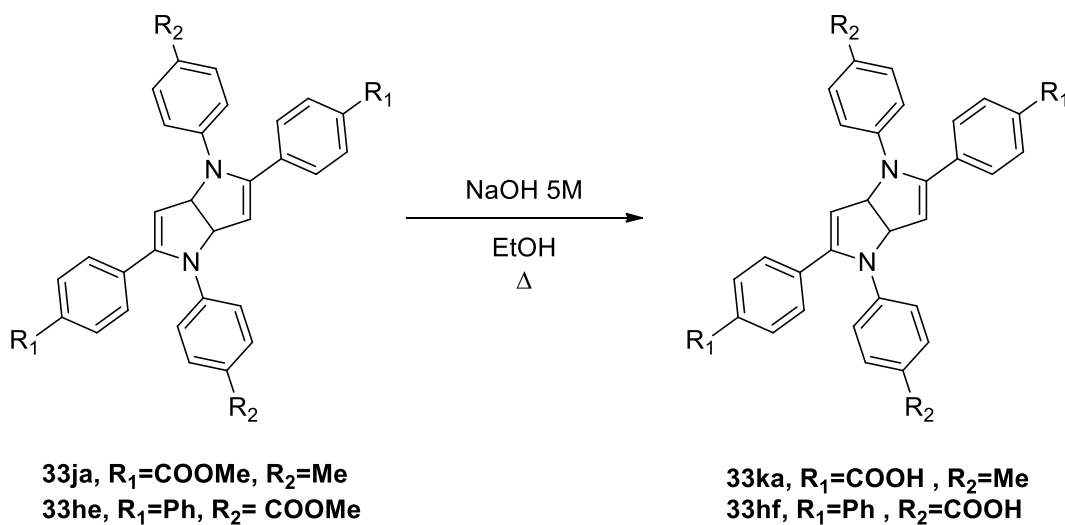
4.2 Procedimento geral para as reações multicomponentes, na presença de NbCl₅, para preparação de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.



Procedimento: Para uma solução de pentacloro de nióbio (0,250 mmol., 0,0675 g) dissolvido em 1,0 mL de acetonitrila anidra (CH₃CN) foi adicionada uma solução contendo 2,0 mmols dos correspondentes derivados de benzaldeído utilizados (**30a-j**), 2,0 mmols dos correspondentes derivados de anilina (**31a-g**) e 1,0 mmol da butano-2,3-diona (**32**) em 5 mL de acetonitrila anidra. A reação foi realizada em frasco fechado, a temperatura ambiente e em constante agitação. Os tempos reacionais variaram de 20 a 40 minutos, dependendo dos derivados utilizados. O termino da reação foi verificado monitorando o consumo dos intermediários formados até atingirem o equilíbrio por cromatografia em camada delgada (hexano:diclorometano 1:1). A reação foi cessada pela adição de água destilada, e extraída com diclorometano (CH₂Cl₂) (3 x 20 mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica lavada com soluções saturadas de NaHCO₃ (1 x 10 mL) e NaCl (1 x 10 mL) e secada com sulfato de magnésio anidro. A fase orgânica foi filtrada, evaporada, e a mistura obtida foi dissolvida em

acetato de etila (EtOAc) (10,0 mL) em ebulição e resfriada à temperatura ambiente, onde observou-se a formação de um sólido amarelo ou avermelhado. O Sólido formado foi recristalizado em acetato de etila levando a formação de um sólido amarelo ou quase branco.

4.3 Procedimento geral para as reações de hidrólise dos grupos ésteres dos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.



Procedimento: 0,50 mmols do derivado de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirrol (**33ja-33he**) foi dissolvido em 2,0 mL de etanol e acrescentou-se a solução formada 0,2 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 5,0 mol.L⁻¹. A reação prosseguiu por 12 horas, sob agitação e refluxo. Após o período, adicionou-se água (2,0 mL) à mistura reacional e ajustou-se o pH a 5 utilizando uma solução aquosa de ácido clorídrico 2,0 mol.L⁻¹, onde ocorre a precipitação do produto. Filtrou-se, obtendo um sólido amarelo. O sólido formado foi recristalizado em acetato de etila levando a formação de um sólido amarelo claro.

4.4 Montagem das células solares sensibilizadas por corante.

As células solares foram montadas utilizando substratos de vidro recoberto por óxido de estanho dopado com flúor (FTO, Sigma-Aldrich $\approx 7 \Omega/\square$) como óxido condutor transparente. Os substratos foram limpos em ultrassom (Eco-Sonics Ultronique Q3.8/40a) com Extran (Merck), seguido de acetona e isopropanol e secos em nitrogênio. Os filmes do fotoanodo foram preparados com pasta transparente de TiO_2 anatase comercial (DYERS) depositada pelo método de screen-printing usando um molde $\approx 10 \mu\text{m}$ de espessura. Os filmes foram sinterizados a 450°C por 30 minutos em forno mufla para eliminar compostos orgânicos. Em seguida, os fotoanodos foram imersos em solução do corante (**33ja**, **33ka**, **33he** e **33hf**) em diclorometano. Foi utilizada a absorção UV-Vis para determinar o tempo adequado de imersão, que foi de 2 horas para os quatro corantes utilizados. Os contra-eletrodos usados foram preparados utilizando uma solução de H_2PtCl_6 em etanol depositada com bastão de vidro sobre o FTO limpo e sinterizado a 200°C por 30 minutos. O eletrólito utilizado é comercial (DYERS BV12) com o par redox I^-/I_3^- . Os dispositivos foram montados com a estrutura fotoanodo:eletrólito:contra-eletrodo. A caracterização solar foi feita em um equipamento Autolab PGSTAT, com simulador solar Oriel calibrado para 100 mWcm^{-2} , com três dispositivos medidos para cada corante.

4.5 Dados espectrométricos dos compostos obtidos.

1,2,4,5-Tetra-*p*-tolil-1,4-di-hidro-pirrolo[3,2-*b*]pirrole (33aa): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 7,19-7,16 (m; 8H); 7,11 (d; J=8,1 Hz; 4 H); 7,03 (d; J=8,3 Hz; 4H); 6,33 (s; 2H); 2,36 (s; 6H); 2,30 (s; 6H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 137,7 (2C); 135,7 (2C); 135,6 (2C); 135,1 (2C); 131,3 (2C); 131,0 (2C); 129,6 (4CH); 128,8 (4CH); 128,1 (4CH); 125,1 (4CH); 94,1 (2CH); 21,1 (2CH₃); 21,0 (2CH₃). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1513, 1375, 1137, 816, 752. ESI-HRMS: m/z calculado para C₃₄H₃₀N₂ [M]⁺: 466,24090; encontrado 466,2401. λ_{abs} : 348 nm, λ_{em} : 418 nm. PF 260-262 °C.

2,5-Difenil-1,4-di-*p*-tolil-1,4-di-hidro-pirrolo[3,2-*b*]pirrole (33ba): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 7,22 (d; J=4,5 Hz; 10H); 7,16 (d; J=3,3 Hz; 8H); 6,38 (s; 2H); 2,37 (s; 6H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 137,6 (2C); 135,7 (2C); 135,3 (2C); 133,8(2C); 131,6 (2C); 129,7 (4CH); 128,2 (4CH); 128,1 (4CH); 126,0 (2CH); 125,1 (4CH); 94,5 (2CH); 21,0 (2CH₃). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1596, 1515, 1470, 1383, 1141, 826. ESI-HRMS: m/z calculado para C₃₂H₂₆N₂ [M]⁺: 438,20960; encontrado 438,1365. λ_{abs} : 349 nm, λ_{em} : 418 nm. PF 240-245 °C.

2,5-Bis-(4-metoxi-fenil)-1,4-di-*p*-tolil-1,4-di-hidro-pirrolo[3,2-*b*]pirrole (33ca): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 7,16-7,13 (m; 12H); 6,77 (d; J=8,8 Hz; 4H); 6,29 (s; 2H); 3,78; (s; 6H); 2,36 (s; 6H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 158,1 (2C); 137,7 (2C); 135,2 (2C); 135,1 (2C); 130,9 (2C); 129,6 (4CH); 129,5 (4CH); 126,7 (2C); 125,0 (4CH); 113,6 (4CH); 93,7 (2CH); 55,2 (2CH₃); 21,0 (2CH₃). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1607, 1554, 1478, 1322, 1176, 1053, 798. ESI-HRMS: m/z calculado para C₃₄H₃₀N₂O₂ [M]⁺: 498,23073; encontrado 498,1479. λ_{abs} : 343 nm, λ_{em} : 418 nm. PF 240-241 °C.

2,5-Bis-(4-cloro-fenil)-1,4-di-*p*-tolil-1,4-di-hidro-pirrolo[3,2-b]pirrole (33da): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 7,19-7,12 (m; 16H); 6,35 (s; 2H); 2,38 (s; 6H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 137,2 (2C); 135,8 (2C); 134,8 (2C); 132,2 (2C); 131,9 (2C); 131,8 (2C); 129,9 (4CH); 129,2 (4CH); 128,4 (4CH); 125,1 (4CH); 94,6 (2CH); 21,0 (2CH₃). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1513, 1466, 1410, 1374, 1089, 828, 546, 505. ESI-HRMS: m/z calculado para C₃₂H₂₄Cl₂N₂ [M]⁺: 506,13165; encontrado 506,1319. λ_{abs} : 360 nm, λ_{em} : 420 nm. PF 286-287 °C.

2,5-Bis-(4-bromo-fenil)-1,4-di-*p*-tolil-1,4-di-hidro-pirrolo[3,2-b]pirrole (33ea): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 7,33 (d; J=8,3 Hz; 4H); 7,19-7,13 (m; 8H); 7,07 (d; J=8,6 Hz; 4H); 6,35 (s; 2H); 2,38 (s; 6H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 137,2 (2C); 135,8 (2C); 134,8 (2C); 132,6 (2C); 132,0 (2C); 131,3 (4CH); 129,9 (4CH); 129,5 (4CH); 125,1 (4CH); 120,0 (2C); 94,6 (2CH); 21,0 (2CH₃). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1513, 1466, 1372, 1135, 1009, 819, 539. ESI-HRMS: m/z calculado para C₃₂H₂₄Br₂N₂ [M]⁺: 594,03062; encontrado 594,0309. λ_{abs} : 361 nm, λ_{em} : 420 nm. PF 295-298 °C.

2,5-Bis-(4-tert-butil-fenil)-1,4-di-*p*-tolil-1,4-di-hidro-pirrolo[3,2-b]pirrole (33fa): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 7,23 (d; J=8,6 Hz; 4H); 7,19 (d; J=8,6 Hz; 4H); 7,15 (d; J=2,3 Hz; 4H); 7,13 (d; J=2,0 Hz; 4H); 6,34 (s; 2H); 2,38 (s; 6H); 1,29 (s; 9H). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2960, 1607, 1513, 1461, 1413, 1362, 1267, 1142, 829, 762. ESI-HRMS: m/z calculado para C₄₀H₄₂N₂ [M]⁺: 550,33480; encontrado 550,2444. λ_{abs} : 351 nm, λ_{em} : 420 nm. PF 309-310 °C.

2,5-Bis-(4-metilsulfanil-fenil)-1,4-di-*p*-tolil-1,4-di-hidro-pirrolo[3,2-b]pirrole (33ga): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 7,15-7,09 (m; 16H); 6,34 (s; 2H); 2,46 (s; 6H); 2,37 (s; 6H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 137,5 (2C); 135,9 (2C); 135,4 (2C); 135,3 (2C);

131,7 (2C); 130,7 (2C); 129,8 (4CH); 128,4 (4CH); 126,3 (4CH); 125,1 (4CH); 94,2 (2CH); 21,0 (2CH₃); 15,9 (2CH₃). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1512, 1466, 1410, 1373, 1139, 1097, 822, 753. ESI-HRMS: m/z calculado para C₃₄H₃₀N₂S₂ [M]⁺: 530,18504; encontrado 530,0954. λ_{abs} : 344 nm, λ_{em} : 434 nm. PF 246-247 °C.

2,5-Bis-bifenil-4-il-1,4-di-*p*-tolil-1,4-di-hidro-pirrolol[3,2-*b*]pirrole (33ha): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,59 (d; J=8,3 Hz; 5H); 7,48 (d; J=8,3 Hz; 5H); 7,33-7,29 (m; 8H); 7,24 (d; J=8,3 Hz; 4H); 7,19 (d; J=8,6 Hz; 4H); 6,44 (s; 2H); 2,39 (s; 6H). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1604, 1514, 1470, 1378, 1140, 843, 756. ESI-HRMS: m/z calculado para C₄₄H₃₄N₂ [M]⁺: 590,27220; encontrado 590,2719. λ_{abs} : 382 nm, λ_{em} : 460 nm. PF 320-321 °C.

2,5-bis(4-fluorofenil)-1,4-di-*p*-tolil-1,4-di-hidro-pirrolol[3,2-*b*]pirrole (33ia): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,19-7,13 (m; 14H); 6,92 (m, 4H); 6,32 (s, 2H); 2,37 (s, 2H). PF 249-251 °C.

4,4'-(1,4-di-*p*-tolil-1,4-di-hidropirrolol[3,2-*b*]pirrole-2,5-di-il)-dibenzoato de dimetila (33ja): IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1711, 1605, 1513, 1273, 1190. PF 308-310 °C.

Ácido 4,4'-(1,4-di-*p*-tolil-1,4-di-hidropirrolol[3,2-*b*]pirrole-2,5-di-il)dibenzóico (33ka): IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1686, 1603, 1513, 1379, 1274. PF 328-330 °C.

1,4-Bis-(4-bromo-fenil)-2,5-di-*p*-tolil-1,4-di-hidro-pirrolol[3,2-*b*]pirrole (33ab): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,46 (d; J=8,9 Hz; 4H); 7,14 (d; J=8,6 Hz; 4H); 7,08 (q; J₁=8,4 Hz; J₂=5,6 Hz; 8H); 6,34 (s; 2H); 2,33 (s; 6H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 139,1 (2C); 136,3 (2C); 135,8 (2C); 132,2 (4CH); 131,0 (2C); 130,4 (2C); 129,1 (4CH); 128,2 (4CH); 126,6

(4CH); 118,9 (2C); 94,9 (2CH); 21,2 (2CH₃). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1586, 1530, 1489, 1401, 1373, 1134, 1072, 1008, 825, 765, 476. ESI-HRMS: m/z calculado para C₃₂H₂₄Br₂N₂ [M]⁺: 594,03062; encontrado 594,0303. λ_{abs} : 348 nm, λ_{em} : 460 nm. PF 296-298 °C.

1,4-Bis-(4-metoxi-fenil)-2,5-di-*p*-tolil-1,4-di-hidro-pirrol[3,2-b]pirrole (33ac): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,21 (d; J=8,8 Hz; 4H); 7,10 (d; J=8,3 Hz; 4H); 7,02 (d; J=8,3 Hz; 4H); 6,88 (d; J=8,8 Hz; 4H); 6,30 (s; 2H); 3,82 (s; 6H); 2,30 (s; 2H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 157,4 (2C); 135,8 (2C); 135,6 (2C); 133,4 (2C); 131,5 (2C); 131,0 (2C); 128,9 (4CH); 128,0 (4CH); 126,6 (4CH); 114,3 (4CH); 93,5 (2CH); 55,4 (2CH₃); 21,1 (2CH₃). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1514, 1442, 1294, 1246, 1028, 822, 752. ESI-HRMS: m/z calculado para C₃₄H₃₀N₂O₂ [M]⁺: 498,23073; encontrado 498,2311. λ_{abs} : 346 nm, λ_{em} : 417 nm. PF 252-254 °C.

1,4-Difenil-2,5-di-*p*-tolil-1,4-di-hidro-pirrol[3,2-b]pirrole (33ad): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,34 (d; J=7,3 Hz; 5H); 7,29 (d; J=7,3 Hz; 5H); 7,11 (d; J=8,1 Hz; 4H); 7,03 (d; J=8,1 Hz; 4H); 6,38 (s; 2H); 2,31 (s; 6H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 140,2 (2C); 135,9 (2C); 135,7 (2C); 131,3 (2C); 130,9 (2C); 129,0(4CH); 128,9(4CH); 128,1 (4CH); 125,5 (2CH); 125,2 (4CH); 94,6 (2CH); 21,1 (2CH₃). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1595, 1498, 1433, 1371, 1130, 816, 751, 694. ESI-HRMS: m/z calculado para C₃₂H₂₆N₂ [M]⁺: 438,20960; encontrado 438,2095. λ_{abs} : 349 nm, λ_{em} : 420 nm. PF 258-260 °C.

4,4'-(2,5-di-*p*-tolilpirrol[3,2-b]pirrole-1,4-di-il)dibenzoato de dimetila (33ae): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8,02 (d, J=8,8 , 4H); 7,32 (d, J=8,6 , 4H); 7,12-7,05 (m, 10H); 6,43 (s, 2H); 3,92 (s, 6H); 2,33 (s, 6H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 166,6 (2C); 143,9 (2C); 136,6 (2C); 136,0 (2C); 131,0 (2C); 130,6 (4CH); 130,3 (2C); 129,1 (4CH); 128,2 (4CH); 126,9 (2C); 124,4 (4CH); 96,1 (2CH); 52,1 (2CH₃); 21,2 (2CH₃). PF 272-274 °C.

1,4-bis(4-butilfenil)-2,5-di-*p*-tolil-1,4-di-hidro-pirrolo[3,2-*b*]pirrole (33ag): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 7,20-7,10 (m, 14H); 7,02 (d, J=, 4H); 6,35 (s, 2H); 2,62 (t, J₁=, J₂=, 4H); 2,30 (s, 2H); 1,66-1,58 (m, 4H); 1,38 (multipleteo, 4H); 0,96-0,93 (m, 6H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 140,2 (2C); 137,9 (2C); 135,6 (4C); 131,4 (2C); 131,1 (2C); 128,9 (4CH); 128,8 (4CH); 128,1 (4CH); 125,1 (4CH); 94,2 (2CH); 35,2 (2CH₂); 33,5 (2CH₂); 22,4 (2CH₂); 21,2 (2CH₃); 14,0 (2CH₃). PF 305-307 °C.

2,5-Bis-(4-fluoro-fenil)-1,4-bis-(4-metoxi-fenil)-1,4-di-hidro-pirrolo[3,2-*b*]pirrole (33ic): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 7,20-7,15 (m; 8H); 6,94-6,88 (m; 8H); 6,29 (s; 2H); 3,83 (s; 6H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 162,7 (2C); 160,2 (2C); 157,7 (2C); 134,9 (2C); 133,0 (2C); 131,4 (2C); 129,8 (2CH); 129,7 (2CH); 126,6 (4CH); 115,2 (2CH); 115,0 (2CH); 114,4 (4CH); 93,6 (2CH); 55,5 (2CH₃). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1514, 1460, 1296, 1250, 1213, 1032, 837, 767. ESI-HRMS: m/z calculado para C₃₂H₂₄F₂N₂O₂ [M]⁺: 506,18058; encontrado 506,1804. λ_{abs} : 336 nm, λ_{em} : 415 nm. PF 262-264 °C.

4,4'-(2,5-di([1,1'-bifenil]-4-il)pirrolo[3,2-*b*]pirrole-1,4-di-il)dibenzoato de dimetila (33he): IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1712, 1603, 1510, 1413, 1275, 1110, 765. PF 320-322 °C.

Ácido 4,4'-(2,5-di([1,1'-bifenil]-4-il)pirrolo[3,2-*b*]pirrole-1,4-di-il)dibenzóico (33hf): IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1685, 1603, 1511, 1413, 1275, 1111, 762. PF 330-331 °C.

4-{2,4,5-tris[4-(metoxicarbonil)fenil]pirrolo[3,2-*b*]pirrol-1-il}benzoato de metila (33je): RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 8,06 (d; J=8,8 Hz; 4H); 7,91 (d; J=8,6 Hz; 4H); 7,32 (d; J=8,6 Hz; 4H); 7,27 (d; J=8,6 Hz; 4H); 6,56 (s; 2H); 3,94 (s; 6H); 3,90 (s; 6H). RMN-¹³C (100

MHz, CDCl₃): δ (ppm) 166,8 (2C); 166,3 (2C); 143,4 (2C); 137,3 (2C); 135,8 (2C); 132,5 (2C); 130,9 (4CH); 129,7 (4CH); 128,0 (2C); 127,7 (4CH); 124,6 (4CH); 97,3 (2CH); 52,2 (2CH₃); 52,1 (2CH₃). IV ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1727, 1685, 1577, 1502, 1437, 1391, 1284, 1203, 1107, 1013, 851, 809, 757, 686. ESI-HRMS: m/z calculado para C₃₈H₃₀N₂O₈ [M]⁺: 642,20022; encontrado 642,2007. λ_{abs} : 294 nm, λ_{em} : 430 nm. PF 333-334 °C.

5. CONCLUSÕES

5.1. Conclusões

A partir dos estudos realizados nesse trabalho podemos concluir que foi possível desenvolver um método para a síntese dos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles através de uma reação multicomponente entre derivados de benzaldeído, derivados de anilina e a butano-2,3-diona promovida pelo pentacloroeto de nióbio, com rendimentos de 59 a 98% e tempos reacionais entre 20 e 40 minutos. Também concluímos que os grupos substituintes na posição *para* nos derivados de benzaldeído e de anilina não tiveram efeito significativo nos rendimentos ou tempo reacionais. Foi possível ainda notar a eficácia do pentacloroeto de nióbio (59-98%) frente aos outros ácidos de Lewis utilizados na síntese dos mesmos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles, como o ácido acético (5-34%) e o ácido *p*-toluenosulfônico (22-49%).

Também foi possível concluir que os compostos sintetizados possuem potencial aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos, já que apresentam valores comparáveis de absorção UV-Vis e fluorescência a compostos como os tieno[3,2-b]tiofenos e os indolo[3,2-b]indoles, que possuem aplicações em células solares, transistores e dispositivos eletrocromáticos.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

ANDRADE, C. K. Z.; ROCHA, R. Recent Applications of Niobium Catalysts in Organic Synthesis. **Mini-reviews In Organic Chemistry**, [s.l.], Bentham Science Publishers Ltd., v. 3, n. 4, p.271-280, 1 nov. 2006.

ARPINI, B. H. et al. Recent Advances in Using Niobium Compounds as Catalysts in Organic Chemistry. **Current Organic Synthesis**, Bussum: Bentham Science Publishers Ltd., n. 12, p.570-583, 2015.

BALASUBRAMANYAM, R. K. C. et al. Quadrupolar (A- π -D- π -A) Tetra-aryl 1,4-Dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles as Single Molecular Resistive Memory Devices: Substituent Triggered Amphoteric Redox Performance and Electrical Bistability. **The Journal Of Physical Chemistry C**, Washington: American Chemical Society, v. 120, n. 21, p.11313-11323, 2 jun. 2016.

BISWAS, A. K.; DAS, A.; GANGULY, B. Can fused-pyrrole rings act as better π -spacer units than fused-thiophene in dye-sensitized solar cells? A computational study. **New Journal Of Chemistry**, Cambridge: Royal Society of Chemistry, v. 40, n. 11, p.9304-9312, 2016.

BROCKSOM, T. et al. The New Directions of Organic Synthesis. **Current Organic Synthesis**, Bussum: Bentham Science Publishers Ltd., v. 12, n. 5, p.496-522, 21 ago. 2015.

CONSTANTINO, M. G. **Química Orgânica**: Curso Básico Universitário. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008. 1583 p. 3 v.

DIECK, H. T. et al. Eine einfache Synthese von Aminopyrrolen und Dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrolen. **Chemische Berichte**, Weinheim: Wiley-Blackwell, n. 122, p.129-131, 1989.

DOBRIN, S. et al. Photophysics of trans-stilbene analogues: indolo[3,2-b]indole and its heterosubstituted sulfur and selenium derivatives. **Chemical Physics**, Amsterdam: Elsevier Bv, n. 216, p.179-192, 1997.

DOMÍNGUEZ, R. et al. Pyrrolo[3,2-b]pyrrole as the Central Core of the Electron Donor for Solution-Processed Organic Solar Cells. **Chempluschem**, [s.l.], v. 82, n. 7, p.1096-1104, 11 maio 2017.

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

GREEN, M. A.. The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution. **Progress In Photovoltaics: Research and Applications**, [s.l.], v. 17, n. 3, p.183-189, maio 2009.

HAYATIFAR, M. et al. Room-temperature polymerization of β -pinene by niobium and tantalum halides. **Catalysis Today**, Amsterdam: Elsevier, v. 192, n. 1, p.177-182, set. 2012.

HEIJDEN, G. V. D.; RUIJTER, E.; ORRU, R. V. A.. Efficiency, Diversity, and Complexity with Multicomponent Reactions. **Synlett**, Nova Iorque, n. 24, p.0666-0685, 2013.

HEMETSBERGER, H.; KNITTEL, D.. Synthese und Thermolyse von α -Azidoacrylestern. **Monatshefte Für Chemie**, Viena: Springer, n. 103, p.194-204, 1972.

HENSSLER, J. T.; ZHANG, X.; MATZGER, A. J. Thiophene/Thieno[3,2- b]thiophene Co-oligomers: Fused-Ring Analogues of Sexithiophene. **The Journal Of Organic Chemistry**, Washington: American Chemical Society, v. 74, n. 23, p.9112-9119, 4 dez. 2009.

HOLZER, B. et al. Color Fine-Tuning of Optical Materials Through Rational Design. **Chemphyschem**, [s.l.], v. 18, n. 5, p.549-563, 2 fev. 2017.

JANIGA, A. et al. Synthesis and Optical Properties of Tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2- b]pyrroles. **Asian Journal Of Organic Chemistry**, Weinheim: Wiley-Blackwell, v. 2, n. 5, p.411-415, 18 fev. 2013.

JANIGA, A.; KRZESZEWSKI, M.; GRYKO, D. T. Diindolo[2,3- b: 2',3' - f]pyrrolo[3,2- b]pyrroles as Electron-Rich, Ladder-Type Fluorophores. **Chemistry - An Asian Journal**, Weinheim: Wiley-blackwell, v. 10, n. 1, p.212-218, 1 out. 2014.

JIN, B. et al. Lewis acid-catalyzed in situ transesterification/esterification of microalgae in supercritical ethanol. **Bioresource Technology**, Amsterdam: Elsevier v. 162, p.341-349, jun. 2014.

JIN, Y. et al. New Conjugated Polymer Based on Dihydroindoloindole for LEDs. **Bulletin Of The Korean Chemical Society**, Seoul: Korean Chemical Society, v. 27, n. 7, p.1043-1047, 20 jan. 2006.

JUNIOR, R. F. P. Nióbio. In: BRASIL. Departamento Nacional De Produção Mineral. **Economia mineral do brasil**. Brasília: DNPM, 2009. P. 129-147. Disponível em:

<<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=1461>>. Acesso em: 02 set. 2013.

JUNIOR, R. F. P. Nióbio. In: BRASIL. Departamento Nacional De Produção Mineral. **Sumário Mineral 2015**. Brasília: DNPM, 2015. P. 88-89. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>>. Acesso em: 16 set. 2016.

KIKUCHI, K. et al. Syntheses and Structure–Activity Relationships of 5,6,7,8-Tetrahydro-5,5,8,8-tetramethyl-2-quinoxaline Derivatives with Retinoic Acid Receptor α Agonistic Activity. **Journal Of Medicinal Chemistry**, Washington: American Chemical Society, v. 43, n. 3, p.409-419, fev. 2000.

KIM, B.; CHUNG, K.; KIM, J. Molecular Design Principle of All-organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemistry - A European Journal**, [s.l.], v. 19, n. 17, p.5220-5230, 11 mar. 2013.

KRUTOSÍKOVÁ, A.; GRACZA, T. Recent Studies in Chemistry of Hetero Analogs of Pentalene Dianion. **Topics In Heterocyclic Chemistry**, Berlin: Springer, p.3-37, 2008.

KRZESZEWSKI, M. et al. Tetraaryl-, Pentaaryl-, and Hexaaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles: Synthesis and Optical Properties. **The Journal Of Organic Chemistry**, Washington: American Chemical Society, v. 79, n. 7, p.3119-3128, 4 abr. 2014.

KRZESZEWSKI, M.; GRYKO, D. T. χ -Shaped Bis(areno)-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles Generated by Oxidative Aromatic Coupling. **The Journal Of Organic Chemistry**, Washington: American Chemical Society, v. 80, n. 5, p.2893-2899, 6 mar. 2015.

KUMAGAI, T. et al. A New Reaction of Nitrene With 1H-Azepine Derivatives: A Formation of 2,6-Diazabicyclo[3.3.0]octadiene and 2,8-Diazabicyclo[3.2.1]octadiene. **Tetrahedron Letters**, Oxford: Pergamon Press, v. 24, n. 22, p.2275-2278, 1983.

LACERDA JUNIOR, V. et al. The Growing Impact of Niobium in Organic Synthesis and Catalysis. **Aldrichimica Acta**, Milwaukee, v. 45, n. 1, p.19-27, 2012. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/ifb/acta/v45/acta-vol45-2012.html#1/z>>. Acesso em: 02 jan. 2018.

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

LANDMAN, M. et al. Di-tungsten Bis-carbene Complexes Linked by Condensed Heteroaromatic Spacers. **Zeitschrift Für Naturforschung B**, Berlin: Walter de Gruyter GmbH, v. 62, n. 3, p.419-426, 1 jan. 2007.

LAQUAI, F. et al. Excitation Energy Transfer in Organic Materials: From Fundamentals to Optoelectronic Devices. **Macromolecular Rapid Communications**, [s.l.], v. 30, n. 14, p.1203-1231, 16 jul. 2009.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução de Henrique E. Toma, Koiti Araki, Reginaldo C. Rocha. São Paulo: Blucher, 1999.

LEE, M. et al. Tailoring of Energy Levels in D- π -A Organic Dyes via Fluorination of Acceptor Units for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.1-2, 16 jan. 2015.

MARTINS, L. M. et al. Improved synthesis of tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2- b]pyrroles a promising dye for organic electronic devices: An experimental and theoretical approach. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 148, p.81-90, jan. 2018.

MCCULLOCH, I. et al. Semiconducting Thienothiophene Copolymers: Design, Synthesis, Morphology, and Performance in Thin-Film Organic Transistors. **Advanced Materials**, Weinheim: Wiley-Blackwell, v. 21, n. 10-11, p.1091-1109, 20 mar. 2009.

NASSERI, M. A.; ALLAHRESANI, A.; ESMAEILI, A. A.. Niobium Pentachloride Catalyzed One-Pot Multicomponent Condensation Reaction of -Naphthol, Aryl Aldehydes and Cyclic 1, 3-Dicarbonyl Compounds. **Letters In Organic Chemistry**, Bussum: Bentham Science Publishers Ltd., n. 11, p.91-96, 2014.

NOH, Y. et al. High-photosensitivity p-channel organic phototransistors based on a biphenyl end-capped fused bithiophene oligomer. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 86, n. 4, p.043501, 24 jan. 2005.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 5. ed. Stamford: Cengage Learning, 2015. 784 p.

RONCALI, J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. **Chemical Reviews**, Washington: American Chemical Society, v. 92, n. 4, p.711-738, 1992.

SANTOS, D. A. et al. Niobium(V) Chloride as Catalyst in Diels-Alder Reaction of Furan Ring. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], p.882-886, 2014.

SATOH, Y.; YASUDA, K.; OBORA, Y. Strategy for the Synthesis of Pyrimidine Derivatives: NbCl₅-Mediated Cycloaddition of Alkynes and Nitriles. **Organometallics**, Washington: American Chemical Society, v. 31, n. 15, p.5235-5238, 13 ago. 2012.

STĘŚYCKI, R. et al. Z-Shaped Pyrrolo[3,2-b]pyrroles and Their Transformation into π -Expanded Indolo[3,2-b]indoles. **Chemistry - A European Journal**, Weinheim: Wiley-blackwell, v. 22, n. 15, p.5198-5203, 18 fev. 2016.

SMITH, M. B. **March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structures**. 7. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2013. 2080 p.

STOKES, B. J. et al. Intramolecular C-H Amination Reactions: Exploitation of the Rh² (II)-Catalyzed Decomposition of Azidoacrylates. **Journal Of The American Chemical Society**, Washington: American Chemical Society, v. 129, n. 24, p.7500-7501, jun. 2007.

TANAKA, S. et al. 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole: The Electronic Structure Elucidated by Photoelectron Spectroscopy. **Bulletin Of The Chemical Society Of Japan**, Tóquio: Chemical Society of Japan, n. 60, p.1981-1983, 1987.

TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 48, n. 2, p.183-185, 13 jan. 1986.

TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A.. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 51, n. 12, p.913-915, 21 set. 1987.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 2. ed. Weinheim: Wiley-vch, 2012. 592 p.

WANG, R. et al. NbCl₅-Catalyzed one-pot Mannich-type reaction: three component synthesis of β -amino carbonyl compounds. **Tetrahedron Letters**, Oxford: Pergamon Press, v. 48, n. 12, p.2071-2073, mar. 2007.

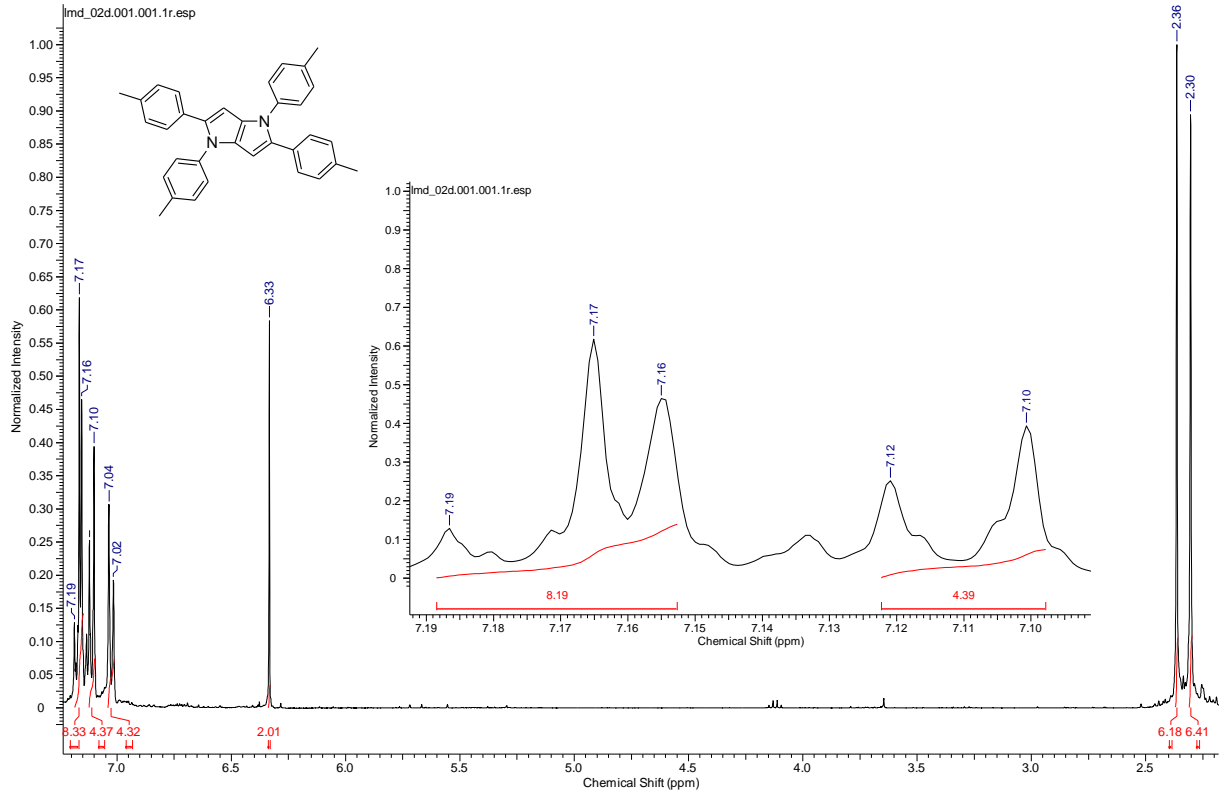
WU, J. et al. Pyrrolo-[3,2-b]pyrroles for Photochromic Analysis of Halocarbons. **Analytical Chemistry**, Washington: American Chemical Society, v. 88, n. 2, p.1195-1201, 19 jan. 2016.

YOO, B. W. et al. Efficient and Selective Reduction of Aromatic Nitro Compounds to Aromatic Amines by NbCl₅/Indium System. **Bulletin Of The Korean Chemical Society**, Seoul: Korean Chemical Society, v. 33, n. 9, p.2851-2852, 20 set. 2012.

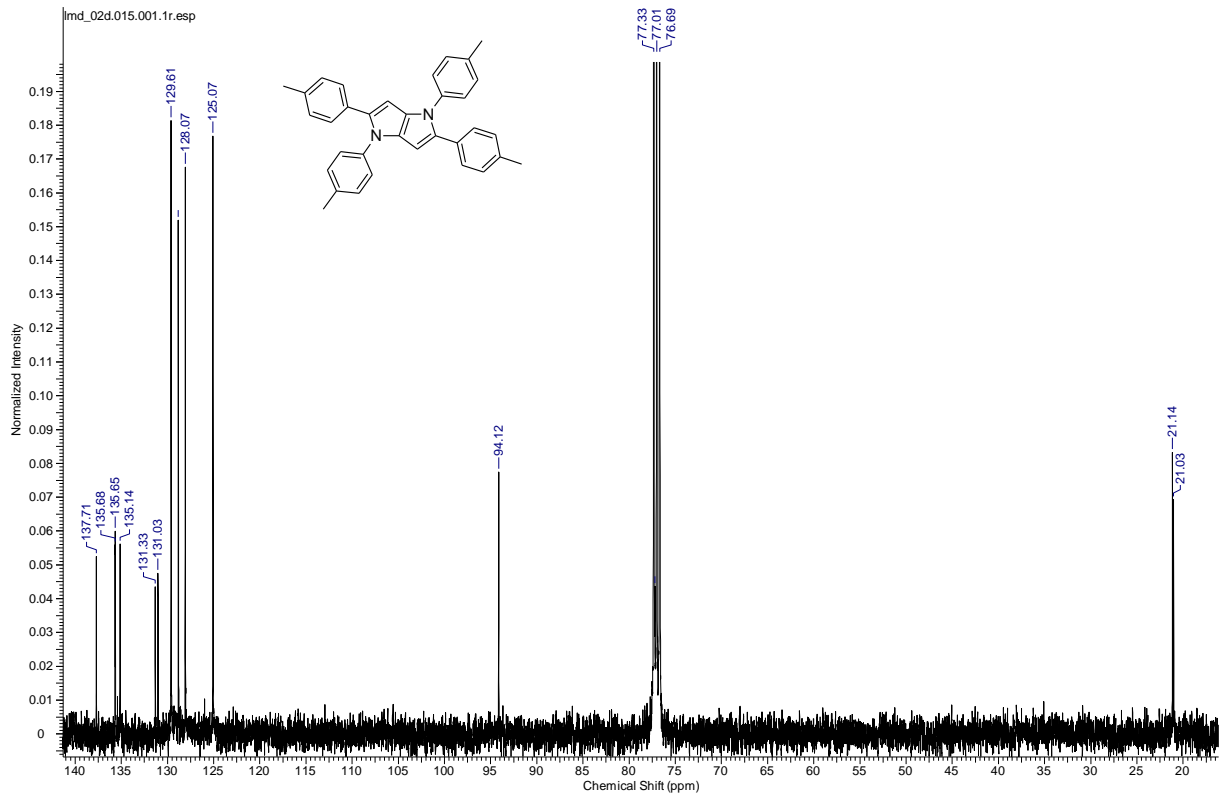
APÊNDICES

Espectros de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos 33(a-j),(a-g).

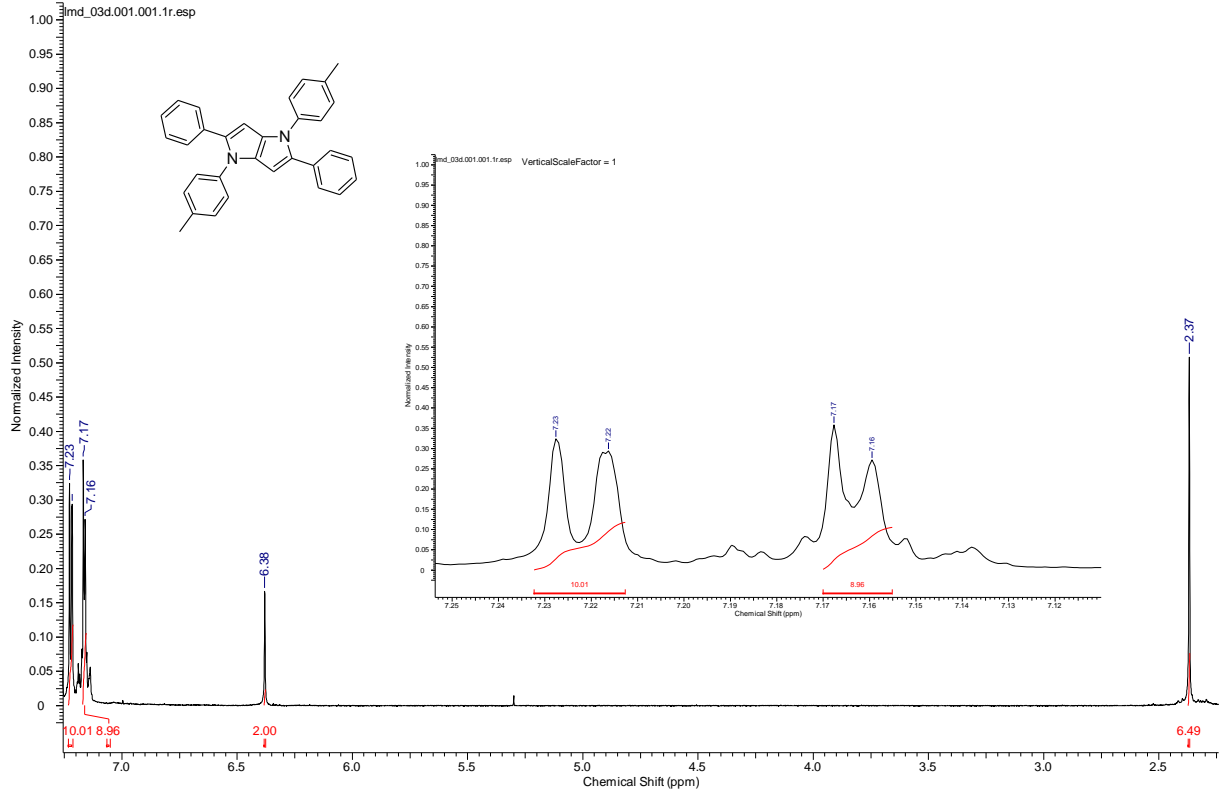
Espectro de RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) do composto 33aa.



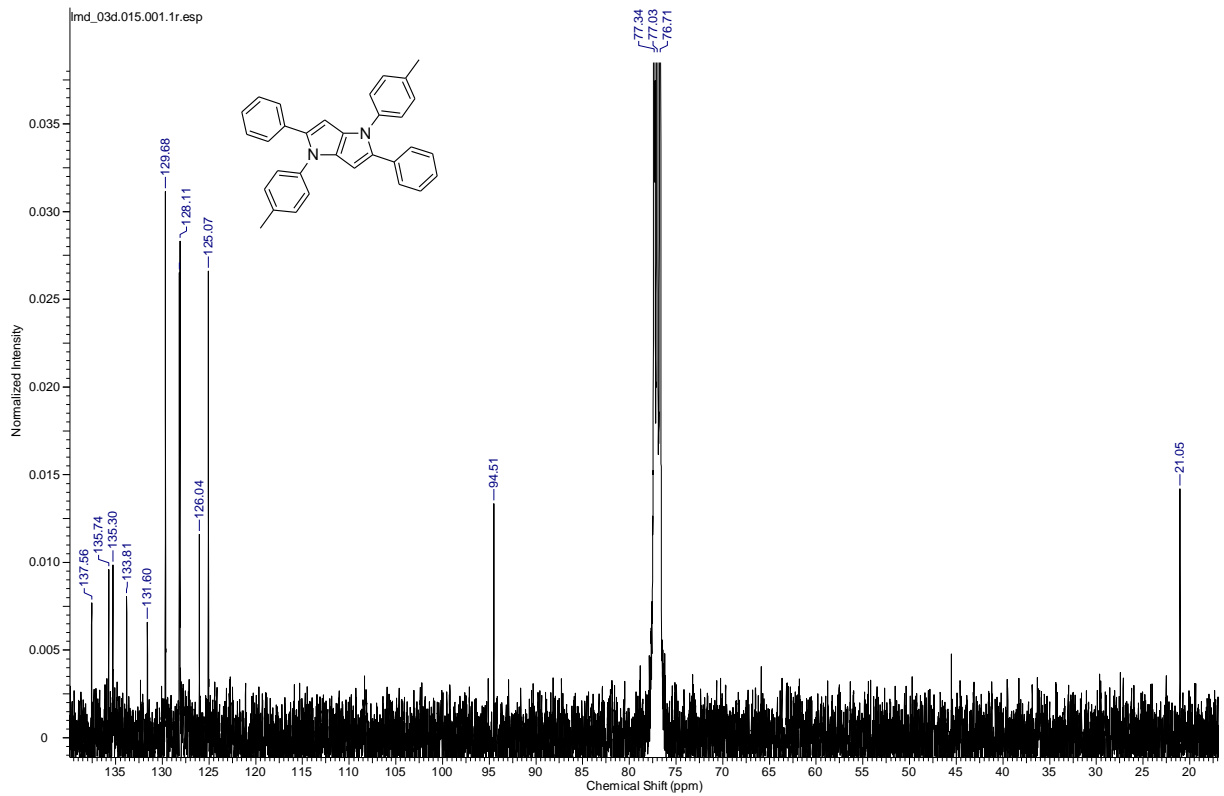
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz, CDCl_3) do composto 33aa.



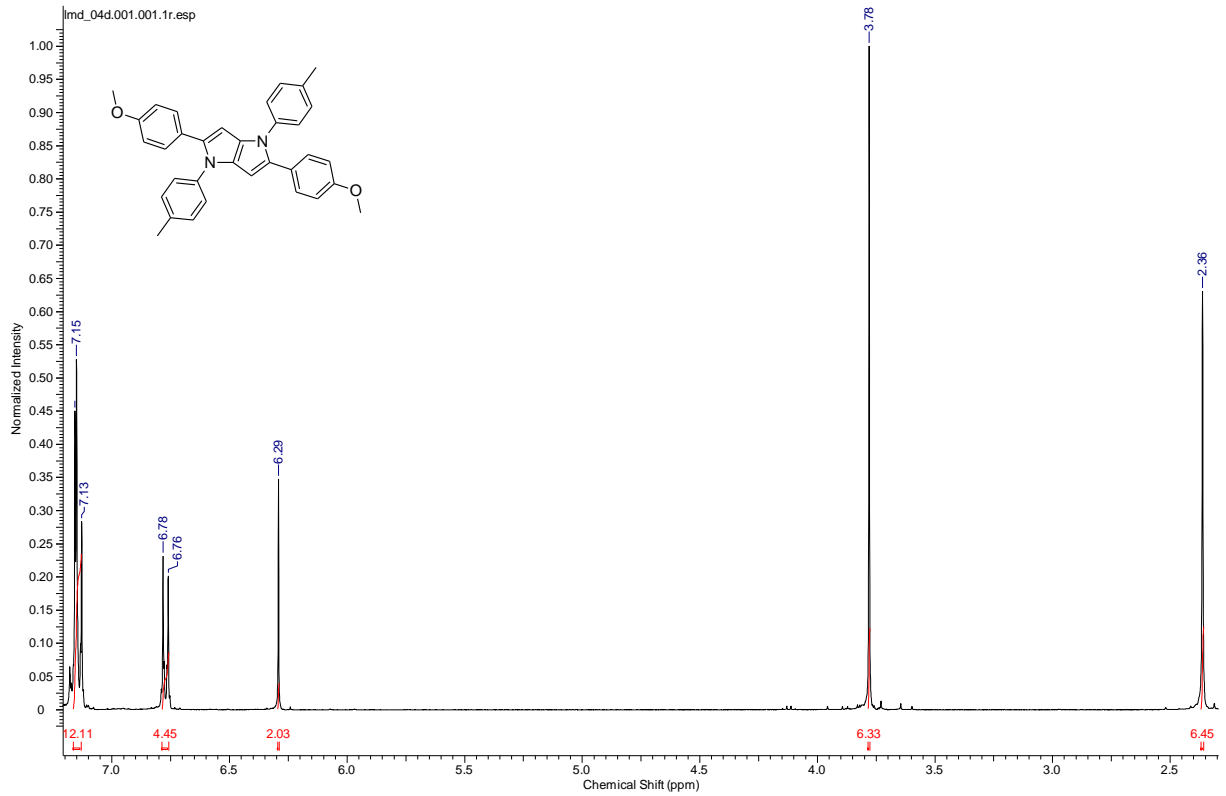
Espectro de RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) do composto **33ba**.



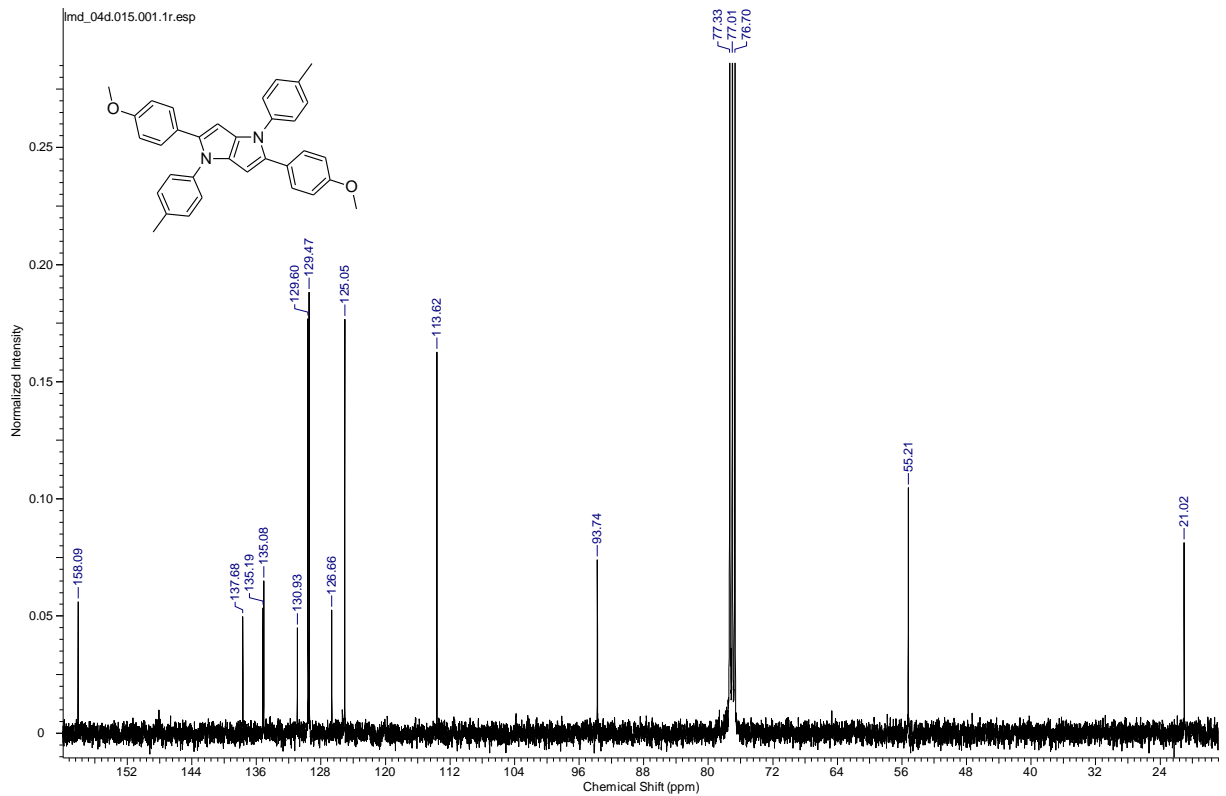
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz, CDCl_3) do composto **33ba**.



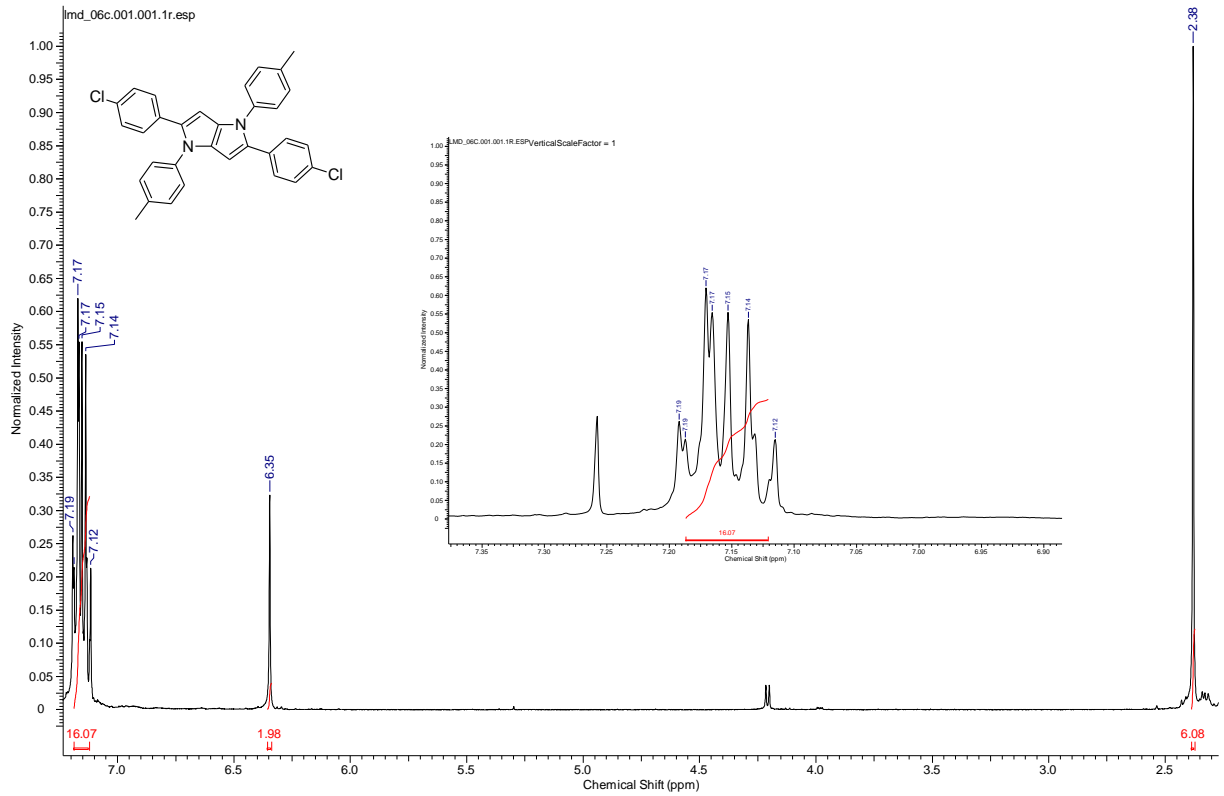
Espectro de RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) do composto **33ca**.



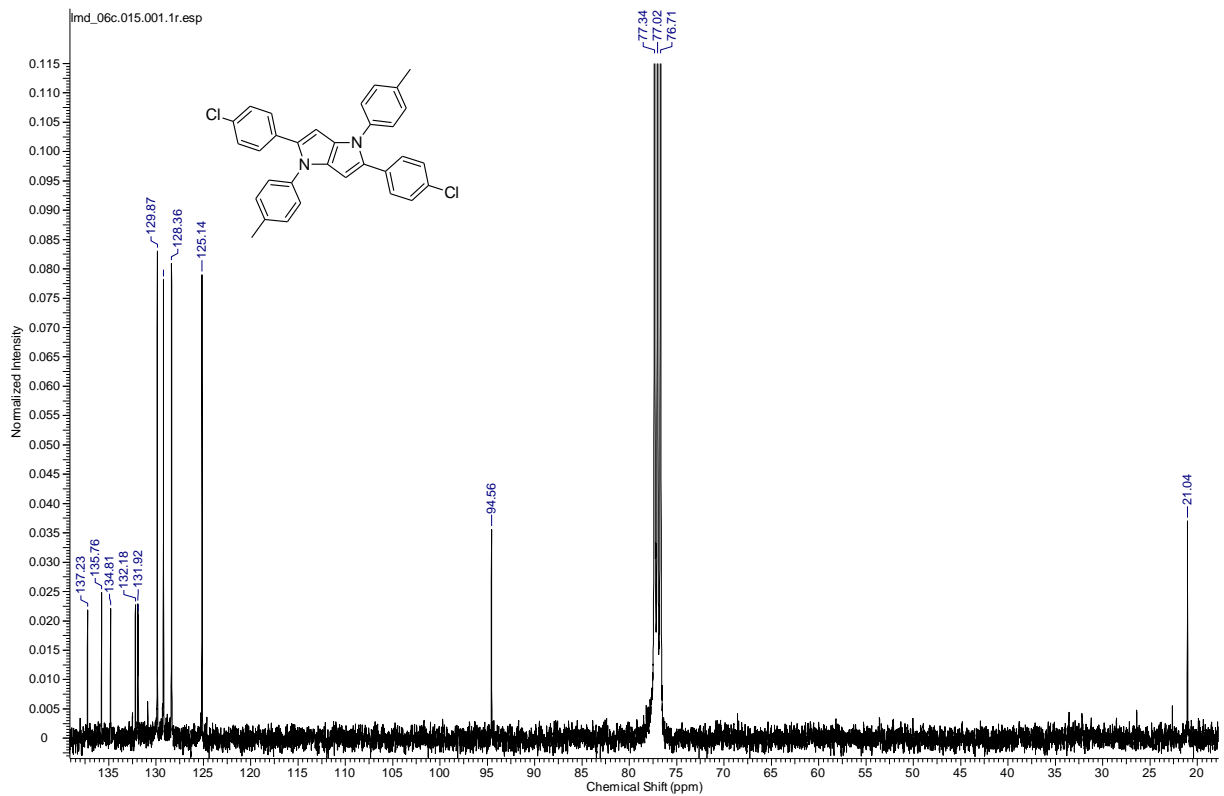
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz, CDCl_3) do composto **33ca**.



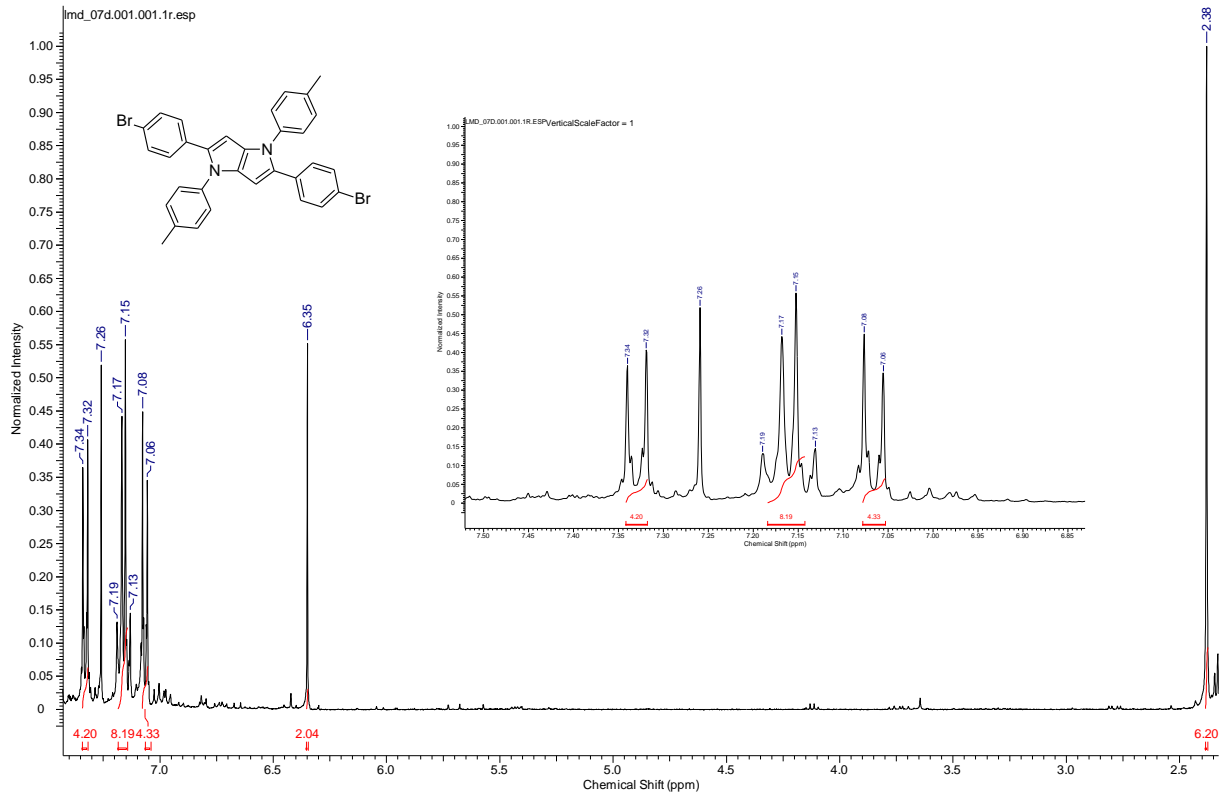
Espectro de RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) do composto **33da**.



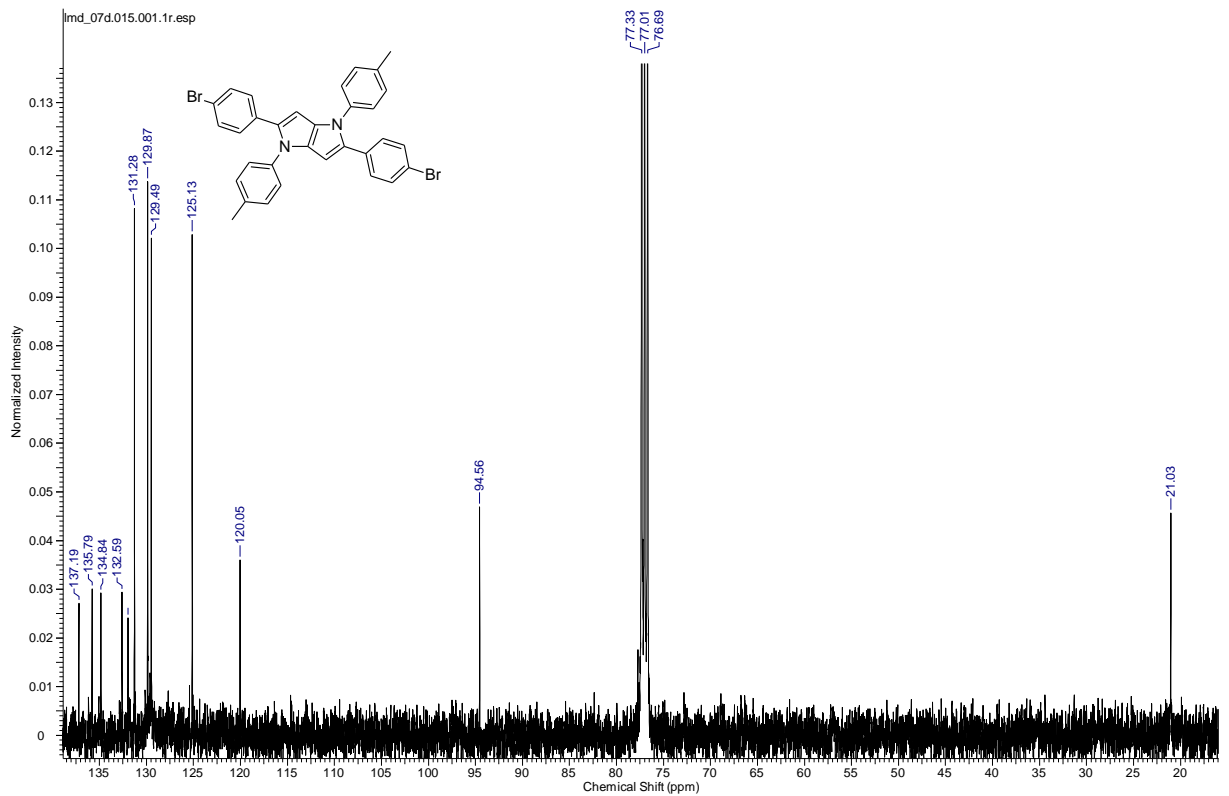
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz, CDCl_3) do composto **33da**.

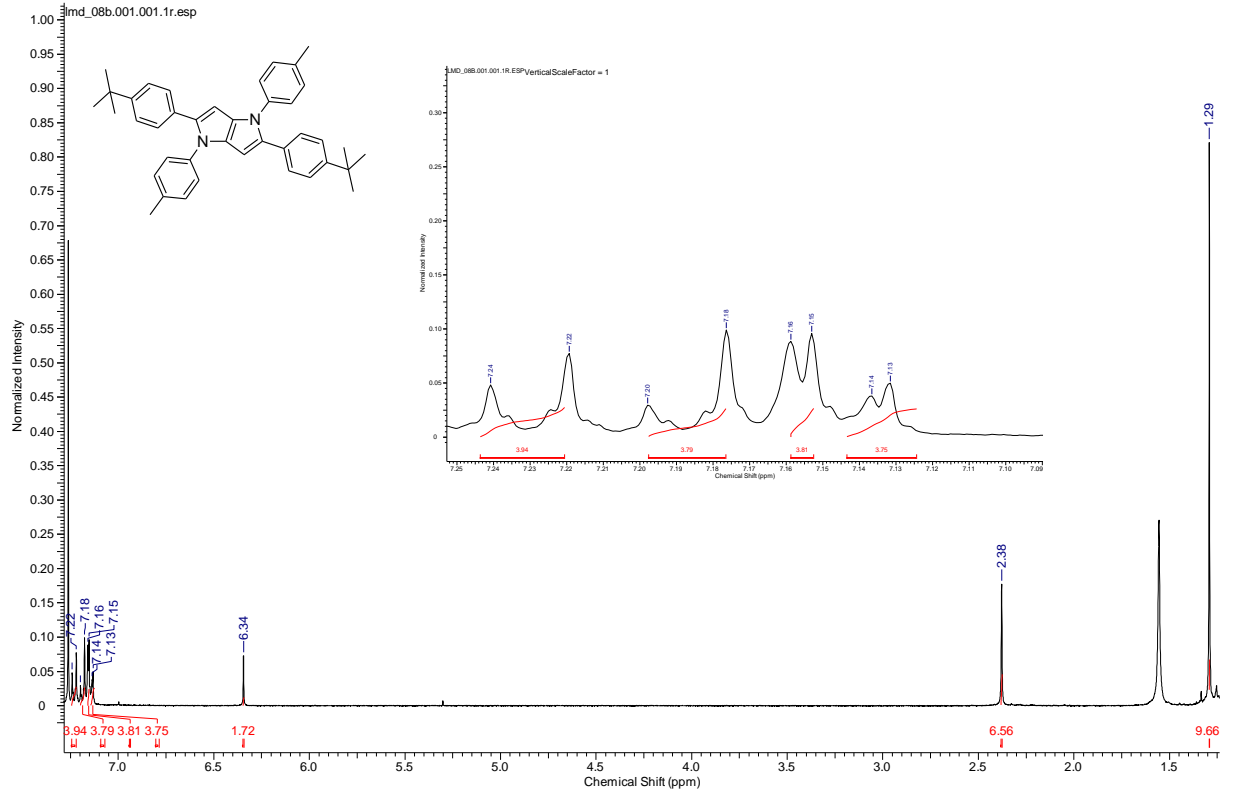


Espectro de RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) do composto **33ea**.

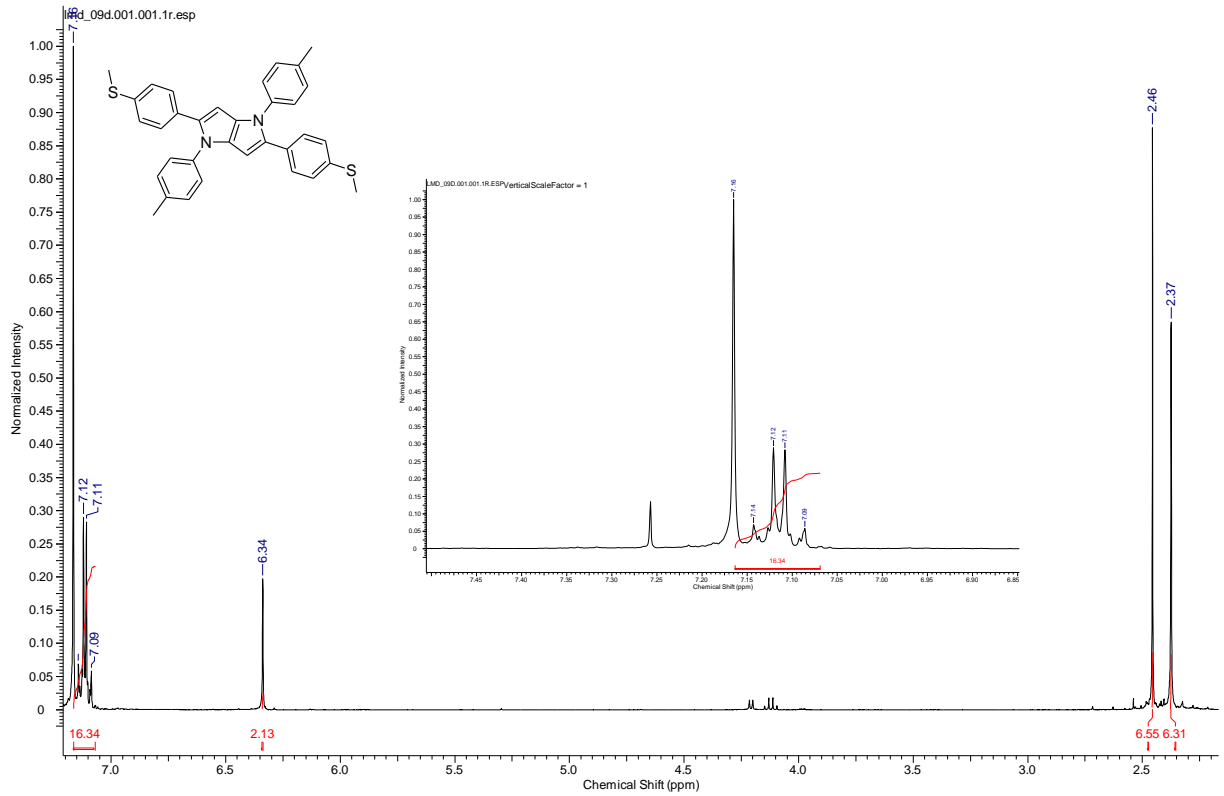


Espectro de RMN ^{13}C (100MHz, CDCl_3) do composto **33ea**.

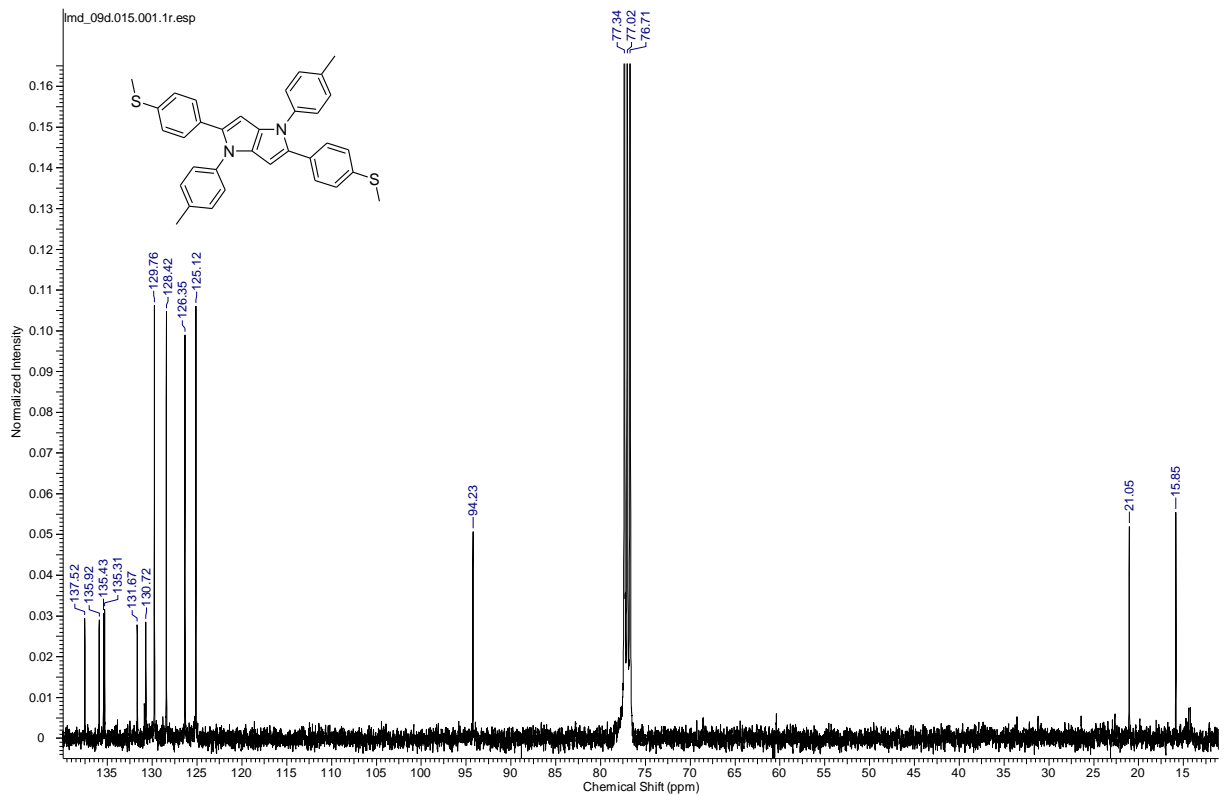


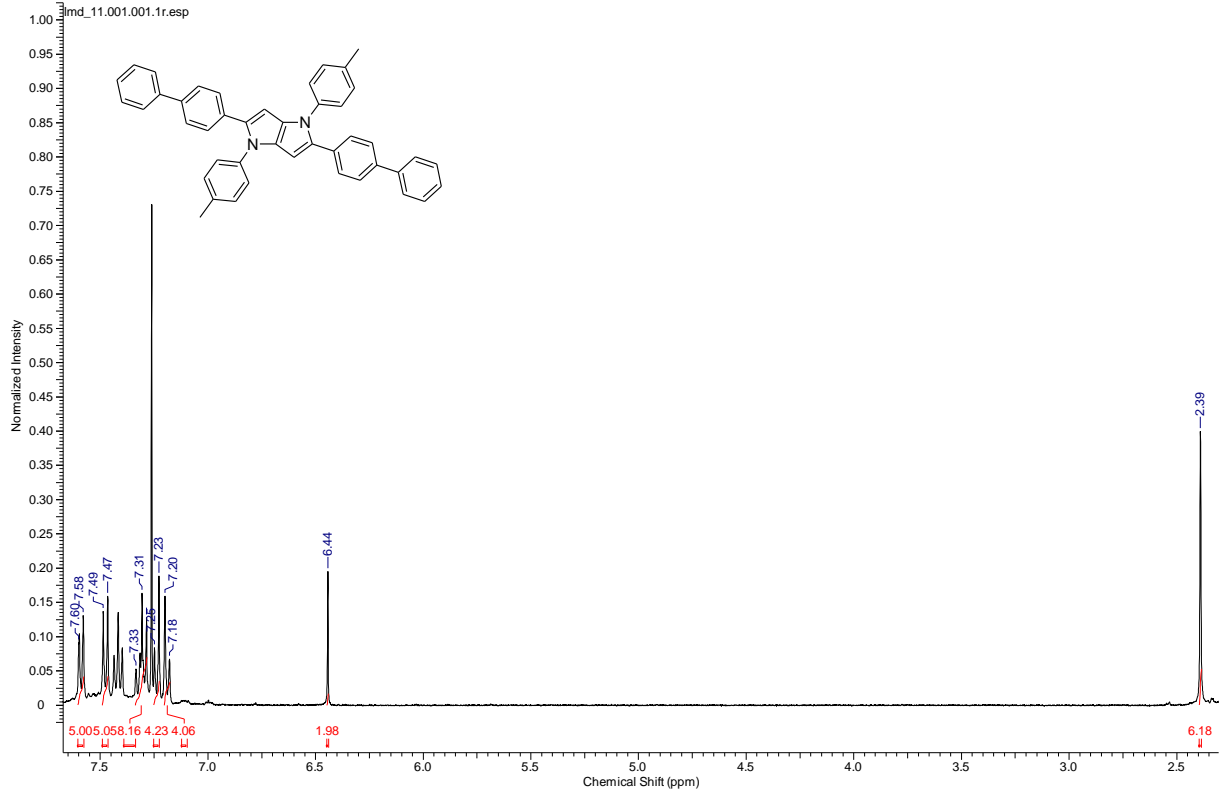
Espectro de RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) do composto **33fa**.

Espectro de RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) do composto **33ga**.

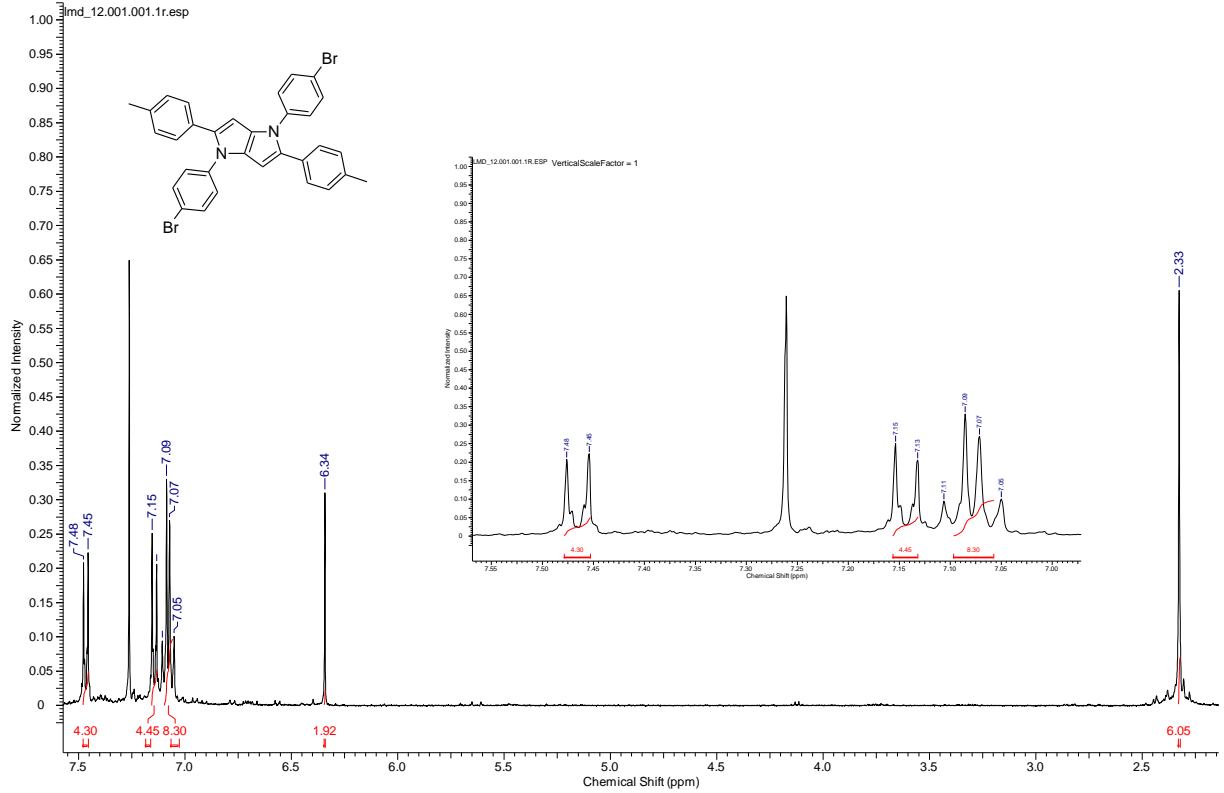


Espectro de RMN ^{13}C (100MHz, CDCl_3) do composto **33ga**.

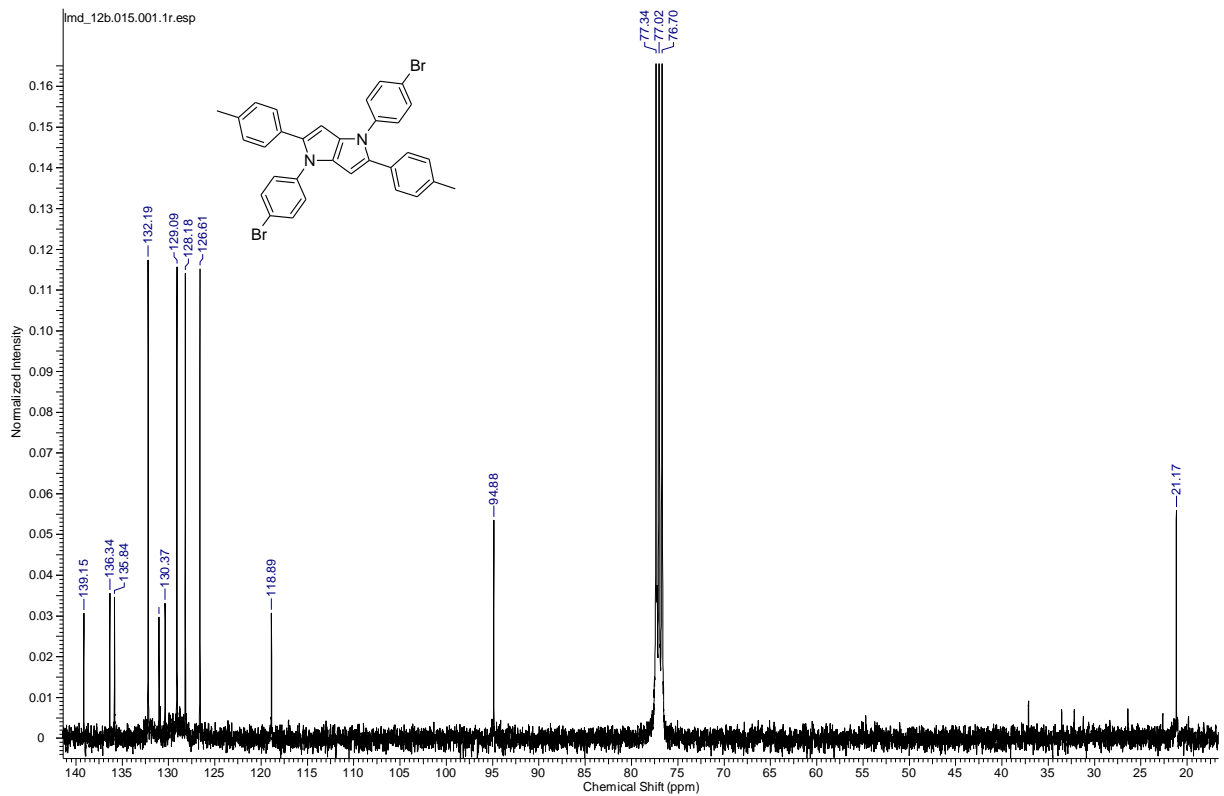


Espectro de RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) do composto **33ha**.

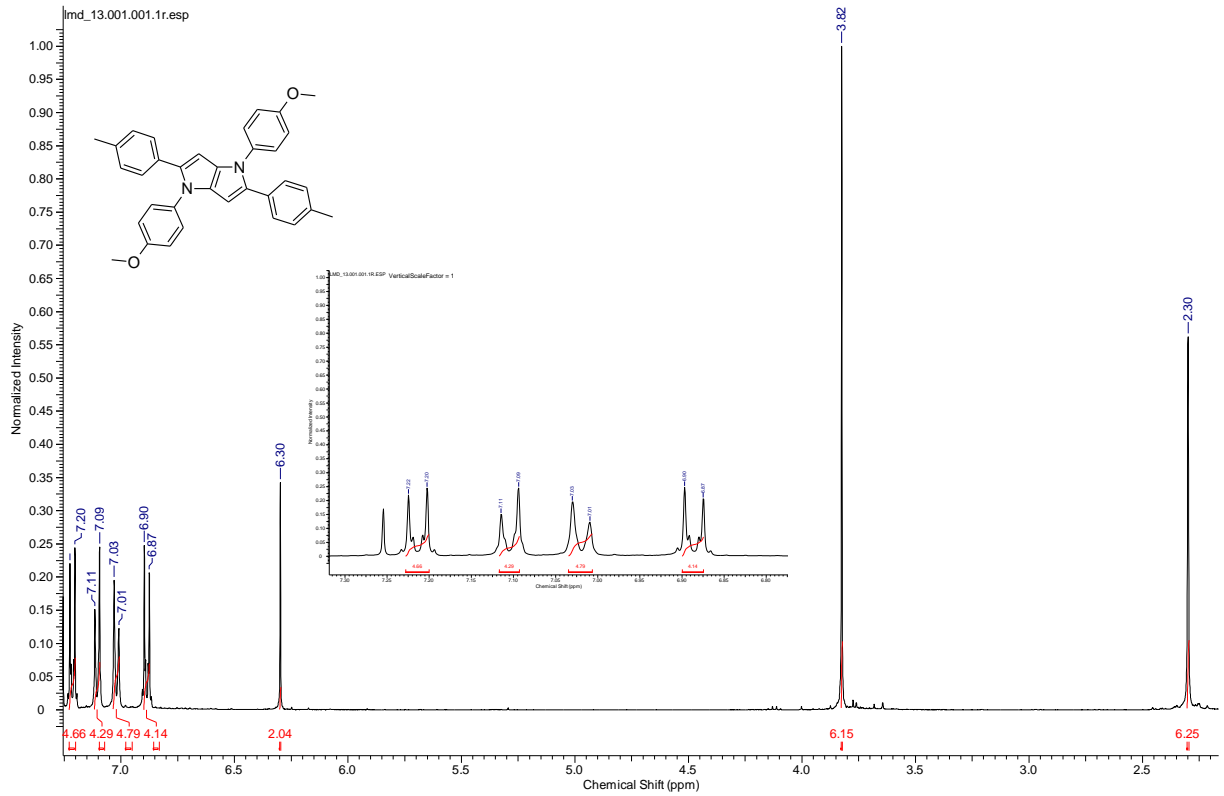
Espectro de RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) do composto **33ab**.



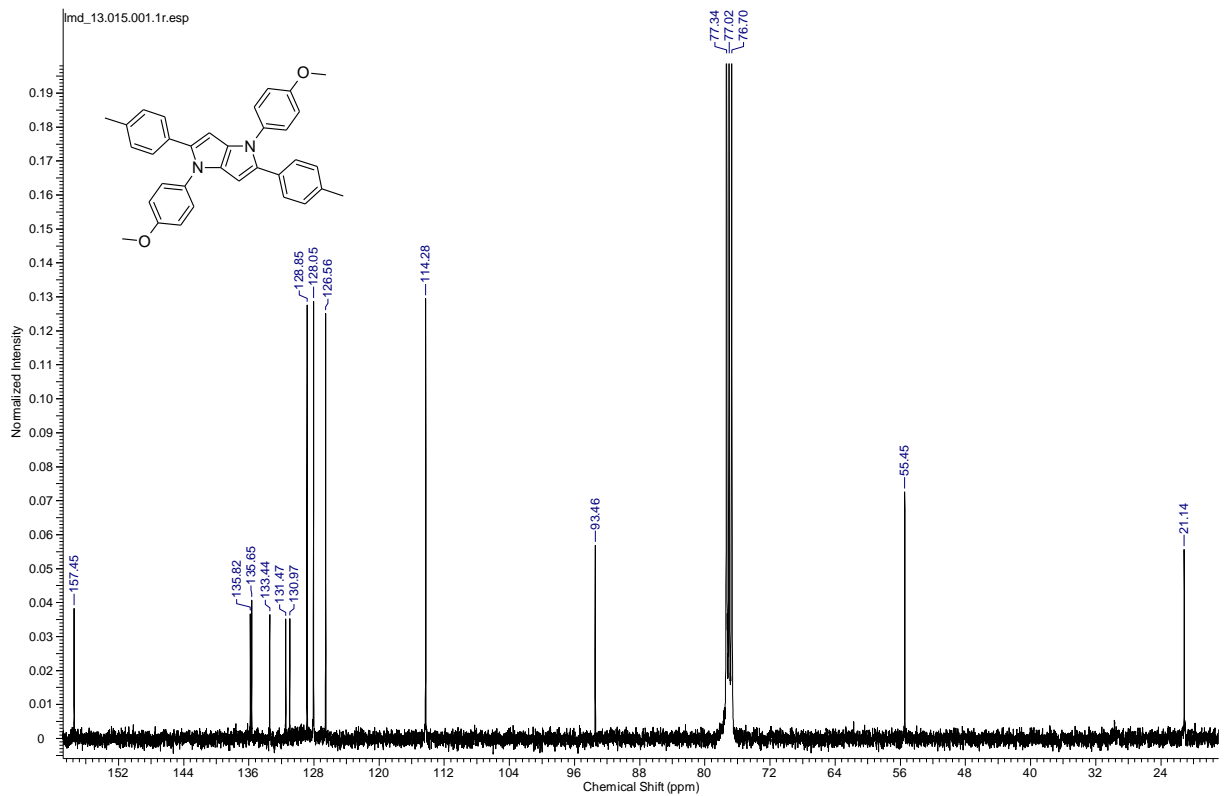
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz, CDCl_3) do composto **33ab**.



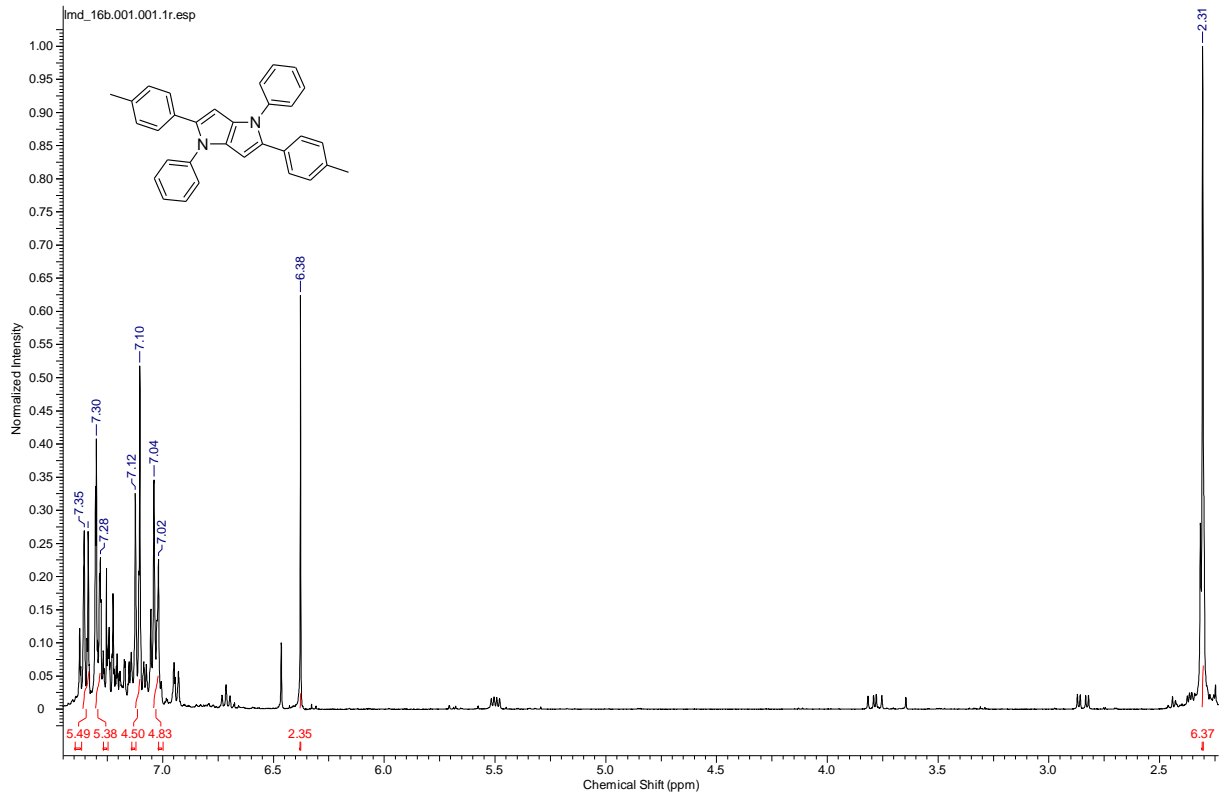
Espectro de RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) do composto **33ac**.



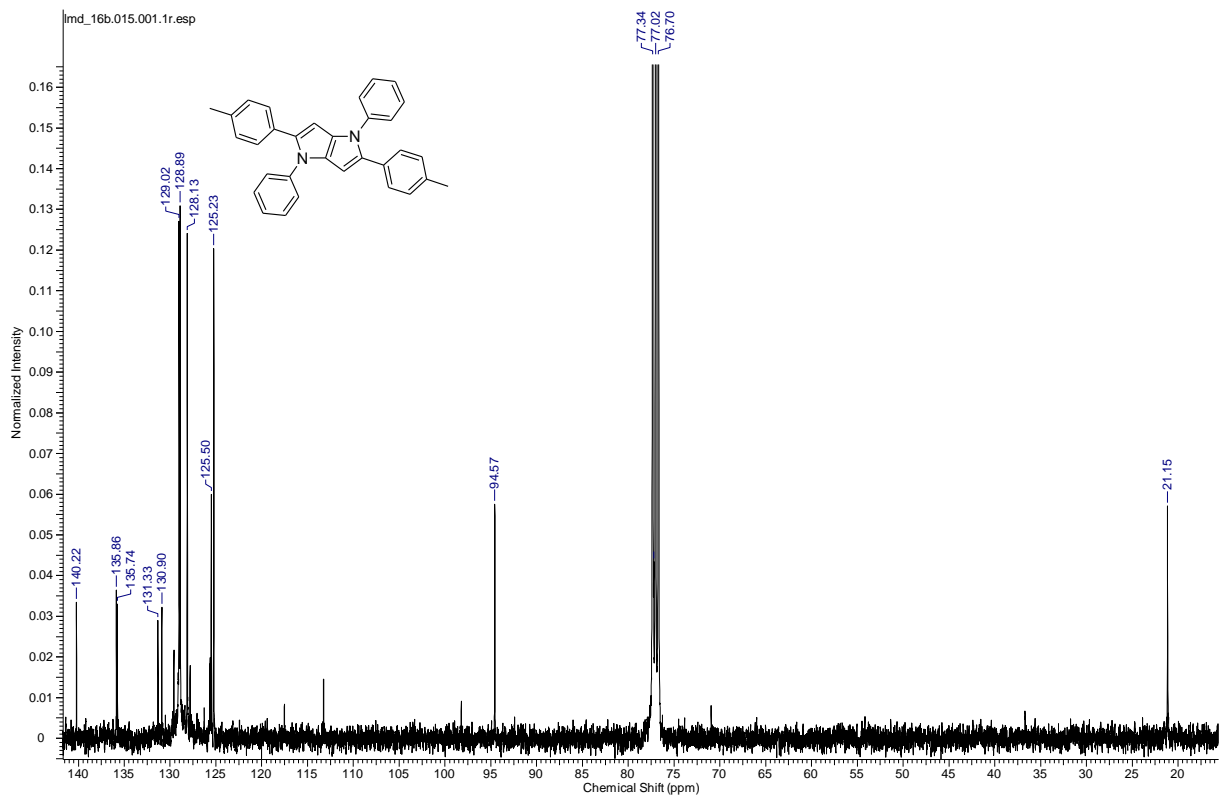
Espectro de RMN ^{13}C (100MHz, CDCl_3) do composto **33ac**.

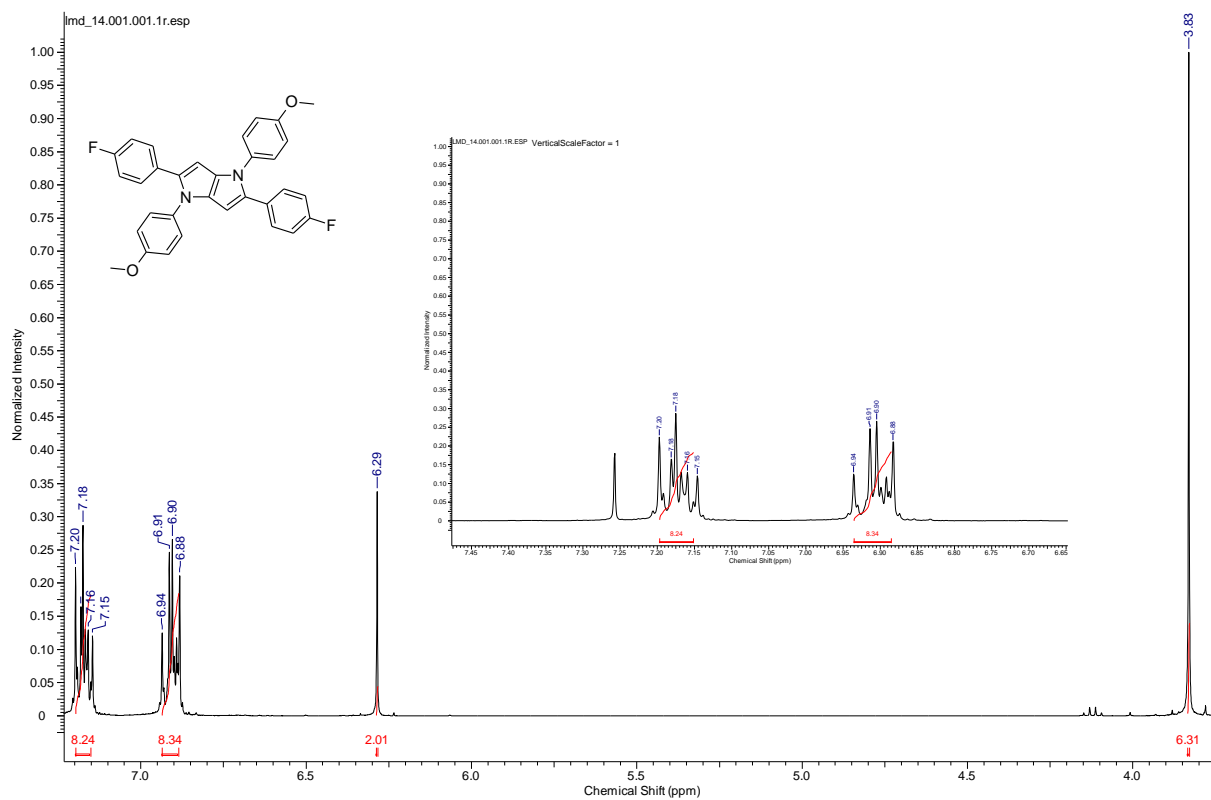


Espectro de RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) do composto **33ad**.



Espectro de RMN ^{13}C (100MHz, CDCl_3) do composto **33ad**.



Espectro de RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) do composto **33ic**.Espectro de RMN ^{13}C (100MHz, CDCl_3) do composto **33ic**.