

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

PAULA BEATRIZ OSHIRO

**ESTUDOS SOBRE A SÍNTESE DE 4H-CROMENOS PROMOVIDA PELO
PENTACLORETO DE NIÓBIO PARA UTILIZAÇÃO COMO CORANTES
SENSIBILIZADORES EM CÉLULAS SOLARES**

Bauru

2015

Paula Beatriz Oshiro

**ESTUDOS SOBRE A SÍNTESE DE 4H-CROMENOS PROMOVIDA PELO
PENTACLORETO DE NIÓBIO PARA UTILIZAÇÃO COMO CORANTES
SENSIBILIZADORES EM CÉLULAS SOLARES**

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

Bauru

2015

Oshiro, Paula Beatriz.

Estudos sobre a síntese de 4*H*-cromenos promovida pelo pentacloreto de nióbio para utilização como corantes sensibilizadores em células solares / Paula Beatriz Oshiro, 2015

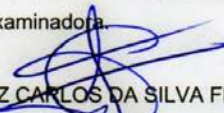
112 f.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho
Dissertação (Mestrado)– Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

1. Cromenos. 2. Pentacloreto de Nióbio. 3. Reação Multicomponente. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE PAULA BEATRIZ OSHIRO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 24 dias do mês de fevereiro do ano de 2015, às 09:00 horas, no(a) Sala 01 do prédio da Pós-graduação da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. DANIEL RINALDO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ANTONIO EDUARDO MILLER CROTTI do(a) Universidade de São Paulo / Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto / Departamento de Química, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de PAULA BEATRIZ OSHIRO, intitulada "Estudos sobre a síntese de 4H-Cromenos promovida pelo pentacloreto de nióbio para utilização como corantes sensibilizadores em células solares". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO
Prof. Dr. DANIEL RINALDO
Prof. Dr. ANTONIO EDUARDO MILLER CROTTI

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais e ao meu irmão, por acreditarem em mim, na minha capacidade e por estarem ao meu lado nos momentos mais difíceis e desanimadores dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

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

Ao meu pai Jaime, minha mãe Alice e ao meu irmão Gustavo, por acreditarem em mim e me apoiarem quando tomei a decisão de seguir na vida acadêmica. Pelo amor, amizade, carinho, exemplo e por estarem ao meu lado nos momentos de dificuldade.

Aos meus avós pela constante lição de vida. Em especial ao Odi Eiko que me ensinou o quanto o estudo é importante na vida. Estejam onde estiverem essa vitória também pertence a vocês.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho, por acreditar na minha capacidade desde a graduação, quando muitos não acreditavam. Pela confiança, ensinamentos, conselhos, críticas, paciência e risadas compartilhadas. Serei eternamente grata pela oportunidade.

Ao Prof. Dr. Manoel Lima de Menezes pela companhia no laboratório, por seus conselhos, ensinamentos, discussões e brincadeiras.

Agradeço aos colegas e amigos de laboratório, Bruno, Lucas, Willian (Monstro), Francienni (Cienni), Aloisio (Lollo), Giovanny (Vagabundo), Mayara (Santos), Paula (Paulinha) e Karla, pela ajuda durante os trabalhos, pelos momentos de estudos, brincadeiras e cumplicidades. Pelos sorrisos, abraços e brigas, que deixaram esta etapa ainda mais inesquecível na minha vida.

Agradeço aos amigos Renan (Pederneiras), José (Xossé), Letícia (Let's), Diogo, Marcos (Mark), Vanessa, Bruno (Barreto), Gustavo (Guts), Willian, Bruna, Rodrigo (Gatão), José Luiz (Tom), Abner e Daniel (Zão), pelo apoio, força nos momentos difíceis, pelas orações e principalmente pela amizade verdadeira. Porque mesmo quando distantes, estavam presentes em minha vida.

Ao CNPq pela bolsa concedida, à CBMM pelo Pentacloroeto de Nióbio e à FAPESP e CAPES pelo apoio financeiro.

“Até mesmo a menor das criaturas pode
mudar o rumo do mundo.”

Galadriel

RESUMO

Os derivados de *4H*-cromenos constituem uma importante classe de produtos naturais, e o interesse em sua química se dá por conta dos inúmeros efeitos biológicos e farmacêuticos, assim como sua utilização como intermediários nas sínteses de inúmeros produtos naturais e reagentes medicinais. Esses derivados podem ser obtidos através das reações multicomponentes (RMC). As RMC's ocorrem entre três ou mais reagentes em uma única etapa reacional, no mesmo frasco. São reações com economia de tempo e energia. O pentacloreto de nióbio é um ácido de Lewis forte, que apresenta grande aplicabilidade em reações orgânicas, incluindo as reações multicomponentes. Dentre os diversos métodos de síntese de derivados de *4H*-cromenos, desenvolveu-se neste trabalho a síntese através da reação multicomponente entre derivados de benzaldeído, 3,5-dimetóxfenol e acetoacetato de metila, utilizando pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis. As reações foram realizadas a temperatura ambiente, sob atmosfera inerte (N₂) e utilizando diclorometano anidro (CH₂Cl₂) como solvente, com um tempo reacional de 72 horas. Os produtos obtidos foram isolados por coluna cromatográfica em sílica gel e submetidos a análises de caracterização estrutural, fotoquímica e fotofísica para um estudo de sua potencial aplicação como corantes sensibilizadores de dispositivos fotoeletroquímicos de Grätzel. A análise dos resultados obtidos demonstram que o pentacloreto de nióbio é um bom promotor da reação multicomponente, obtendo-se bons rendimentos (62 a 91%).

Palavras chave: pentacloreto de nióbio, reações multicomponentes, cromenos.

ABSTRACT

4H-chromene derivatives constitute an important class of natural products, and the interest in its chemical occurs because of the numerous biological and pharmaceutical effects, as well their use as intermediates in the synthesis of numerous natural products and medicinal reagents. These derivatives can be obtained through the multicomponent reactions (MCR). The MCR's occur between three or more reagents in one reaction step only, in the same pot. These reactions have time and energy saving. The niobium pentachloride is a strong Lewis acid, which has wide applicability in organic reactions, including multicomponent reactions. Among the various methods of synthesis of *4H*-chromene derivatives, developed in this work, the synthesis by multicomponent reactions between benzaldehyde derivatives, 3,5-dimethoxyphenol and methyl acetoacetate, using niobium pentachloride as the Lewis acid, is described. The reactions were carried out at room temperature, under inert atmosphere (N_2), using dichloromethane anhydrous (CH_2Cl_2) as solvent with a reaction time of 72 hours. The obtained products were isolated by column chromatography on silica gel and subjected to analysis of structural characterization, photophysics and photochemistry for a study of their potential use as sensitizing dyes of Grätzel photoelectrochemical devices. Our results show that niobium pentachloride is a good promoter to multicomponent reaction studied, obtaining high yields (62- 91%).

Keywords: niobium pentachloride, multicomponent reaction, chromenes.

LISTA DE ABREVIACÕES

IV	Espectroscopia na região do infravermelho
RMC	Reação multicomponente
RMN ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN ^{13}C	Ressonância magnética nuclear de carbono
J	Constante de acoplamento
δ	Deslocamento químico em relação ao tetrametilsilano
EM	Espectrometria de Massas
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
t. a.	Temperatura ambiente
PF	Ponto de fusão
Mt	Megatoneladas (10^6 t)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
UV-Vis	Ultravioleta visível
λ	Comprimento de onda
$\Delta\lambda_{\text{st}}$	Deslocamento de Stokes
ϕ	Rendimento quântico de fluorescência
ε	Absortividade molar

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura dimérica do Nb ₂ Cl ₁₀	4
Figura 2: Ácido e base de Lewis	7
Figura 3: Estrutura básica do 4 <i>H</i> -cromeno.....	12
Figura 4: Exemplos de derivados de cromenos naturais.....	12
Figura 5: Diagrama de Jablonski.....	15
Figura 6: Célula sensibilizada por corante vs. célula convencional.....	18
Figura 7: Funcionamento de uma célula fotoeletroquímica de Grätzel	19
Figura 8: Exemplos de corantes sensibilizadores de célula solar	20
Figura 9: Espectro de RMN ¹ H para o composto 9a	27
Figura 10: Espectro de RMN ¹³ C para o composto 9a	29
Figura 11: Espectro na região do infravermelho para o composto 9a	29
Figura 12: Espectro de espectrometria de massa de alta resolução para o composto 9a	30
Figura 13: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda para o derivado 9a em etanol.	31
Figura 14: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda dos derivados cromênicos em etanol.	32
Figura 15: Gráfico de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda do composto 9a em etanol.	34
Figura 16: Gráfico de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda dos derivados cromênicos em etanol.....	35

ISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: RMC para obtenção de 4-aryl-3,4-di-hidrocinarinas	5
Esquema 2: RMC de Povarov	5
Esquema 3: Síntese de tetra-hidropiridinas	5
Esquema 4: Síntese de derivados quinolínicos	5
Esquema 5: Síntese de xantenos.....	6
Esquema 6: Esquema representativo de uma reação multicomponente.....	9
Esquema 7: Características das RMCs.....	10
Esquema 8: RMC de Mannich na presença de vários ácidos de Lewis	10
Esquema 9: Cicloadição entre álcool propargílico e derivados fenólicos.....	13
Esquema 10: Reação de fechamento de anel	13
Esquema 11: Reação de anelação de Michael-Tandem	13
Esquema 12: Reação multicomponente entre 3,5-dimetóxi-fenol (6), acetoacetato de metila (7) e derivados de benzaldeído (8a), promovida pelo NbCl ₅	24
Esquema 13: Reação multicomponente entre 3,5-dimetóxi-fenol (6), acetoacetato de metila (7) e derivados de benzaldeído (8a-t), promovida pelo NbCl ₅	25
Esquema 14: Proposta de mecanismo para a reação multicomponente promovida pelo NbCl ₅	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reserva e produção mundial do nióbio em 2012.....	2
Tabela 2: Classificação de ácidos de Lewis	8
Tabela 3: Catalisadores e rendimentos da reação de Mannich.....	11
Tabela 4: Resultados obtidos variando a concentração de catalisador e o tempo reacional. ..	24
Tabela 5: Resultados obtidos nas RMCs	25
Tabela 6: Comprimento de onda máximo de absorção para os derivados cromênicos em etanol.	32
Tabela 7: Resultados dos processos fotofísicos para os derivados de 4 <i>H</i> -cromenos	36

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	2
1.1	NIÓBIO	2
1.2	PENTACLORETO DE NIÓBIO	4
1.3	ÁCIDO DE LEWIS	7
1.4	REAÇÕES MULTICOMPONENTES	9
1.5	CROMENOS	12
1.6	PROCESSOS FOTOFÍSICOS	14
1.7	CÉLULAS SOLARES	18
2	OBJETIVOS	22
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
3.1	SÍNTESE DE DERIVADOS DE 4 <i>H</i> -CROMENOS PROMOVIDA PELO PENTACLORETO DE NIÓBIO	24
3.2	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS DERIVADOS CROMÊNICOS	31
4	PARTE EXPERIMENTAL	38
4.1	PROCEDIMENTO GERAL DAS REAÇÕES MULTICOMPONENTES NA PRESENÇA DE PENTACLORETO DE NIÓBIO PARA PREPARAÇÃO DE DERIVADOS 4 <i>H</i> -CROMENOS	38
4.2	ANÁLISES REALIZADAS	38
4.3	DADOS ESPECTROSCÓPICOS	40
5	CONCLUSÃO.....	48
6	REFERÊNCIAS.....	50

1. INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 NIÓBIO

Nióbio (Nb), nome dado em homenagem à Niobe, filha de Tântalo (mitologia), anteriormente chamado de columbium (Cb), foi descoberto em 1801 pelo britânico Hatchett (WEEKS, 1968). Em 1950 foi oficializado o nome nióbio pela IUPAC.

O nióbio não se apresenta em um estado livre na natureza, geralmente é encontrado em conjunto com o tântalo. Existem inúmeras espécies de minerais de nióbio e tântalo, as mais comuns são (JÚNIOR, 2013):

- $(\text{Fe, Mn})\text{M}_2\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$), conhecida como columbita ou tantalita, dependendo do metal predominante (GREENWOOD, 1992), podendo chegar a 76% de Nb_2O_5 .
- $(\text{Na}_3, \text{Ca})_2(\text{Nb, Ti})(\text{O, F})_7$, conhecido como pirocloro, contendo 71% de Nb_2O_5 no máximo.
- $(\text{Ba, Sr})_2(\text{Nb, Ti})_2(\text{O, OH})_7$, o bariopirocloro, com teor máximo de 67% de Nb_2O_5 .

O Brasil possui as maiores reservas mundiais de nióbio, seguido por Canadá (províncias de Québec e Ontário), Austrália (província da Austrália Ocidental), Egito, República Democrática do Congo, Groenlândia (território pertencente à Dinamarca), Rússia (Sibéria), Finlândia dentre outros (Tabela 1). É também o maior produtor mundial da substância, representando mais de 95 % do total mundial (JÚNIOR, 2013).

Tabela 1: Reserva e produção mundial do nióbio em 2012.

Países	Reservas (t)	Produção (t)
Brasil	10.565.750	82.214
Canadá	200.000	5.000
Outros países	nd	700
TOTAL	10.765.750	87.914

Fontes: DNPM/DIPLAM, *URGS Mineral Commodity Summaries-2013*

As reservas lavráveis de nióbio no Brasil estão nos estados de Minas Gerais, Amazonas, Goiás, Rondônia e Paraíba. Em Minas Gerais as principais reservas encontram-se em Araxá

com uma reserva lavrável de 400,7 Mt de minério de pirocloro, em Goiás as principais reservas estão em Catalão com reserva lavrável de 95,7 Mt de minério pirocloro, no Amazonas destaca-se o depósito de Pitinga, com uma reserva lavrável de 170,2 Mt de minério columbita-tantalita e de modo menos representativo, o Estado de Rondônia com reservas lavráveis de 5,8 Mt. Os teores variam em média de 0,23% a 1,85% de Nb_2O_5 contido (JÚNIOR, 2013).

O Nióbio é um metal de transição do grupo V, mesmo grupo do tântalo (Ta), vanádio (V) e dúbio (Db). Possui cor prateada, assim como a maioria dos metais de transição, e em sua forma pura é moderadamente mole e dúctil. É resistente a corrosão, devido a formação de óxido em sua superfície. Apresenta estados de oxidação de (-I) à (+V), porém apresenta baixa tendência de formar compostos iônicos nos estados de oxidação maiores (LEE, 1999). Possui número atômico 41 e massa atômica relativa de 92,9064 (McGRAW, 1977).

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

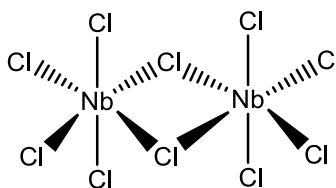
Aproximadamente 85 a 90% da produção mundial de nióbio é destinado à indústria de aços e ligas, que utilizam cerca de 40 a 70% do metal (ECKERT, 1996). O nióbio pode ser utilizado na fabricação de aços devido a sua afinidade com o carbono. Nos aços feitos com nióbio, são utilizados cerca de 400 gramas de nióbio para cada tonelada de aço (JÚNIOR, 2013).

Outra aplicação siderúrgica importante do nióbio é nas superligas, que são projetadas para resistir à atmosferas oxidantes, corrosivas e sob altas temperaturas por longos períodos de tempo. A INCONEL 718, é umas das superligas mais importantes, possuindo cerca de 5,3% de nióbio. Alguns motores de jatos, feitos a partir dessa liga podem possuir até 300 kg de nióbio puro. O nióbio também pode ser utilizado em lâmpadas de alta intensidade, em supercondutores, caracterizados pelo desaparecimento da resistência elétrica frente a temperaturas próximas ao zero absoluto, em implantes cirúrgicos, associado ao titânio; na produção de diamantes sintéticos; na proteção catódica através de cabos anódicos de nióbio platinizados em plataformas marinhas; na indústria eletrônica; e inclusive em lâminas de barbear (JÚNIOR, 2013).

1.2 PENTACLORETO DE NÍÓBIO

O pentacloreto de nióbio (NbCl_5) é obtido principalmente pela cloração do nióbio metálico a 300-350°C, sendo disponível comercialmente (SCHLEWTIZ, 1996). Apresenta-se como um sólido de cor amarelo limão, em forma de dímero (Figura 1), em contato com o ar se hidrolisa facilmente em HCl e NbOCl_3 ou $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. É solúvel em solvente orgânicos polares, como a acetonitrila (FAIRBROTHER, 1967).

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



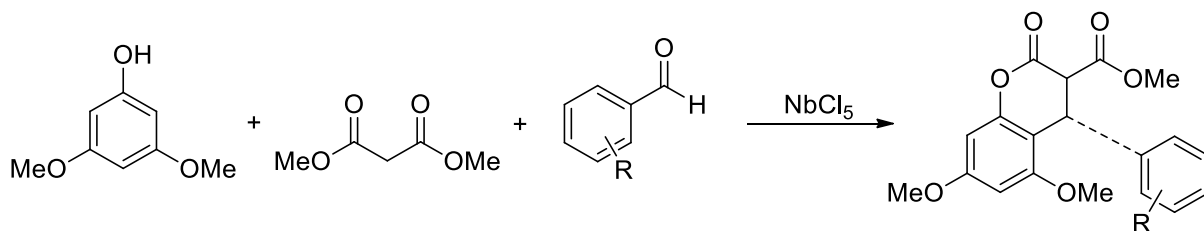
Em síntese orgânica, o NbCl_5 é altamente eletrofílico, agindo como um forte ácido de Lewis, devido a essa característica vem apresentando grande aplicabilidade em reações orgânicas (LACERDA JR. et al., 2012).

A reação de alquilação de Friedel-Crafts entre benzeno e etileno, levando a formação de produtos poli-alquilados em 1937, é o primeiro relato do uso do pentacloreto de nióbio como catalisador (GROSSE; IPATIEFF, 1937).

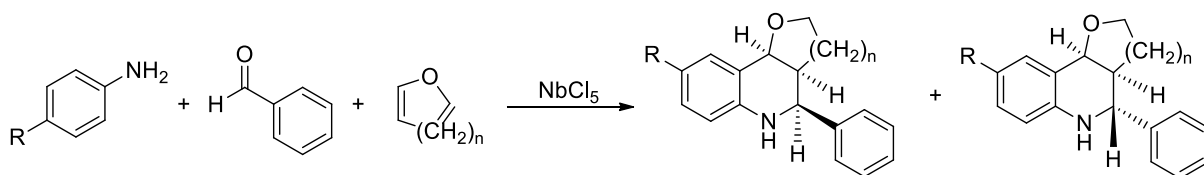
Outras reações estudadas sobre a aplicação dos compostos de nióbio em síntese orgânica são: reação de Biginelli, reação de Friedel-Crafts, acilação de alcoóis e fenóis, reações de Diels-Alder e aza Diels-Alder, reações de proteção e desproteção, reações de redução, reações multicomponentes, entre outras (ANDRADE, 2004; DOS SANTOS; SILVA-FILHO, 2012; LACERDA JR. et al., 2012)

O objetivo principal de nosso grupo de pesquisa é promover a aplicação do pentacloreto de nióbio como catalisador em diversos tipos de reações multicomponentes, onde podemos citar trabalhos recentes publicados na literatura, como por exemplo: o uso do NbCl_5 na síntese de 4-aryl-3,4-di-hidrocomarinas (DOS SANTOS; SILVA-FILHO, 2012) (Esquema 1), reação multicomponente de Povarov (SILVA, et al., 2012) (Esquema 2), síntese de tetra-hidropiridinas (MARTINS, 2013) (Esquema 3), síntese de derivados quinolínicos (ANDRADE, et al., 2014) (Esquema 4) e síntese de xantenos (BARTOLOMEU, 2014) (Esquema 5).

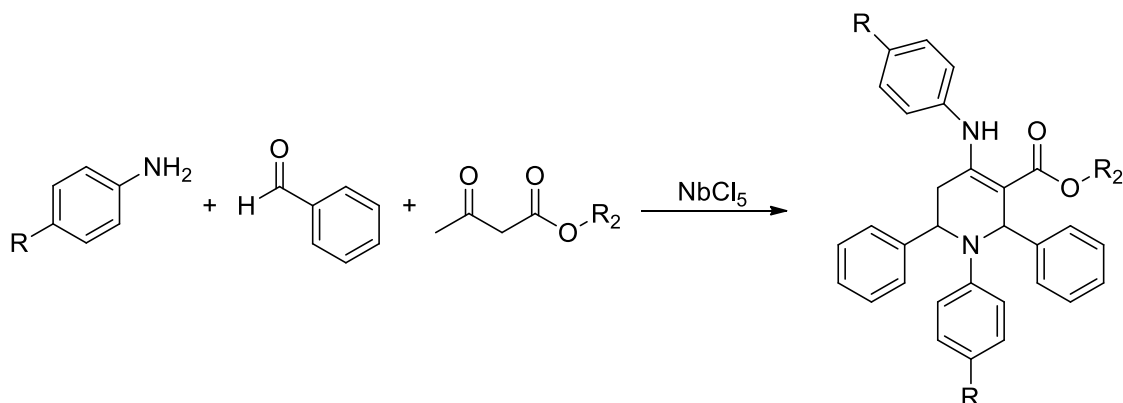
Esquema 1: RMC para obtenção de 4-aryl-3,4-di-hidrocumarinas (DOS SANTOS; SILVA-FILHO, 2012).



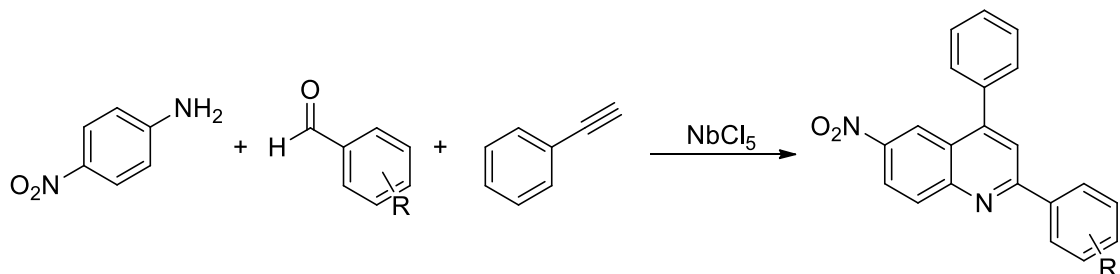
Esquema 2: RMC de Povarov (SILVA, et al., 2012).



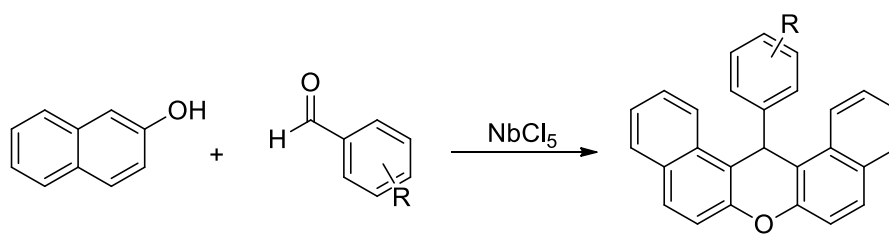
Esquema 3: Síntese de tetra-hidropiridinas (MARTINS, 2013).



Esquema 4: Síntese de derivados quinolínicos (ANDRADE, et al., 2014).



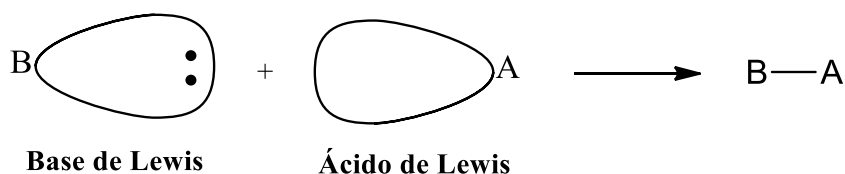
Esquema 5: Síntese de xantenos (BARTOLOMEU, 2014).



1.3 ÁCIDO DE LEWIS

Diversas teorias tentam explicar os conceitos e as características inerentes aos ácidos. Dentre elas, em 1938, Gilbert Newton Lewis, propôs uma definição mais ampla que as demais definições já existentes para ácidos e bases, como por exemplo, as definições propostas por Arrhenius e Bronsted-Lowry (CONSTANTINO, 2004). Um ácido de Lewis é uma substância que aceita um par de elétrons e uma base de Lewis é uma substância que doa um par de elétrons (McMURRY, 2010) (Figura 2).

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



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

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



(Onde X= halogênio ou grupo inorgânico)

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

A Tabela 2 mostra a classificação de alguns ácidos de Lewis.

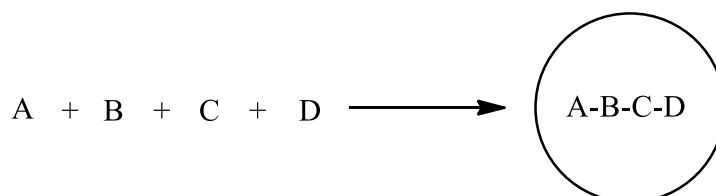
Tabela 2: Classificação de ácidos de Lewis (CONSTANTINO, 2004).

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

1.4 REAÇÕES MULTICOMPONENTES

Reações multicomponentes (RMCs) são geralmente definidas como um processo em que três ou mais reagentes combinam-se, em um mesmo frasco reacional, para formar um produto que tenha características estruturais de cada reagente utilizado, gerando produtos com uma boa complexidade estrutural em apenas uma etapa (Esquema 6). As RMCs também possuem vantagens adicionais de serem seletivas e terem economia de átomos (BIENAYMÉ, 2005), apresentando um papel muito importante na metodologia sintética moderna (ISAMBERT, 2008).

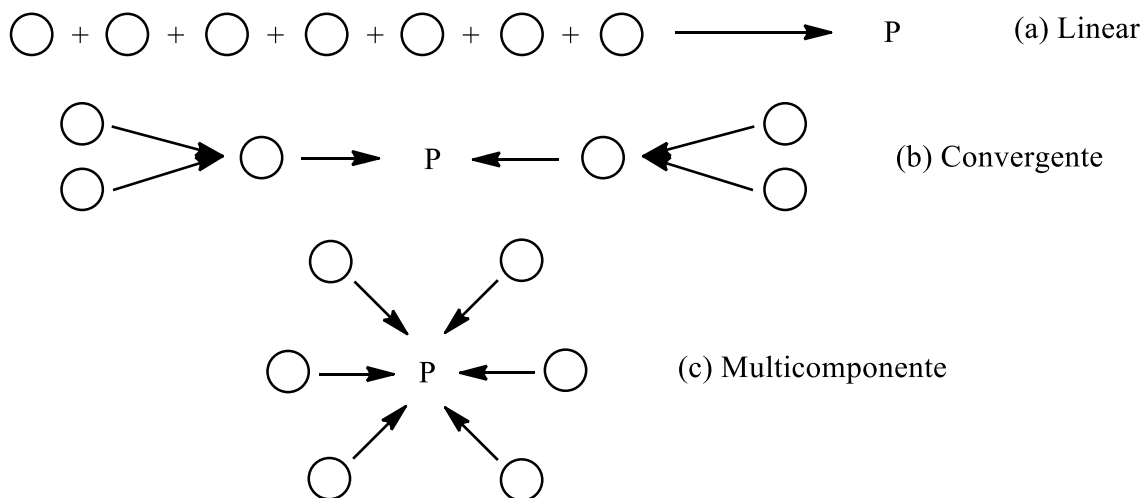
Esquema 6: Esquema representativo de uma reação multicomponente.



Apresentam como características principais uma ótima eficiência da formação de ligações químicas e alta convergência. O Esquema 7 apresenta algumas características das RMCs (ZHU; BIENAYMÉ, 2005). Os reagentes de partida podem se combinar de diferentes modos dependendo de sua reatividade:

- Linear: ocorre através de uma sequência de eventos, ou seja, a formação de uma determinada molécula torna a espécie em questão reativa frente a outro reagente presente no mesmo meio reacional. Isto ocorre de forma sequencial até a formação do produto final (Esquema 7a).
- Convergente: devido à reatividade, a reação pode ter início em mais de um ponto, ocorrendo então à união de dois intermediários vindos de outras reações no mesmo meio de reação (Esquema 7b).
- Multicomponente: quando os reagentes de partida apresentam grande afinidade, pode haver uma reação na qual não há formação de intermediários, mas a quantidade de diferentes produtos aumentará (Esquema 7c).

Esquema 7: Características das RMCs (ZHU; BIENAYMÉ, 2005).



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

A utilização de catalisadores (metálicos, ácidos ou enzimáticos) no desenvolvimento das RMCs também tem sido alvo de pesquisas em diversos grupos de pesquisas (JAIN; et al., 2008; WANG; et al., 2008; WANG; et al., 2007). O Esquema 8 apresenta a reação multicomponente de Mannich na presença de diferentes ácidos de Lewis.

Esquema 8: RMC de Mannich na presença de vários ácidos de Lewis (WANG, et al., 2007).

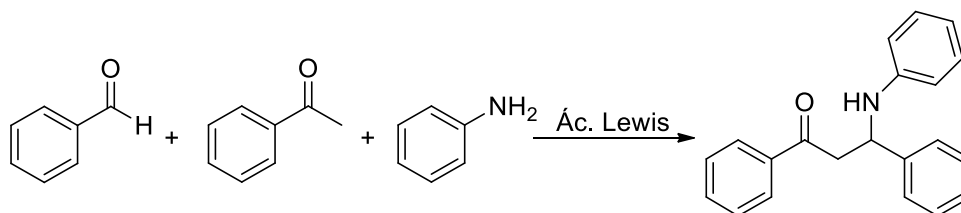


Tabela 3: Catalisadores e rendimentos da reação de Mannich (WANG, et al., 2007).

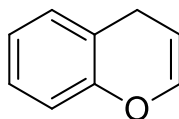
	Tempo (horas)	Rendimento (%)
Sem catalisador	48	0
AlCl₃	24	0
FeCl₃	24	0
InCl₃	24	0
NbCl₅	12	95

Analisando o esquema 8 e a tabela 3, podemos verificar que apenas o Pentacloreto de Nióbio (NbCl₅) é capaz de favorecer a ocorrência da RMC de Mannich, demonstrando o seu alto poder catalítico, favorecendo a ocorrência da reação em um bom tempo reacional com um ótimo rendimento, sendo que a mesma reação não se processa na presença de AlCl₃, um forte catalisador utilizado em diversas reações químicas.

1.5 CROMENOS

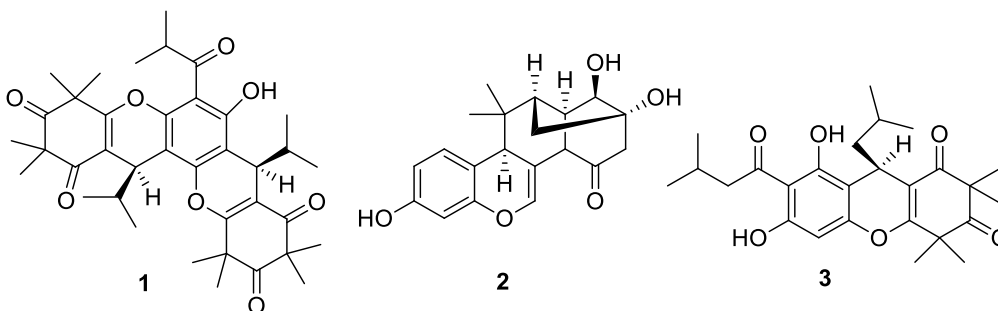
Derivados de cromenos são encontrados em muitos produtos naturais e acabaram recebendo uma atenção significativa dos químicos orgânicos devido às suas propriedades biológicas e farmacêuticas (ALBADI, 2013) (Figura 3). São frequentemente encontrados em moléculas biologicamente ativas e são amplamente utilizados em compostos com atividades antimicrobianas (EL-AGRODY, 2011), antioxidantes (ALVEY, 2008), antileishmania (NARANDER, 2009), antitumoral (RAMPA, 2005), hipotensores (TANDON, 1991), anti-proliferação (BRUNAVS, 1993), atividades e efeitos no sistema nervoso central (SNC) (EIDEN, 1991), bem como no tratamento da doença de Alzheimer (BRUHLMANN, 2001) e esquizofrenia (KESTEN, 1999). Além disso, eles funcionam como inibidores do vírus da gripe sialidases (SMITH, 1998). Exibem propriedades anti-inflamatória (CHENG, 2003), mutagênicas (HIRAMOTO, 1997), antiviral (MARTINEZ, 1997), anticoagulante (FOYE, 1991), atividades analgésicas (GAJBHIYE, 2008) e também atuam como feromônio sexual (BIANCHI, 1987).

Figura 3: Estrutura básica do 4*H*-cromeno.



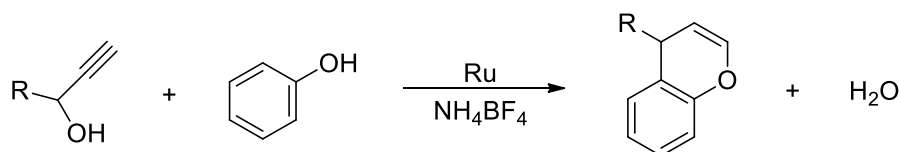
Alguns exemplos de derivados de cromenos incluem o Mirtucommulona-E (**1**), inibidor da α -glicosidase o Miroestrol (**2**), que apresenta atividade estrogênica, e o antibiótico Rhodomirtona (**3**) (COREY, 1993) (Figura 4).

Figura 4: Exemplos de derivados de cromenos naturais.

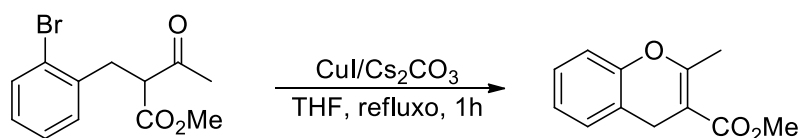


Os métodos mais comuns de síntese de derivados de cromenos são reações de cicloadição entre álcoois propargílicos e derivados fenólicos (NISHIBAYASHI, et al., 2002) (Esquema 9), reações de fechamento de anel entre brometos de arila e compostos 1,3-dicarbonílicos (FANG; LI, 2006) (Esquema 10) e reações de anelação de Michael-Tandem (YE, et al., 2006) (Esquema 11).

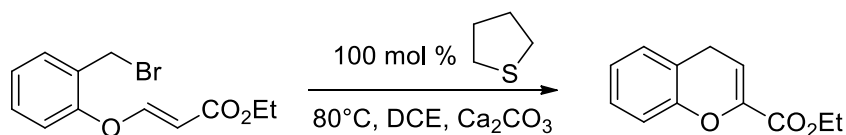
Esquema 9: Cicloadição entre álcool propargílico e derivados fenólicos (NISHIBAYASHI, et al., 2002).



Esquema 10: Reação de fechamento de anel (FANG; LI, 2006).



Esquema 11: Reação de anelação de Michael-Tandem (YE; et al., 2006).



1.6 PROCESSOS FOTOFÍSICOS

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

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

$$A = \varepsilon cb$$

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

1.6.1. Diagrama de Jablonski

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

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

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

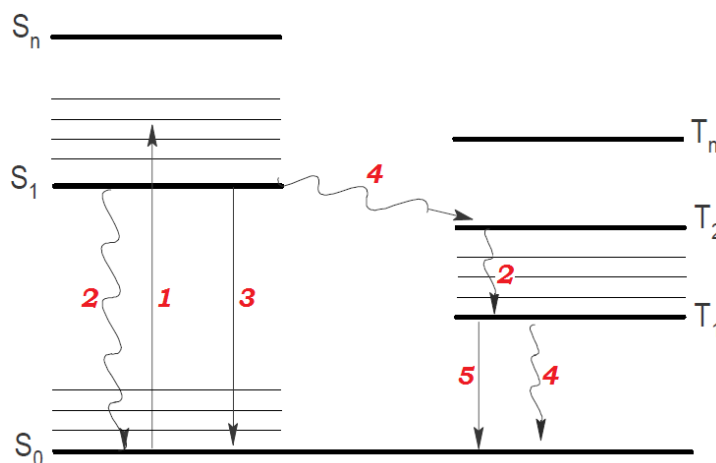
Transações não-radiativas: envolvem a conversão de um estado eletrônico para outra, sem a emissão de fótons. São classificados em conversão interna e cruzamento entre sistemas (LAKOWICZ, 1999).

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

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

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

Figura 5: Diagrama de Jablonski



Os estados eletrônicos singlete fundamental, primeiro e segundo são descritos por S_0 , S_1 , S_2 , respectivamente. Entre os estados eletrônicos, estão representados os subníveis que representam os estados vibracionais, os quais são desativados por processos de relaxação vibracional. Para os estados triplete, a descrição é: T_n , onde $n = 0, 1, 2$ (GILBERT; BAGGOTT, 1991).

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

1.6.2. Deslocamento de Stoke

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

Stokes observou que o espectro de fluorescência de uma espécie ocorria, usualmente, deslocado com relação ao espectro de absorção. Assim, a espécie fluorescente apresentava um excedente de energia menor que o fornecido pelo fóton no momento da excitação. Com base nas suas observações, Stokes estabeleceu um parâmetro (Eq. 2) que permite relacionar a solvatação dos estados fundamental e excitado através da diferença dos números de onda dos máximos de absorção e emissão (LAKOWICZ, 1999).

$$\Delta\nu = \nu_a - \nu_f$$

1.6.3. Deslocamento Solvatocrômicos

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

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

1.6.4. Rendimento Quântico de Fluorescência

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

$$\Phi_f = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moléculas fluorescentes por unidade de tempo por unidade de volume}}{\text{n}^\circ \text{ de quanta absorvidos por unidade de tempo por unidade de volume}}$$

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

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

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

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

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

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

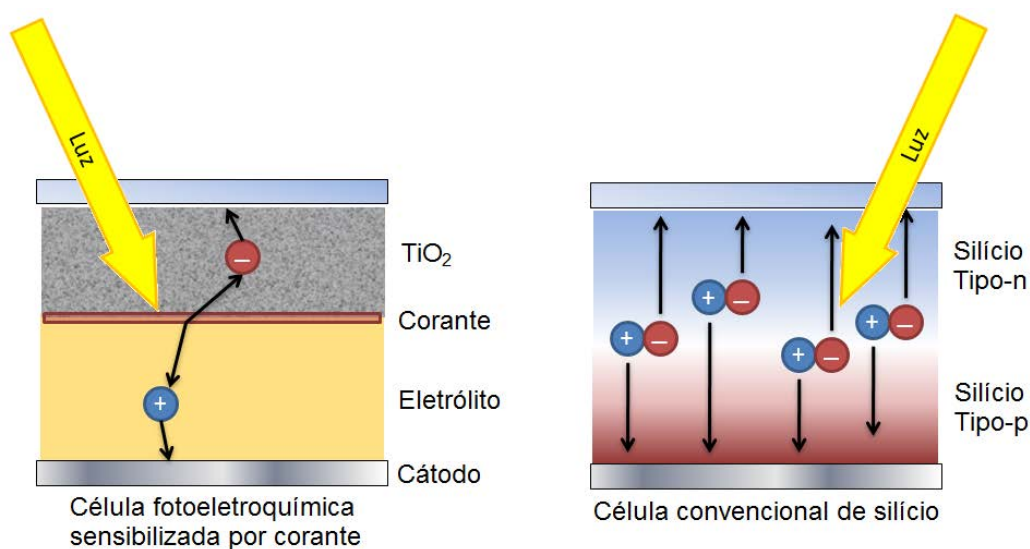
onde p refere-se ao padrão, A e A_p são respectivamente as absorções da amostra e do padrão nos respectivos comprimentos de onda de excitação, F é a área sob o espectro de emissão da amostra (F_p do padrão) e n índice de refração do solvente onde se encontra a amostra (np do solvente onde se encontra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

1.7 CÉLULAS SOLARES

Células solares são dispositivos semicondutores que possuem a capacidade de gerar eletricidade diretamente partir da radiação luminosa do sol através de processos fotovoltaicos (GRÄTZEL, 2011). Na conversão da energia solar em elétrica, a luz que incide sobre a superfície do semicondutor promove a formação de portadores de carga, que são separados pelos eletrodos dos dispositivos solares, produzindo corrente elétrica.

Existem vários dispositivos fotovoltaicos utilizados na conversão de energia solar em elétrica, os dispositivos estudados no presente trabalho são conhecidos como células fotoeletroquímicas de Grätzel. A principal diferença entre as células de silício e este novo tipo de célula solar, é a presença de um corante orgânico, responsável pela absorção da luz, que está separado do mecanismo de transporte dos portadores de carga (Figura 6). O corante aumenta a fotossensibilidade do eletrodo semicondutor, pois o corante deve apresentar um espectro de absorção luminosa compreendido no intervalo de comprimento de onda da radiação visível.

Figura 6: Célula sensibilizada por corante vs. célula convencional (BAROLO, 2014).

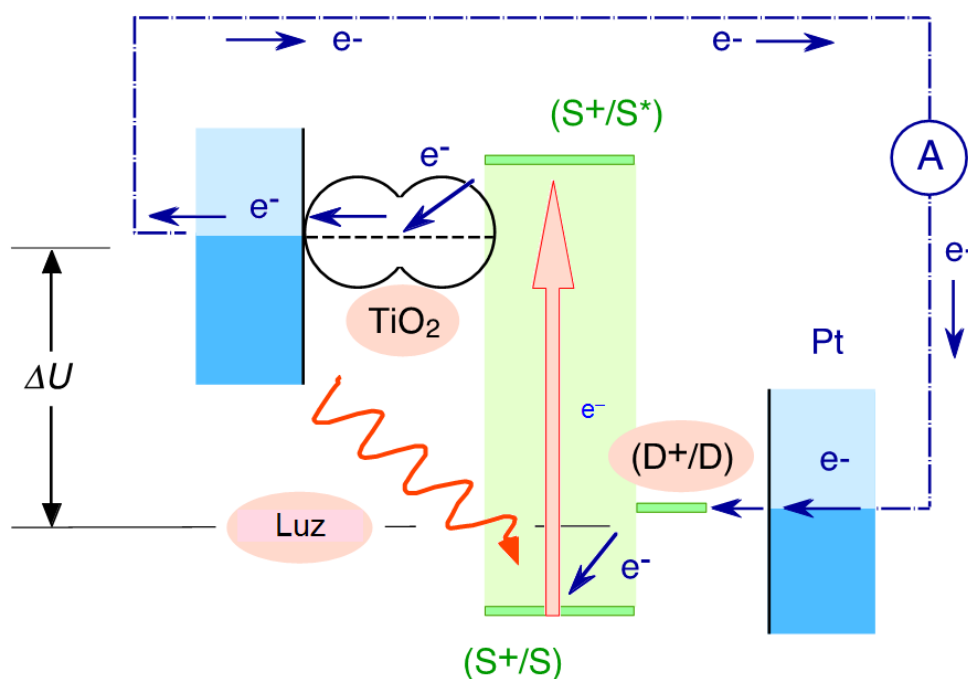


As células solares que utilizam corantes sensibilizadores funcionam utilizando um princípio distinto, onde o processo de absorção da luz ocorre em nível molecular. Esse tipo de célula tem recebido grande atenção nos últimos anos, devido a sua eficiência em conversão.

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

Quando a célula solar fotoeletroquímica é irradiada com luz visível, moléculas do corante absorvem essa radiação e passam a um estado excitado. Essas moléculas excitadas injetam elétrons na banda de condução do semicondutor TiO_2 , ficando o corante no estado oxidado. Esses elétrons são transportados para o contra-eletrodo, via circuito externo, e então, injetados no eletrólito, onde reagem com o par oxi-redutor (iodeto/triodeto) e a seguir com a molécula que havia sido oxidada, completando o processo regenerativo da célula. Desta forma, energia elétrica pode ser continuamente extraída, desde que a célula esteja conectada a uma carga. Tem-se, então, a conversão da radiação luminosa diretamente em energia elétrica (Figura 7), sem passar por outra forma de energia (GRÄTZEL, 2003).

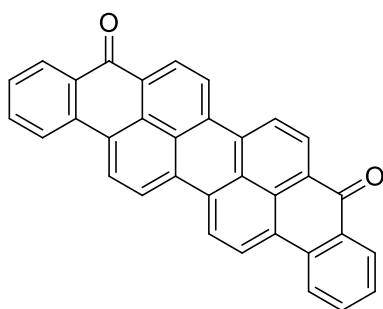
Figura 7: Funcionamento de uma célula fotoeletroquímica de Grätzel (BAROLO, 2014).



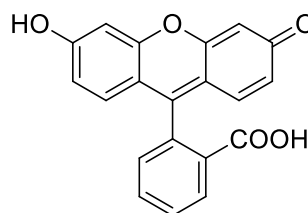
Vários exemplos de corantes sensibilizadores de células solares são descritos na literatura, como por exemplo: Violantrona (**4**) (o primeiro corante sensibilizador orgânico) (INOKUCHI,

2006), Fluoresceína, um derivado cromênico, (com aplicações nas áreas de saúde, higiene, industriais, entre outras) (5) (Figura 8) (SUN, et al., 1997).

Figura 8: Exemplos de corantes sensibilizadores de célula solar (INOKUCHI, 2006) (SUN, et al., 1997).



4



5

2. *OBJETIVOS*

2 OBJETIVOS

- Verificar o comportamento do pentacloreto de nióbio como promotor da reação multicomponente entre derivados de benzaldeído, acetoacetato de metila e 3,5-dimetóxfenol.
- Comparar os rendimentos, tempos reacionais e influência dos substituintes no benzaldeído.
- Estudar a síntese e a caracterização fotoquímica e fotofísica dos derivados de 4*H*-cromenos para potencial aplicação como corantes sensibilizadores em células solares de Grätzel.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SÍNTESE DE DERIVADOS DE 4H-CROMENOS PROMOVIDA PELO PENTACLORETO DE NÍÓBIO

Inicialmente foram realizados testes reacionais sobre a aplicação do pentacloreto de nióbio como promotor da reação multicomponente entre 3,5-dimetoxifenol (**6**) (1,0 equiv.), acetoacetato de metila (**7**) (1,1 equiv.) e benzaldeído (**8a**) (1,1 equiv.), na presença de diferentes concentrações de pentacloreto de nióbio (0,0, 0,1, 0,5 e 1,0 equiv.), sob atmosfera inerte (N₂), utilizando diclorometano anidro como solvente, à temperatura ambiente em diferentes tempos reacionais (48, 72 ou 96 horas).

Os resultados estão apresentados no Esquema 12 e Tabela 4.

Esquema 12: Reação multicomponente entre 3,5-dimetóxifenol (**6**), acetoacetato de metila (**7**) e derivados de benzaldeído (**8a**), promovida pelo NbCl₅.

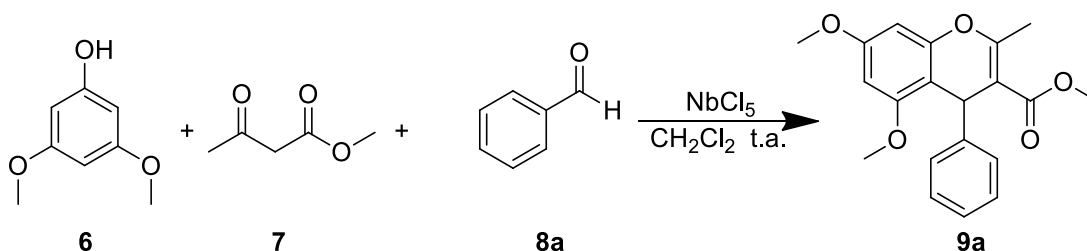


Tabela 4: Resultados obtidos variando a concentração de catalisador e o tempo reacional.

Reação	NbCl ₅ (%)	Tempo (horas)	Rendimento (%)
I	1,0	96	72
II	1,0	72	78
III	1,0	48	34
IV	0,5	72	15
V	0,1	72	17
VI	0,0	72	0

Os produtos foram isolados em coluna cromatográfica em sílica gel e as estruturas confirmadas por RMN ^1H , RMN ^{13}C , IV e MS.

A Tabela 4 mostra que os rendimentos obtidos nas reações com 0,0, 0,1 e 0,5 equivalente de NbCl_5 são insignificantes ou não ocorre a reação. Em 48 horas a reação não se completa, é possível observar grande quantidade de intermediário reacional, através da cromatografia em camada delgada. Em 96 horas, o produto começa a se degradar e um pequeno decréscimo no rendimento pode ser observado. Devido a estes resultados, no decorrer do desenvolvimento de nosso trabalho de mestrado, optou-se por utilizar um tempo reacional de 72 horas e 1,0 equivalente em mol de pentacloreto de nióbio para todas as outras reações estudadas.

Os resultados mostrados no esquema 13 e na Tabela 5 mostram que usando 1,0 equivalente em mol de NbCl_5 e um tempo de reação de 72 horas, rendimentos moderados (62-91%) são obtidos para os produtos (**9a-t**). Não são observados grandes diferenças de rendimentos quando há alteração no derivado de benzaldeído.

Esquema 13: Reação multicomponente entre 3,5-dimetóxfenol (**6**), acetoacetato de metila (**7**) e derivados de benzaldeído (**8a-t**), promovida pelo NbCl_5 .

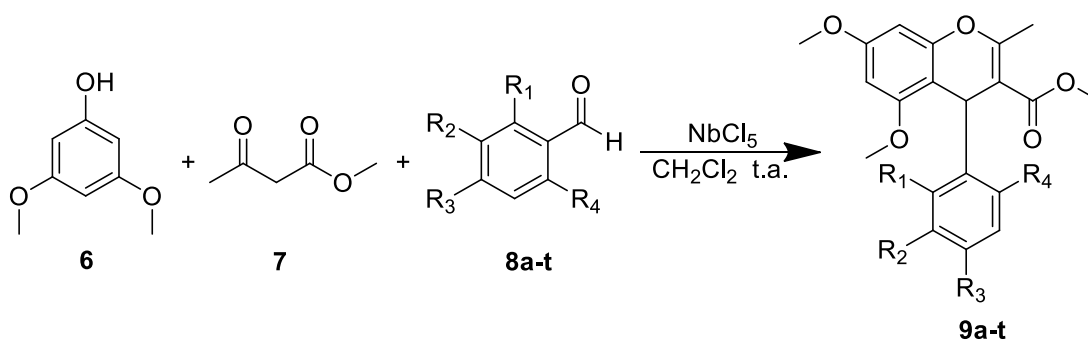


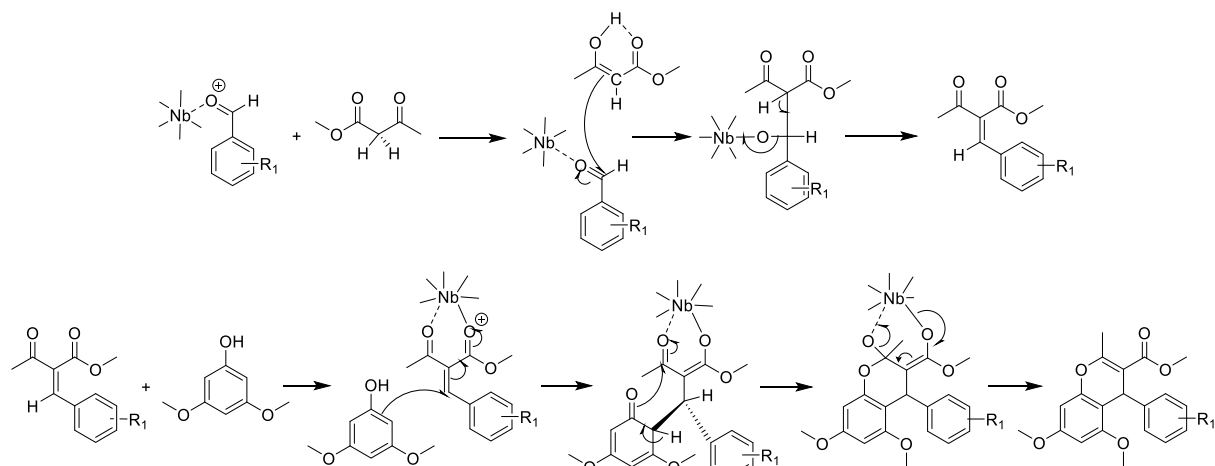
Tabela 5: Resultados obtidos nas RMCs

Reação	Aldeído	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Rendimento (%)
1	8a	H	H	H	H	78
2	8b	H	H	Cl	H	75
3	8c	H	Cl	H	H	72
4	8d	Cl	H	H	H	65

5	8e	H	H	Br	H	64
6	8f	H	Br	H	H	62
7	8g	Br	H	H	H	65
8	8h	H	H	F	H	67
9	8i	H	F	H	H	72
10	8j	F	H	H	H	65
11	8k	H	H	CH ₃	H	82
12	8l	H	CH ₃	H	H	75
13	8m	CH ₃	H	H	H	77
14	8n	H	H	OCH ₃	H	71
15	8o	H	OCH ₃	H	H	77
16	8p	OCH ₃	H	H	H	77
17	8q	H	H	NO ₂	H	84
18	8r	H	NO ₂	H	H	73
19	8s	H	H	SCH ₃	H	82
20	8t	H	H	Ph	H	91

O Esquema 14 mostra uma proposta de mecanismo para a reação multicomponente promovida pelo pentacloreto de nióbio. Inicialmente ocorre uma condensação de Knoevenagel entre o derivado de benzaldeído utilizado e a forma enólica do acetoacetato de metila. O ataque ocorre no carbono do aldeído, o qual é mais eletrofílico devido à complexação com o nióbio, levando a formação de um intermediário reacional α,β -insaturado-dicarbonílico. Em seguida o intermediário reacional formado *in situ*, reage com o derivado fenólico através de uma reação de adição de Michael, seguido de uma reação de ciclização intramolecular, eliminando uma molécula de água, levando a formação do derivado cromênico de interesse

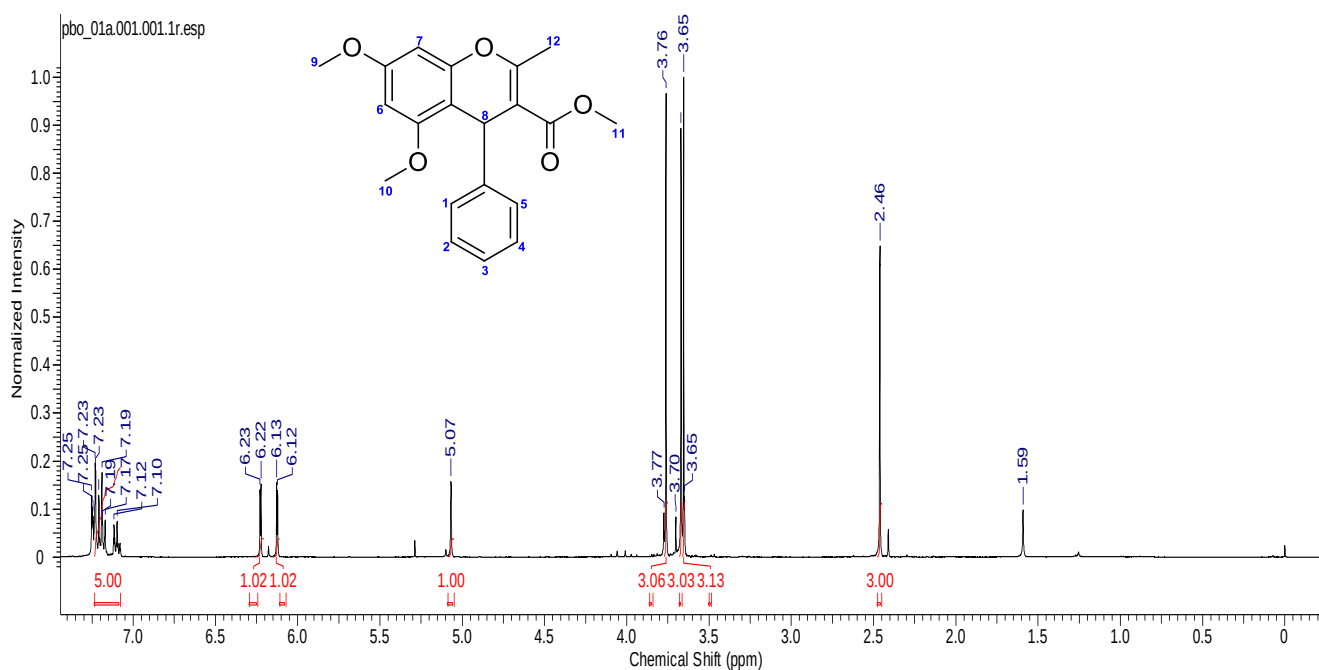
Esquema 14: Proposta de mecanismo para a reação multicomponente promovida pelo NbCl_5



Os derivados de *4H*-cromenos sintetizados apresentam grande similaridade nos espectros, portanto descrevemos neste texto apenas a caracterização do derivado sintetizado **9a**, o restante dos espectros encontra-se no apêndice.

A Figura 9 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o derivado de *4H*-cromeno **9a**.

Figura 9: Espectro de RMN ^1H para o composto **9a**.

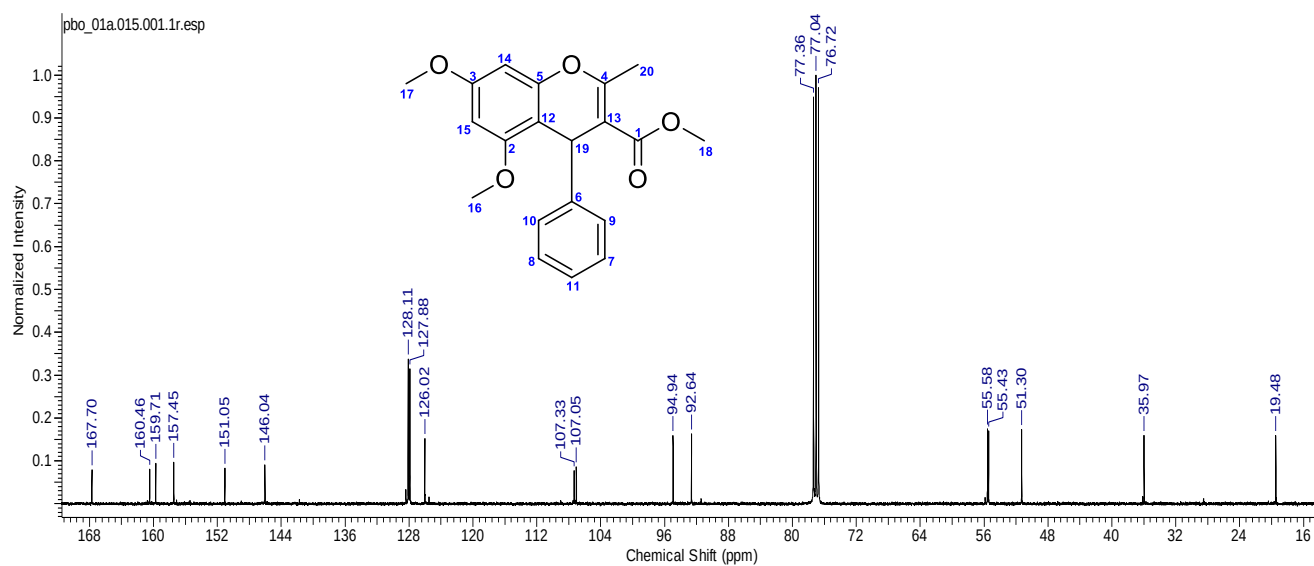


No espectro acima pode-se perceber um multipeto no intervalo de 7,26-7,17 ppm, integrando para cinco hidrogênios, que corresponde aos hidrogênios 1 a 5 do anel aromático. Em 6,23 ppm e 6,12 ppm, observamos dois dubletos, que integram para 1 hidrogênio cada e correspondem aos hidrogênios 6 e 7, respectivamente. Em 5,07 ppm, integrando para um hidrogênio (8), observa-se um singlete. Nas regiões de 3,76, 3,67 e 3,65 ppm, encontram-se três singletos, integrando para três hidrogênios cada e correspondem aos hidrogênios 9, 10 e 11. Finalmente em 2,46 ppm, observamos um singlete, integrando para três hidrogênios, que correspondem aos hidrogênios 12.

A Figura 10 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de carbono 13 para o derivado de 4*H*-cromeno **9a**.

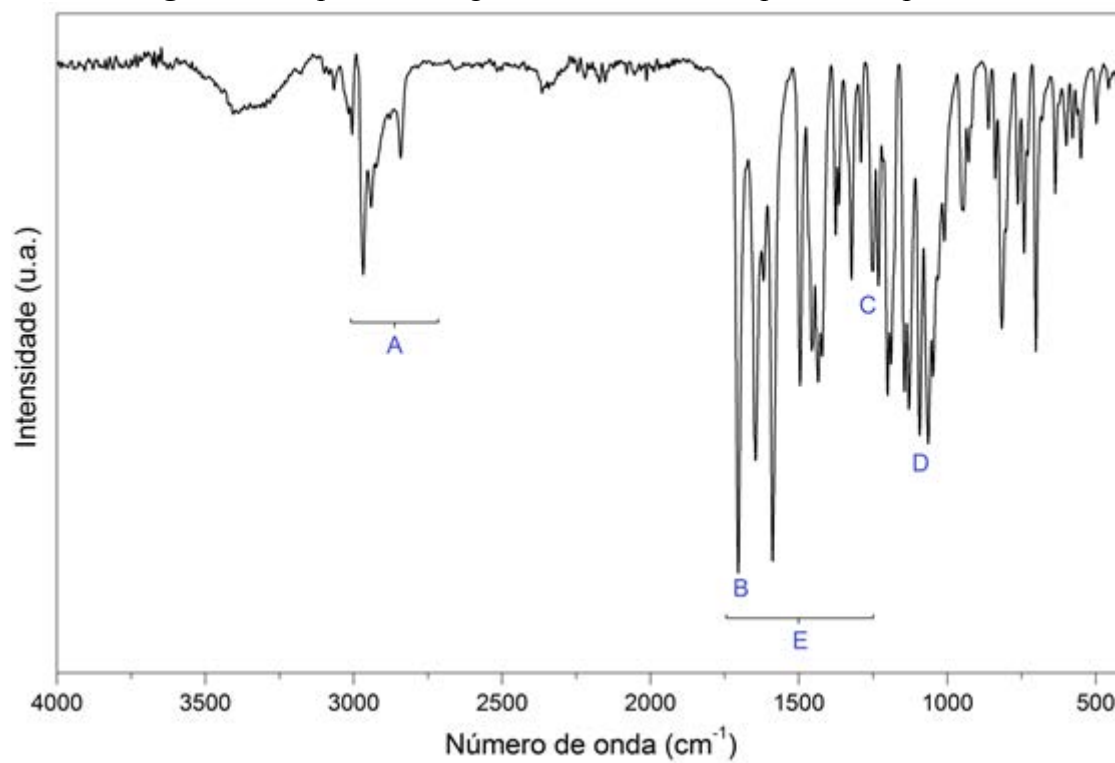
Podemos verificar no espectro de carbono abaixo, o sinal de carbono carbonílico em 167,7 ppm que se refere a carbonila C1. Os sinais em 160,5, 159,7, 157,5, 151,0 e 146,1 ppm, representam os carbonos C2, C3, C4, C5 e C6, respectivamente. Os sinais em 128,1 e 127,9 ppm, representam dois carbonos cada um, são os carbonos C7, C8, C9 e C10. O sinal em 126,0 ppm corresponde ao carbono C11. Em 107,3 e 107,0 ppm representam os carbonos C12 e C13. Em 94,9 e 92,6 ppm, estão os sinais correspondentes aos carbonos C14 e C15. Os sinais em 55,6, 55,4 e 51,3 ppm correspondem aos carbonos C16, C17 e C18. O sinal em 35,9 ppm é referente ao C19 e por fim o sinal em 19,5 ppm corresponde ao C20.

Figura 10: Espectro de RMN ^{13}C para o composto **9a**.



A Figura 11 mostra o espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier para o derivado de *4H*-cromeno **9a**.

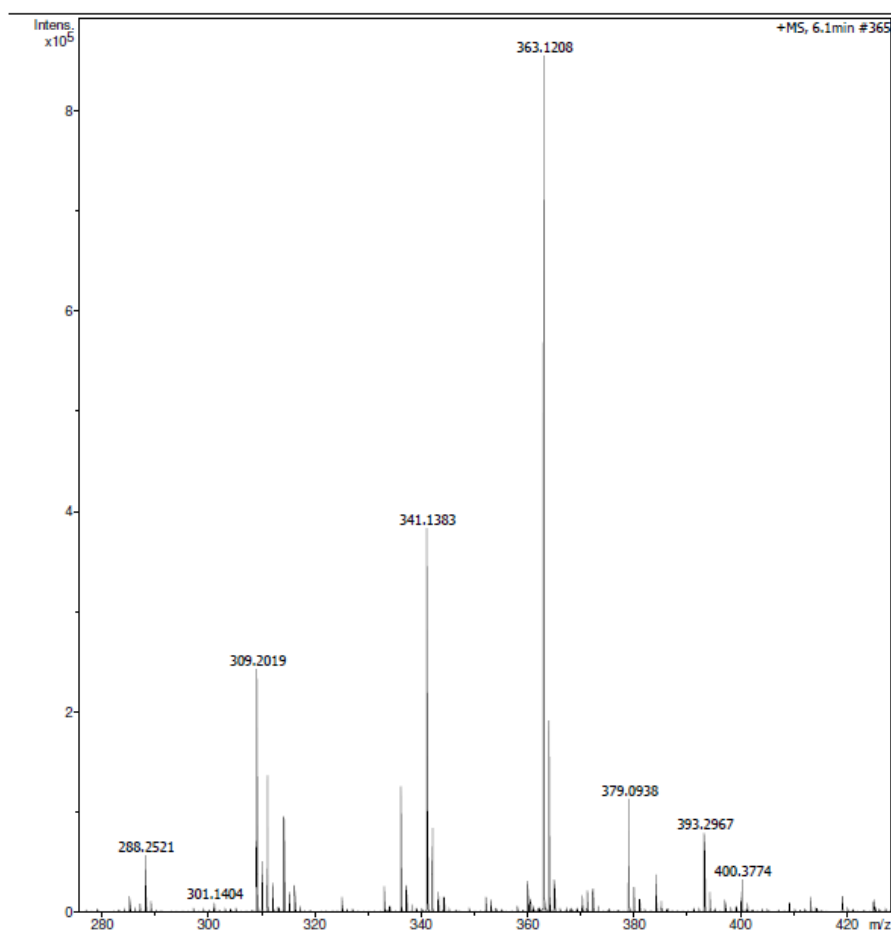
Figura 11: Espectro na região do infravermelho para o composto **9a**.



O composto apresenta bandas correspondentes às deformações axiais C–H simétrica e assimétrica dos grupos metila (CH₃) além da deformação axial de C–H terciário que ocorrem na região compreendida entre **(A)** 3000-2840 cm⁻¹, sobrepostas às bandas de deformação axial das ligações C–H de aromáticos. As bandas dos principais grupos funcionais ocorrem em **(B)** 1704 cm⁻¹ correspondente a deformação axial C=O, **(C)** 1251, 1232 cm⁻¹ e **(D)** 1093, 1064 cm⁻¹, que correspondem à deformação axial assimétrica e simétrica C–O–C, respectivamente. No intervalo **(E)** entre 1600-1400 cm⁻¹ observam-se bandas de deformações axiais C=C dos anéis aromáticos que aparecem como diversas bandas combinadas devidas também as substituições nos anéis.

A Figura 12 apresenta o espectro de espectrometria de massas de alta resolução para o composto **9a**.

Figura 12: Espectro de espectrometria de massa de alta resolução para o composto **9a**.



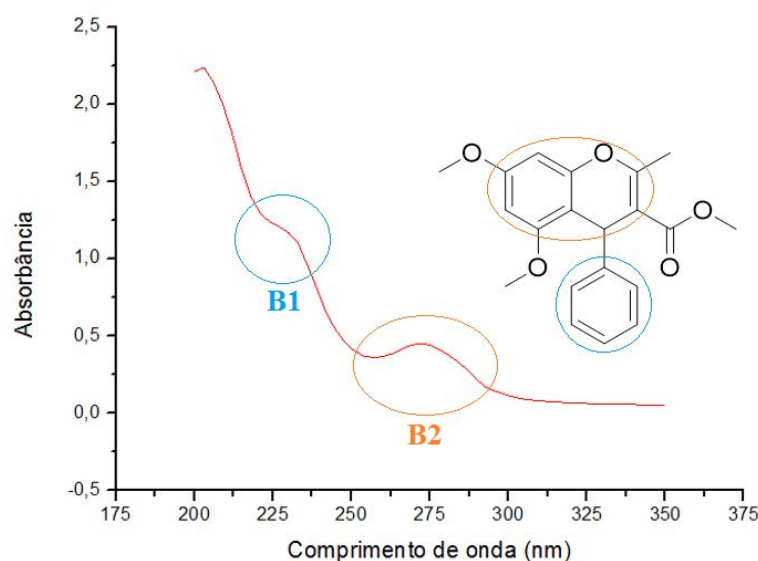
O espectro mostra o íon molecular $[M+H]^+$ do composto **9a** um valor de m/z de 341,1383, sendo o valor teórico de m/z para o íon molecular de 341,1383. O maior pico do espectro, corresponde ao íon $[M+Na]^+$, cujo valor calculado é de 363,12084, e o valor encontrado de 363,1208. Também é possível observar o íon $[M+K]^+$, cujo valor m/z calculado é de 379,09478 e o encontrado 379,0938.

3.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS DERIVADOS CROMÊNICOS

Os derivados de 4*H*-cromenos sintetizados foram caracterizados quanto as suas propriedades ópticas. Um corante sensibilizador deve apresentar estabilidade fotoquímica, alto rendimento quântico de fluorescência, grande possibilidade de doar elétrons no estado excitado e absorção de energia na região do visível do espectro solar.

A Figura 13 apresenta o espectro de absorção UV para o composto **9a**, em etanol. É possível observar duas bandas de absorção, a Banda 1 (B1) representa o anel aromático inferior da molécula, sendo uma banda mais energética. A Banda 2 (B2) apresenta a absorção da parte superior da molécula, cuja estrutura possui mais elétrons π . O comprimento de onda de absorção máxima na B1 é de aproximadamente 239 nm e o comprimento de onda de absorção máximo na B2 é de 272 nm.

Figura 13: Espectro da absorbância em função do comprimento de onda para o derivado **9a** em etanol.



Pode-se comparar o deslocamento do λ_{max} das bandas 1 e 2, através da Figura 14, onde estão representados todos os espectros de absorção UV para os derivados cromênicos sintetizados. A Tabela 6 apresenta o comprimento de onda máximo para os derivados de 4*H*-cromenos sintetizados.

Figura 14: Espectro da absorbância em função do comprimento de onda dos derivados cromênicos em etanol.

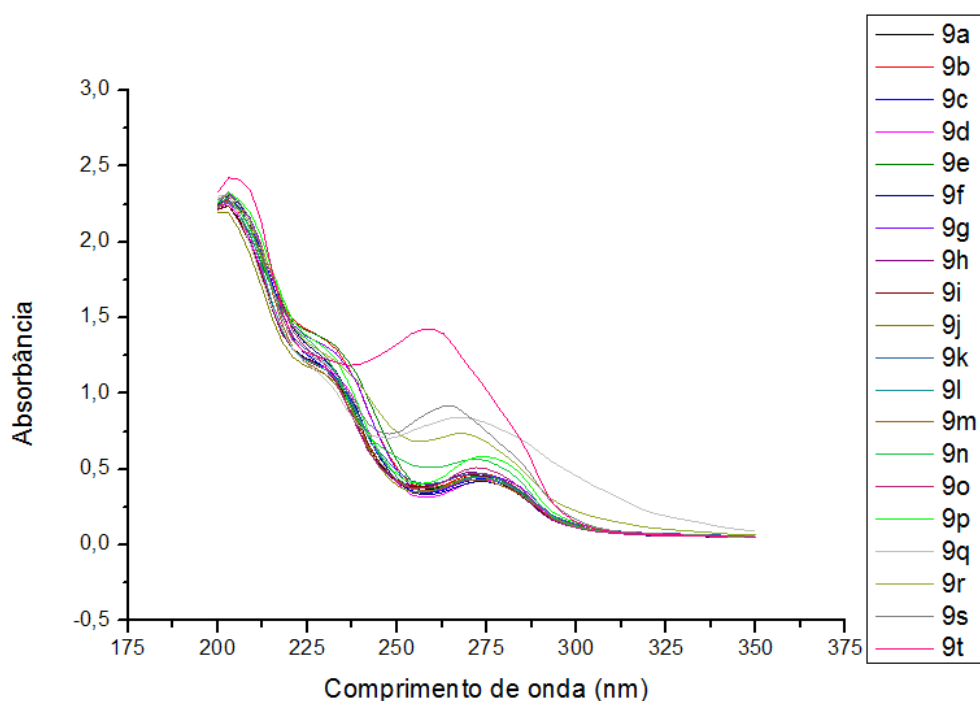


Tabela 6: Comprimento de onda máximo de absorção para os derivados cromênicos em etanol.

Derivado Cromênico	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	λ_{max} (nm)	λ_{max} (nm)
					Banda 1	Banda 2
9a	H	H	H	H	239	272
9b	H	H	Cl	H	239	272
9c	H	Cl	H	H	239	275
9d	Cl	H	H	H	239	275
9e	H	H	Br	H	245	272
9f	H	Br	H	H	239	275

9g	Br	H	H	H	242	275
9h	H	H	F	H	239	272
9i	H	F	H	H	239	269
9j	F	H	H	H	239	272
9k	H	H	CH ₃	H	239	272
9l	H	CH ₃	H	H	239	272
9m	CH ₃	H	H	H	239	272
9n	H	H	OCH ₃	H	242	272
9o	H	OCH ₃	H	H	236	272
9p	OCH ₃	H	H	H	236	275
9q	H	H	NO ₂	H	236	266
9r	H	NO ₂	H	H	242	269
9s	H	H	SCH ₃	H	236	263
9t	H	H	Ph	H	245	260

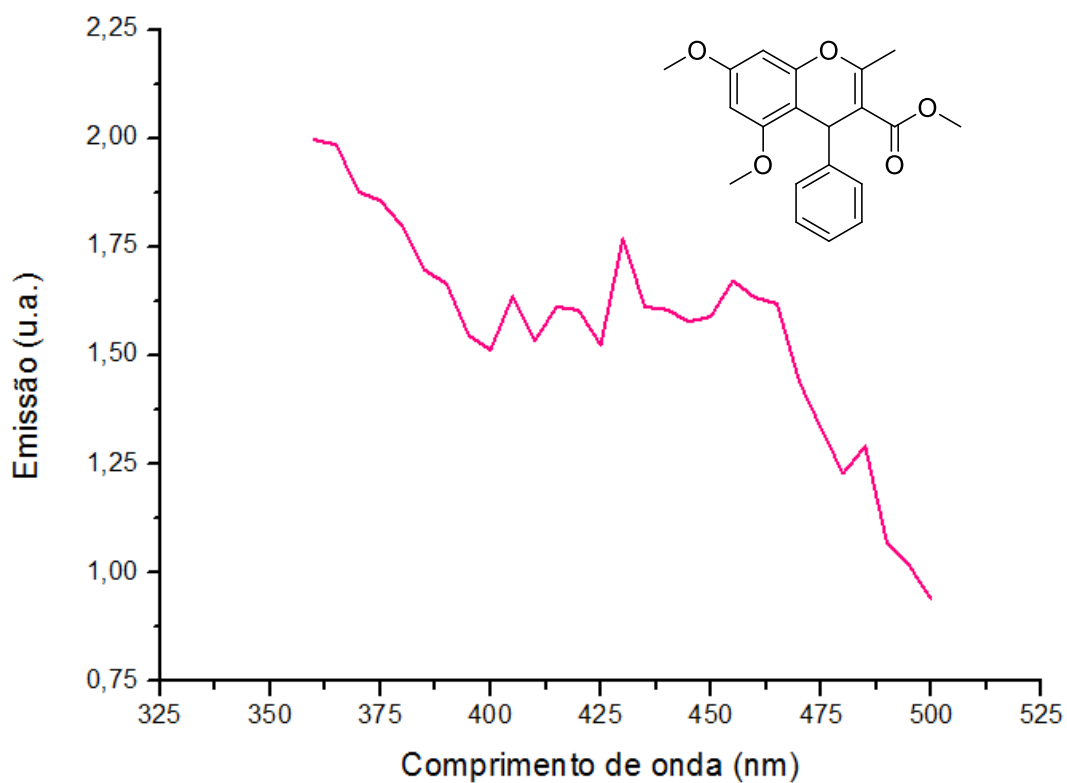
Nota-se que a maioria dos grupos substituintes não apresenta grande variação no comprimento de onda. Mas podemos afirmar que o substituinte halogênio (Br) nas posições *orto* e *para*, grupo metóxi (OCH₃) na posição *para*, NO₂ na posição *meta* e o grupo fenil na posição *para* apresentam um deslocamento batocrômico (242 a 245 nm). O substituinte metóxi (OCH₃) na posição *orto* e *meta*, nitro (NO₂) na posição *para* e SCH₃ (metiltio) na posição *para* apresentam deslocamento hipsocrômico (236 nm).

Como já era esperado, os compostos apresentam um comprimento de onda baixo, já que todos os produtos encontram-se na cor branca.

Com o aumento a conjugação da molécula espera-se um deslocamento batocrômico, o composto com o substituinte fenil apresentou esse tipo de deslocamento (245 nm).

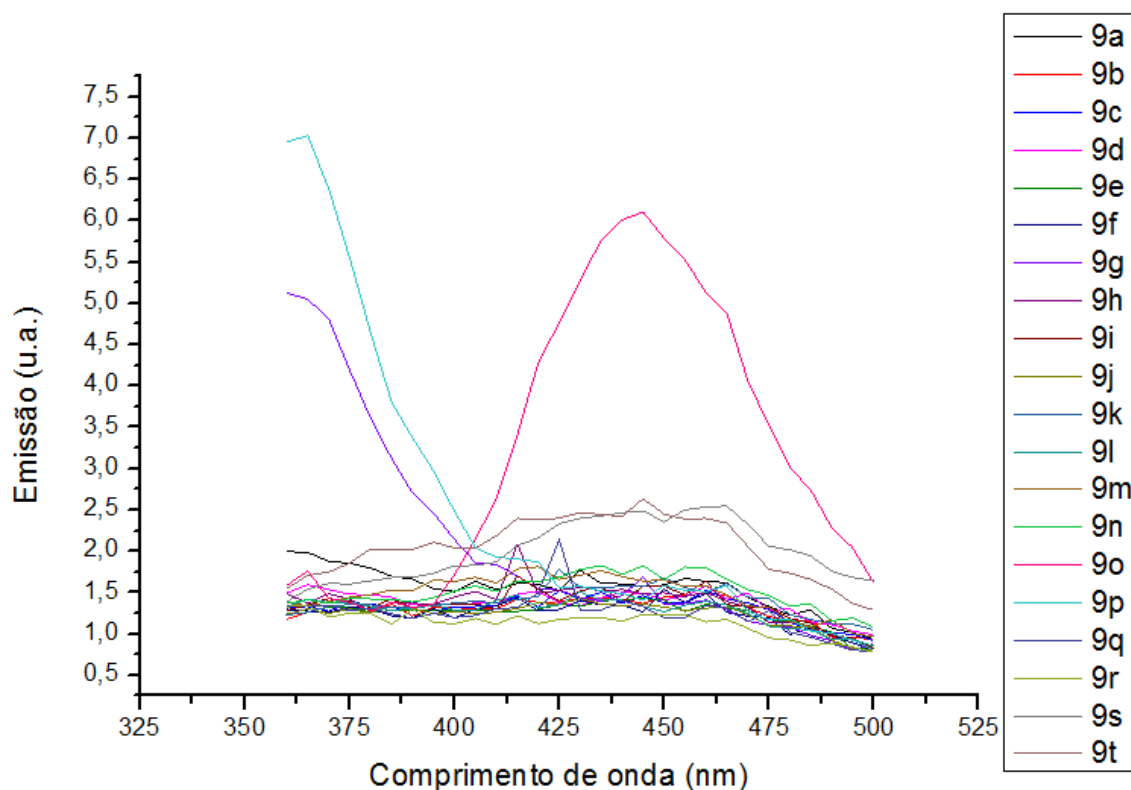
Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos a partir da excitação em 260 nm, o equipamento utilizado não faz a varredura nos comprimentos de onda de absorção máximos, portanto as medidas estão entre 360 a 500 nm. A concentração utilizada foi aproximadamente 5x10⁻⁶ M. A Figura 15 ilustra a emissão de fluorescência para o composto **9a**, em etanol.

Figura 15: Espectro de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda do composto **9a** em etanol.



O espectro mostra que a molécula em estudo não é fluorescente. A intensidade de emissão é muito baixa. A Figura 16 apresenta um comparativo entre as emissões de fluorescência, em etanol, de todos os compostos sintetizados.

Figura 16: Espectro de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda dos derivados cromênicos em etanol.



A maioria dos derivados apresentam comportamento de emissão de fluorescência semelhante ao composto **9a**. Os substituintes do anel aromático apresentam efeito mínimo. A molécula que se sobressai é a **9o**. Mesmo apresentando uma intensidade de emissão maior, os resultados são insatisfatórios para a finalidade requerida.

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos na análise de absorção em UV (λ_{max} da molécula), emissão de fluorescência, deslocamento de Stokes e rendimento quântico de fluorescência para todos os derivados de 4*H*-cromenos sintetizados.

Para o cálculo do rendimento quântico de fluorescência, foi utilizado o composto 9,10-difenilantraceno como padrão. Cujo rendimento quântico (Φ_f) é tabelado e possui o valor de 0,9. As medidas foram realizadas em etanol, com concentração de aproximadamente 5×10^{-6} M.

Tabela 7: Resultados dos processos fotofísicos para os derivados de 4*H*-cromenos

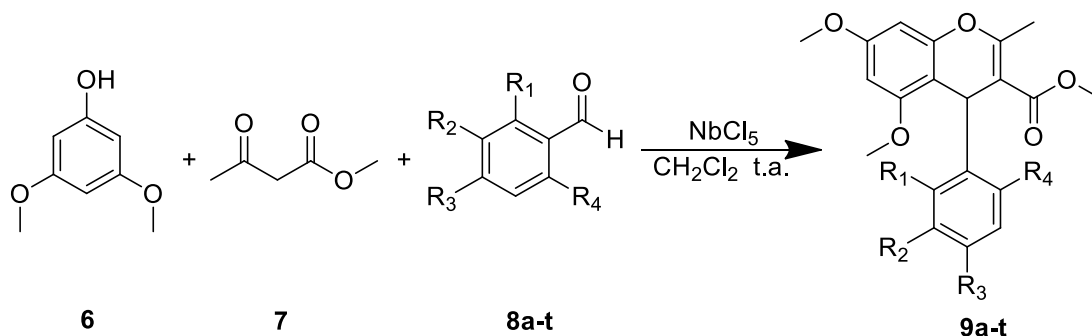
Derivado Cromênico	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda_{\text{st}}$ (nm)	Φ_{f} (%)
9a	272	455	183	0,175
9b	272	460	188	0,097
9c	263	460	197	0,101
9d	275	460	185	0,133
9e	263	445	182	0,073
9f	263	450	187	0,083
9g	275	445	170	0,341
9h	263	415	152	0,121
9i	269	415	146	0,117
9j	272	430	158	0,082
9k	272	425	153	0,134
9l	275	415	140	0,099
9m	275	420	145	0,173
9n	275	435	160	0,160
9o	275	445	170	0,735
9p	281	450	169	0,271
9q	275	425	150	0,067
9r	272	445	173	0,037
9s	266	465	199	0,249
9t	272	445	173	0,234

A variação do rendimento quântico de fluorescência foi de 0,037 a 0,735%, mostrando-se muito baixo e insatisfatório. Os valores do deslocamento de Stokes apresentam a perda de energia no estado excitado, isso ocorre devido à reorganizações e as interações entre o solvente e o estado excitado da molécula.

4.PARTE EXPERIMENTAL

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 PROCEDIMENTO GERAL DAS REAÇÕES MULTICOMPONENTES NA PRESENÇA DE PENTACLORETO DE NÍÓBIO PARA PREPARAÇÃO DE DERIVADOS 4H-CROMENOS



Procedimento: Para uma solução de NbCl₅ (1,0 equiv., 0,270g) dissolvido em 2 mL de diclorometano anidro (CH₂Cl₂) foi adicionada uma solução contendo 3,5-dimetóxfenol (**6**) (1,0 mmol), acetoacetato de metila (**7**) (1,1 mmol) e os correspondentes derivados de benzaldeído (**8a-t**) (1,1 mmol) dissolvidos em 3 mL de diclorometano anidro. As reações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, à temperatura ambiente e constante agitação. O tempo reacional foi de 72 horas. As reações foram cessadas pela adição de água destilada e extraídas com diclorometano (3 x 20mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica lavada com soluções saturadas de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) (1 x 10 mL) e cloreto de sódio (NaCl) (1 x 10 mL), secou-se com MgSO₄, e em seguida evaporou-se o solvente a pressão reduzida. Os produtos formados (**9a-t**) foram purificados por cromatografia em coluna de sílica gel, eluindo-se com hexano:acetato de etila 7,5:2,5 ou 8:2 (v/v) dependendo do produto obtido.

4.2 ANÁLISES REALIZADAS

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (**RMN** ¹H, 400 MHz), realizados em clorofórmio deuterado, foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX-400 e os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (**RMN** ¹³C, 100 MHz) em um espectrômetro Bruker DRX-400 no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do

Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (USP). Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singlete, d = dubleto, dd = duplo dubleto e m= multiplete), a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz) e o número de hidrogênio deduzido da integral relativa.

Os espectros de IV encontram-se em transmitância e foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo VERTEX 70, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , da Faculdade de Ciências de Bauru (UNESP).

Os espectros de absorção na região do UV-Vis apresentados foram obtidos em um equipamento da Molecular Devices (modelo SpectraMax M2) utilizando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico à temperatura ambiente, no laboratório de Bioquímica da Faculdade de Ciências de Bauru (UNESP).

As curvas de emissão de fluorescência foram obtidas utilizando-se um espectrofotômetro de microplaca da Biotek (modelo Synergy H1), no laboratório de Bioquímica da Faculdade de Ciências de Bauru (UNESP).

Os espectros de massas de alta resolução (EM) foram obtidos em um espectrômetro Bruker Daltonics micrOTOF-Q II, com detector ESI-TOF (electron spray ionization – time of flight) operando em modo positivo, da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (USP).

Os pontos de fusão foram realizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) no equipamento da Mettler-Toledo modelo DSC 1 Star^e System, no laboratório de Análise Térmica da Faculdade de Ciências de Bauru (UNESP).

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

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

4.3 DADOS ESPECTROSCÓPICOS

5,7-Dimetoxi-2-metil-4-fenil-4*H*-cromeno-3-carboxilato de metila (9a)

Sólido branco. PF: 131,64 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,26-7,17 (m, 5H), 6,23 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 6,12 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 5,07 (s, 1H), 3,76 (s, 3H), 3,67 (s, 3H), 3,65 (s, 3H), 2,46 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,7 (C=O), 160,5 (C), 159,7 (C), 157,5 (C), 151,1 (C), 146,1 (C), 128,1 (2 CH), 127,9 (2 CH), 126,0 (CH), 107,3 (C), 107,1 (C), 94,9 (CH), 92,6 (CH), 55,6 (CH₃), 55,4 (CH₃), 51,3 (CH₃), 36,0 (CH), 19,5 (CH₃).

IV: ν 2975; 2852; 1703; 1647; 1582; 1251; 1225; 1099; 1061; 820 cm⁻¹.

HRMS [M+H]⁺: calculado *m/z* = 341,1383, encontrado *m/z* = 341,1383.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(4-clorofenil)-4*H*-cromeno-3-carboxilato de metila (9b)

Sólido branco. PF: 143,72 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,18-7,14 (m, 4H), 6,22 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 6,12 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 5,03 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,67 (s, 3H), 3,66 (s, 3H), 2,46 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,5 (C=O), 160,6 (C), 159,9 (C), 157,4 (C), 150,9 (C), 144,7 (C), 131,6 (C), 129,5 (2 CH), 128,0 (2 CH), 106,9 (C), 106,5 (C), 95,0 (CH), 92,7 (CH), 55,6 (CH₃), 55,5 (CH₃), 51,4 (CH₃), 35,6 (CH), 19,5 (CH₃).

IV: ν 2950; 2842; 1711; 1646; 1588; 1248; 1231; 1094; 1059; 818 cm⁻¹.

HRMS [M+Na]⁺: calculado *m/z* = 397,08187, encontrado *m/z* = 397,0812.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(3-clorofenil)-4*H*-cromeno-3-carboxilato de metila (9c)

Sólido branco. PF: 127,37 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,20 (m, 1H), 7,14-7,11 (m, 2H), 7,07 (m, 1H), 6,23 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 6,14 (d, *J*=2,5 Hz, 1H), 5,04 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,69 (s, 3H), 3,67 (s, 3H), 2,47 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,5 (C=O), 160,8 (C), 160,0 (C), 157,4 (C), 150,9 (C), 148,1 (C), 133,6 (C), 129,1 (CH), 128,3 (CH), 126,4 (CH), 126,3 (CH), 106,7 (C), 106,3 (C), 95,0 (CH), 92,8 (CH), 55,6 (CH₃), 55,5 (CH₃), 51,4 (CH₃), 35,9 (CH), 19,5 (CH₃).

IV: ν 2939; 2842; 1712; 1643; 1590; 1256; 1230; 1094; 1063; 823 cm⁻¹.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(2-clorofenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9d)

Sólido branco

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,25 (m, 1H), 7,15(dd, *J*=1,8 Hz, 1H), 7,07 (dt, *J*=1,3 Hz; 7,4 Hz, 1H), 7,01 (dt, *J*=1,9 Hz; 7,5 Hz, 1H), 6,02 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 6,09 (d, *J*=2,5 Hz, 1H), 5,48 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,64 (s, 3H), 3,63 (s, 3H), 2,46 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,7 (C=O), 160,3 (C), 159,9 (C), 158,0 (C), 150,8 (C), 143,8 (C), 133,4 (C), 131,2 (CH), 129,1 (CH), 127,0 (CH), 126,7 (CH), 106,3 (2 C), 94,7 (CH), 92,5 (CH), 55,4 (CH₃), 55,4 (CH₃), 51,2 (CH₃), 33,4 (CH), 19,3 (CH₃).

IV: ν 2923; 2840; 1720; 1650; 1586; 1256; 1233; 1096; 1051; 819 cm⁻¹.

HRMS [M+H]⁺: calculado *m/z* = 375,09938, encontrado *m/z* = 375,0997.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(4-bromofenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9e)

Sólido branco. PF: 154,54 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,30 (d, *J*=8,3 Hz, 1H), 7,11 (d, *J*=8,9 Hz, 1H), 6,22 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 6,13 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 5,02 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,67 (s, 3H), 3,66 (s, 3H), 2,46 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,5 (C=O), 160,6 (C), 159,9 (C), 157,4 (C), 150,9 (C), 145,2 (C), 130,9 (2 CH), 129,9 (2 CH), 119,8 (CH), 106,8 (C), 106,4 (C), 95,0 (CH), 92,7 (CH), 55,6 (CH₃), 55,5 (CH₃), 51,4 (CH₃), 35,6 (CH), 19,5 (CH₃).

IV: ν 2916; 2839; 1692; 1653; 1586; 1261; 1216; 1096; 1063; 820 cm⁻¹.

HRMS [M+Na]⁺: calculado *m/z* = 441,01136, encontrado *m/z* = 441,0312.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(3-bromofenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9f)

Sólido branco. PF: 140,41 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,36 (t, *J*=1,9 Hz, 4H), 7,23 (ddd, *J*=7,8 Hz; 2,0 Hz; 1,0 Hz, 1H), 7,19-7,15 (m, 1H), 7,06 (t, *J*= 7,8 Hz, 1H), 6,22 (d, *J*=2,5 Hz, 1H), 6,13 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 5,03 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,69 (s, 3H), 3,67 (s, 3H), 2,47 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,5 (C=O), 160,6 (C), 159,9 (C), 157,4 (C), 150,9 (C), 145,2 (C), 130,9 (2 CH), 129,9 (2 CH), 119,8 (CH), 106,8 (C), 106,4 (C), 95,0 (CH), 92,7 (CH), 55,6 (CH₃), 55,5 (CH₃), 51,4 (CH₃), 35,6 (CH), 19,5 (CH₃).

IV: ν 2938; 2842; 1710; 1645; 1589; 1257; 1230; 1093; 1059; 823 cm⁻¹.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(2-bromofenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9g)

Sólido branco

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,45 (m, 1H), 7,14-7,11 (m, 2H), 6,92 (ddd, *J*=7,5 Hz; 5,6 Hz; 3,4 Hz, 1H), 6,20 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 6,09 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 5,44 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,65 (s, 3H), 3,64 (s, 3H), 2,46 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,7 (C=O), 160,2 (C), 159,9 (C), 158,0 (C), 150,6 (C), 145,6 (C), 132,5 (CH), 131,2 (CH), 127,5 (CH), 127,3 (CH), 123,9 (CH), 106,6 (C), 106,5 (C), 94,7 (CH), 92,5 (CH), 55,4 (CH₃), 55,2 (CH₃), 51,2 (CH₃), 35,7 (CH), 19,3 (CH₃).

IV: ν 2921; 2838; 1718; 1649; 1585; 1256; 1232; 1096; 1063; 819 cm⁻¹.

HRMS [M+Na]⁺: calculado *m/z* = 441,03136, encontrado *m/z* = 441,0304.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(4-fluorofenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9h)

Sólido branco

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,19 (m, 2H), 6,87 (m, 2H), 6,22 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 6,13 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 5,05 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,68 (s, 3H), 3,66 (s, 3H), 2,46 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,6 (C=O), 161,2 (*J*_{C,F}=243,71 Hz, C), 160,4 (C), 159,8 (C), 157,4 (C), 150,9 (C), 141,9 (*J*_{C,F}=2,9 Hz, C), 129,6 (*J*_{C,F}=8,1 Hz, 2CH), 114,6 (*J*_{C,F}=21,2 Hz, 2CH), 107,2 (C), 106,8 (C), 95,0 (CH), 92,7 (CH), 55,6 (CH₃), 55,5 (CH₃), 51,3 (CH₃), 35,3 (CH), 19,5 (CH₃).

IV: ν 2975; 2845; 1708; 1646; 1588; 1247; 1224; 1093; 1057; 816 cm⁻¹.

HRMS [M+Na]⁺: calculado *m/z* = 381,11142, encontrado *m/z* = 381,1118.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(3-fluorofenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9i)

Sólido branco. PF: 89,52 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,14 (dt, *J*=7,9 Hz; 5,9 Hz, 1H), 7,01 (m, 1H), 6,93 (m, 1H), 6,79 (m, 1H), 6,23 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 6,14 (d, *J*=2,5 Hz, 1H), 5,07 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,69 (s, 3H), 3,67 (s, 3H), 2,47 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,5 (C=O), 162,61 (*J*_{C,F}=244,43 Hz, C), 160,8 (C), 159,9 (C), 157,4 (C), 151,0 (C), 148,6 (*J*_{C,F}=5,86 Hz, C), 129,2 (*J*_{C,F}=8,05 Hz, C), 123,7

($J_{\text{C,F}}=2,92$ Hz, CH), 115,1 ($J_{\text{C,F}}=21,23$ Hz, CH), 112,9 ($J_{\text{C,F}}=21,23$ Hz, CH), 106,8 (C), 95,0 (CH), 92,8 (CH), 55,6 (CH₃), 55,5 (CH₃), 51,3 (CH₃), 35,8 (CH), 19,5 (CH₃).

IV: ν 2943; 2842; 1705; 1646; 1586; 1243; 1230; 1095; 1064; 819 cm⁻¹.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(2-fluorofenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9j)

Sólido branco. PF: 113,10 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,16 (dt, $J=7,6$ Hz; 1,8 Hz, 1H), 7,07 (m, 1H), 6,96 (dt, $J=7,4$ Hz; 1,3, 1H), 6,91 (ddd, $J=10,5$ Hz; 8,2 Hz; 1,3 Hz, 1H), 6,21 (d, $J=2,3$ Hz, 1H), 6,10 (d, $J=2,3$ Hz, 1H), 5,30 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,64 (s, 3H), 3,63 (s, 3H), 2,46 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,6 (C=O), 160,3 ($J_{\text{C,F}}=247,36$ Hz, C), 160,7 (C), 159,9 (C), 159,1 (C), 157,7 (C), 151,0 (C), 132,9 ($J_{\text{C,F}}=13,9$ Hz, C), 130,9 ($J_{\text{C,F}}=3,7$ Hz, C), 127,6 ($J_{\text{C,F}}=8,8$ Hz, CH), 123,6 ($J_{\text{C,F}}=2,9$ Hz, CH), 115,1 (CH), 105,7 (C), 105,6 (C), 94,8 (CH), 92,5 (CH), 55,6 (CH₃), 55,4 (CH₃), 51,2 (CH₃), 30,1 (CH), 19,4 (CH₃).

IV: ν 2938; 2839; 1719; 1651; 1586; 1255; 1234; 1094; 1064; 820 cm⁻¹.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(4-metilfenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9k)

Sólido branco

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,13 (d, $J=8,1$ Hz, 2H), 7,00 (d, $J=7,8$ Hz, 2H), 6,22 (d, $J=2,3$ Hz, 1H), 6,12 (d, $J=2,5$ Hz, 1H), 5,04 (s, 1H), 3,76 (s, 3H), 3,68 (s, 3H), 3,66 (s, 3H), 2,45 (s, 3H), 2,25 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,8 (C=O), 160,4 (C), 159,6 (C), 157,4 (C), 151,1 (C), 143,1 (C), 135,5 (C), 128,6 (2 CH), 127,9 (2 CH), 107,5 (C), 107,3 (C), 95,0 (CH), 92,7 (CH), 55,6 (CH₃), 55,4 (CH₃), 51,3 (CH₃), 35,5 (CH), 21,1 (CH₃), 19,5 (CH₃).

IV: ν 2980; 2885; 1705; 1646; 1589; 1251; 1232; 1094; 1061; 815 cm⁻¹.

HRMS [M+Na]⁺: calculado $m/z = 377,13649$, encontrado $m/z = 377,1367$.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(3-metilfenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9l)

Sólido branco. PF: 164,56 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,08-6,96 (m, 4H), 6,23 (d, $J=2,3$ Hz, 1H), 6,09 (d, $J=2,5$ Hz, 1H), 5,22 (s, 1H), 3,76 (s, 3H), 3,64 (s, 3H), 3,63 (s, 3H), 2,61 (s, 3H), 2,45 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,8 (C=O), 160,0 (C), 159,5 (C), 157,6 (C), 150,9 (C), 145,1 (C), 135,8 (C), 129,7 (CH), 129,3 (CH), 126,0 (CH), 125,8 (CH), 107,8 (C), 107,8

(C), 94,8 (CH), 92,7 (CH), 55,4 (CH₃), 55,4 (CH₃), 51,2 (CH₃), 32,1 (CH), 19,5 (CH₃), 19,1 (CH₃).

IV: ν 2974; 2837; 1717; 1647; 1585; 1254; 1232; 1093; 1060; 819 cm⁻¹.

HRMS [M+Na]⁺: calculado m/z = 377,13649, encontrado m/z = 377,1351.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(2-metilfenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9m)

Sólido branco

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,08-7,00 (m, 4H), 6,23 (d, J =2,3 Hz, 1H), 6,13 (d, J =2,3 Hz, 1H), 5,04 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,68 (s, 3H), 3,66 (s, 3H), 2,46 (s, 3H), 2,26 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,1 (C=O), 160,4 (C), 159,7 (C), 157,5 (C), 151,1 (C), 145,9 (C), 137,3 (C), 128,7 (CH), 127,7 (CH), 126,9 (CH), 125,3 (CH), 107,5 (C), 107,2 (C), 95,0 (CH), 92,7 (CH), 55,6 (CH₃), 55,4 (CH₃), 51,3 (CH₃), 35,9 (CH), 21,6 (CH₃), 19,5 (CH₃).

IV: ν 2940; 2840; 1707; 1645; 1589; 1256; 1228; 1093; 1061; 818 cm⁻¹.

HRMS [M+Na]⁺: calculado m/z = 377,13649, encontrado m/z = 377,1364.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(4-metoxifenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9n)

Sólido branco

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,15 (d, J =8,8 Hz, 2H), 6,73 (d, J =8,8 Hz, 2H), 6,22 (d, J =2,5 Hz, 1H), 6,13 (d, J =2,3 Hz, 1H), 5,02 (s, 1H), 3,76 (s, 3H), 3,73 (s, 3H), 3,68 (s, 3H), 3,66 (s, 3H), 2,45 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,8 (C=O), 160,2 (C), 159,6 (C), 157,7 (C), 157,4 (C), 151,0 (C), 138,5 (C), 129,0 (2 CH), 113,2 (2 CH), 107,6 (C), 107,3 (C), 95,0 (CH), 92,6 (CH), 55,6 (CH₃), 55,4 (CH₃), 55,1 (CH₃), 51,3 (CH₃), 35,1 (CH), 19,5 (CH₃).

IV: ν 2936; 2849; 1708; 1645; 1588; 1252; 1231; 1095; 1058; 818 cm⁻¹.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(3-metoxifenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9o)

Sólido branco. PF: 125,73 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,11 (t, J =7,8 Hz, 1H), 6,85-6,80 (m, 2H), 6,65 (ddd, J =8,2 Hz; 2,7 Hz; 0,9 Hz, 1H), 6,22 (d, J =2,5 Hz, 1H), 6,14 (d, J =2,3 Hz, 1H), 5,06 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,75 (s, 3H), 3,69 (s, 3H), 3,67 (s, 3H), 2,45 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 167,7 (C=O), 160,6 (C), 159,7 (C), 159,2 (C), 157,4 (C), 151,1 (C), 147,6 (C), 128,8 (CH), 120,6 (CH), 114,3 (CH), 111,0 (CH), 107,2 (C), 106,9 (C), 95,0 (CH), 92,7 (CH), 55,6 (CH_3), 55,4 (CH_3), 55,1 (CH_3), 51,3 (CH_3), 35,9 (CH), 19,5 (CH_3).

IV: ν 2940; 2836; 1685; 1645; 1585; 1263; 1220; 1144; 1066; 828 cm^{-1} .

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(2-metoxifenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9p)

Sólido branco

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7,17 (dd, $J=7,6$ Hz; 1,8 Hz, 1H), 7,08 (ddd, $J=8,1$ Hz; 7,5 Hz; 1,7 Hz, 1H), 6,83-6,76 (m, 2H), 6,19 (d, $J=2,3$ Hz, 1H), 6,08 (d, $J=2,3$ Hz, 1H), 5,25 (s, 1H), 3,76 (s, 3H), 3,75 (s, 3H), 3,61 (s, 6H), 2,41 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 168,1 (C=O), 160,1 (C), 159,5 (C), 157,7 (C), 157,6 (C), 151,6 (C), 133,7 (C), 131,0 (CH), 127,2 (CH), 120,1 (CH), 111,4 (CH), 106,3 (C), 105,6 (C), 94,5 (CH), 92,4 (CH), 55,7 (CH_3), 55,6 (CH_3), 55,4 (CH_3), 51,1 (CH_3), 32,2 (CH), 19,4 (CH_3).

IV: ν 2942; 2831; 1711; 1647; 1585; 1260; 1234; 1095; 1068; 824 cm^{-1} .

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(4-nitrofenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9q)

Sólido branco

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8,06 (d, $J=8,8$ Hz, 2H), 7,40 (d, $J=8,8$ Hz, 2H), 6,24 (d, $J=2,3$ Hz, 1H), 6,13 (d, $J=2,3$ Hz, 1H), 5,15 (s, 1H), 3,78 (s, 3H), 3,67 (s, 3H), 3,66 (s, 3H), 2,49 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 167,2 (C=O), 161,2 (C), 160,3 (C), 157,4 (C), 153,6 (C), 150,8 (C), 146,3 (C), 129,1 (2 CH), 123,3 (2 CH), 106,1 (C), 105,4 (C), 95,1 (CH), 92,9 (CH), 55,6 (CH_3), 55,5 (CH_3), 51,5 (CH_3), 36,3 (CH), 19,6 (CH_3).

IV: ν 2945; 2838; 1708; 1647; 1589; 1256; 1230; 1096; 1065; 828 cm^{-1} .

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(3-nitrofenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9r)

Sólido branco

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8,12 (m, 1H), 7,98 (ddd, *J*=8,1 Hz; 2,3 Hz; 1,1 Hz, 1H), 7,56 (m, 1H), 7,35 (t, *J*=7,9 Hz, 1H), 6,25 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 6,13 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 5,17 (s, 1H), 3,78 (s, 3H), 3,68 (s, 3H), 3,66 (s, 3H), 2,50 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,2 (C=O), 161,3 (C), 160,3 (C), 157,3 (C), 150,8 (C), 148,2 (C), 148,1 (C), 134,5 (CH), 128,7 (CH), 123,3 (CH), 121,3 (CH), 106,1 (C), 105,5 (C), 95,1 (CH), 92,9 (CH), 55,6 (CH₃), 55,5 (CH₃), 51,5 (CH₃), 36,1 (CH), 19,6 (CH₃).

IV: ν 2956; 2837; 1681; 1647; 1592; 1268; 1215; 1101; 1065; 821 cm⁻¹.

HRMS [M+Na]⁺: calculado *m/z* = 408,10592, encontrado *m/z* = 408,1055.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-(4-(metiltio)fenil)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9s)

Sólido branco. PF: 146,52 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,16 (d, *J*=8,3 Hz, 2H), 7,09 (d, *J*=8,6 Hz, 2H), 6,22 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 6,13 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 5,02 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,68 (s, 3H), 3,66 (s, 3H), 2,45 (s, 3H), 2,42 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,7 (C=O), 160,5 (C), 159,8 (C), 157,4 (C), 151,0 (C), 143,3 (C), 135,4 (C), 128,6 (2 CH), 126,4 (2 CH), 107,2 (C), 106,9 (C), 94,9 (CH), 92,7 (CH), 55,6 (CH₃), 55,5 (CH₃), 51,3 (CH₃), 35,5 (CH), 19,5 (CH₃), 16,0 (CH₃).

IV: ν 2923; 2839; 1705; 1641; 1588; 1255; 1232; 1092; 1055; 815 cm⁻¹.

HRMS [M+Na]⁺: calculado *m/z* = 409,10856, encontrado *m/z* = 409,1105.

5,7-dimetoxi-2-metil-4-([1,1'-bifenil]-4-il)-4H-cromeno-3-carboxilato de metila (9t)

Sólido branco

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,54-7,51 (m, 2H), 7,44-7,36 (m, 4H), 7,33-7,27 (m, 3H), 6,25 (d, *J*=2,3 Hz, 1H), 6,15 (d, *J*=2,5 Hz, 1H), 5,12 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,70 (s, 3H), 3,68 (s, 3H), 2,48 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 167,11 (C=O), 160,6 (C), 159,8 (C), 157,5 (C), 151,1 (C), 145,2 (C), 141,1 (C), 131,8 (C), 128,6 (2 CH), 128,5 (2 CH), 127,0 (2 CH), 126,9 (CH), 127,0 (2 CH), 107,3 (C), 107,0 (C), 95,0 (CH), 92,8 (CH), 55,6 (CH₃), 55,5 (CH₃), 51,3 (CH₃), 35,7 (CH), 19,5 (CH₃).

IV: ν 2921; 2843; 1707; 1643; 1586; 1255; 1222; 1092; 1052; 818 cm⁻¹.

5. CONCLUSÃO

5 CONCLUSÃO

O estudo realizado nos permitiu verificar que o pentacloreto de nióbio é um bom promotor para as reações multicomponentes entre derivados de benzaldeído, acetoacetato de metila e 3,5-dimetóxfenol para obtenção de derivados de 4*H*-cromenos. O método utiliza materiais simples e de fácil obtenção. De acordo com os resultados apresentados, a reação estudada ocorre em condições brandas (temperatura ambiente), com um bom tempo reacional (72 horas) e bons rendimentos, variando de 62 a 91%. Os substituintes no benzaldeído não apresentaram diferenças quanto aos tempos reacionais e rendimento.

Os resultados dos processos fotofísicos mostraram que os derivados de 4*H*-cromenos apresentam absorção no UV e emissão de fluorescência baixas. Os substituintes não alteram o descolamento de modo significativo, não houve diferença entre grupos doadores e retiradores de elétrons. O rendimento quântico de fluorescência variou de 0,037 a 0,735%, sendo insatisfatórios. Portanto esses derivados cromênicos não possuem uma potencial aplicação como corantes sensibilizadores de dispositivos fotoeletroquímicos de Grätzel.

6. *REFERÊNCIAS*

6 REFERÊNCIAS

ALBADI, J.; MANSOURNEZHAD, A.; DARVISHI-PADUK, M.; *Poly(4-vinylpyridine): As a green, efficient and commercial available basic catalyst for the synthesis of chromene derivatives*. Chinese Chemical Letters, 24, p. 208, **2013**.

ALVEY, L.; PRADO, S.; HUTEAU, V.; SAINT-JOANIS, B.; MICHEL, S.; KOCH, M.; COLE, S. T.; TILLEQUIN, F.; JANIN, Y. L.; *A new synthetic access to furo[3,2-f]chromene analogues of an antimycobacterial*. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 16, p. 8264, **2008**.

ANDRADE, A.; SANTOS, G. C.; SILVA-FILHO, L. C.; *Synthesis of Quinoline Derivatives by Multicomponent Reaction Using Niobium Pentachloride as Lewis Acid*. Journal of Heterocyclic Chemistry, **2014** (Online). Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jhet.1980/full>> Acesso em: 4 jul. 2014.

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

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

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

BARTOLOMEU, A. A.; MENEZES, M. L.; SILVA-FILHO, L. C.; *Efficient one-pot synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthene derivatives promoted by niobium pentachloride*. Chemical Papers, **2014** (Online). Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.2478%2Fs11696-014-0597-8>> Acesso em: 4 jul. 2014.

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

BIANCHI, G.; TAVA, A.; *Synthesis of (2R)-(+)-2,3-Dihydro-2,6-dimethyl-4H-pyran-4-one, a Homologue of Pheromones of a Species in the Hepialidae Family*. Agricultural and Biological Chemistry. 51, p. 2001, **1987**.

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

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

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

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

BRUNAVS, M.; DELL, C. P.; GALLAGHER, P. T.; OWTON, W. M.; SMITH, C. M.; *European Pat. Appl. EP. 075*. Chemical Abstracts, p. 557, **1993**.

CHENG, J.-F.; ISHIKAWA, A.; ONO, Y.; ARRHENIUS, T.; NADZAN, A.; *Novel chromene derivatives as TNF- α inhibitors*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 13, p. 3647, **2003**.

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

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

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

COREY, E. J.; WU, L. I. J.; *Enantioselective total synthesis of miroestrol*. Journal of the American Chemical Society. 115, p. 9327, **1993**.

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

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

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

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

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

EIDEN, F.; DENK, F.; *Synthesis of CNS-activity of pyran derivatives: 6,8-dioxabicyclo(3,2,1)octane*. Archiv der Pharmazie. Weinheim, Germany. 324, p. 875, **1991**.

EL-AGRODY, A. M.; EL-HAKIUM, M. H.; ABD EL-LATIF, M. S.; FEKRY A. H.; EL-SAYED, E. S. M.; EL-GAREAB, K. A.; *Synthesis of pyrano[2,3-d]pyrimidine and pyrano[3,2-e][1,2,4]triazolo[2,3-c]pyrimidine derivatives with promising antibacterial activities*. Acta Pharmaceutica. 50, p. 111, **2000**.

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

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

FANG, Y. W.; LI, C. Z.; *The Journal of Organic Chemistry*. 71, p. 6427, **2006**.

FOYE, W. O.; *Principi Di Chimica Farmaceutica*; Piccin: Padova, Italy. 416, **1991**.

GAJBHIYE, A.; MALLAREDDY, V.; ACHAIHAH, G.; *Synthesis and Pharmacological Evaluation of (6-Substituted 4-Oxo-4H-chromene-3 yl) methyl N-substituted Aminoacetates*. Indian Journal of Pharmaceutical Sciences. 70, p. 118, **2008**.

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

GRÄTZEL, M.; *Photoelectrochemical cells*. Nature, 14, 338, **2011**.

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

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

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

HIRAMOTO, K.; NASUHARA, A.; MICHIOLOSHI, K.; KATO, T.; KIKUGAWA, K.; *DNA strand-breaking activity and mutagenicity of 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one (DDMP), a Maillard reaction product of glucose and glycine*. Mutation Research, 395, p. 47, **1997**.

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

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

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

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

JÚNIOR, R. F. P. Sumário Mineral 2013 - *Nióbio*. **Departamento Nacional De Produção Mineral, DNPM/MG**, 2013. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=8996>. Acesso em: 3 jul. 2014.

JÚNIOR, R. F. P. *Nióbio*. **Departamento Nacional De Produção Mineral, DNPM/MG**, 2013. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976>. Acesso em: 3 jul. 2014.

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

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

KESTEN, S. R.; HEFFNER, T. G.; JOHNSON, S. J.; PUGSLEY, T. A.; WRIGHT, J. L.; WISE, D. L.; *Design, Synthesis, and Evaluation of Chromen-2-ones as Potent and Selective Human Dopamine D4 Antagonists*. Journal of Medicinal Chemistry, 42, p. 3718, **1999**.

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

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

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

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

MARTINEZ, A. G.; MARCO, L. J.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 7, p. 3165, **1997**.

MARTINS, L. M.; SILVA, B. H. S. T.; MENEZES, M. L.; SILVA-FILHO, L. C.; *Niobium Pentachloride Promoted Synthesis of Tetrahydropyridines by Multicomponent Reaction*. Heterocyclic Letters. v. 3 (3), p. 307, **2013**.

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

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

NARENDER, T.; SHWETA, S.; GUPTA,.; *A convenient and biogenetic type synthesis of few naturally occurring chromeno dihydrochalcones and their in vitro antileishmanial activity*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 14, p. 3913, **2009**.

NISHIBAYASHI, Y.; INADA, Y.; HIDAI, M.; UEMURA, S.; *Ruthenium-Catalyzed Cycloaddition of Propargylic Alcohols with Phenol Derivatives via Allenylidene Intermediates: Catalytic Use of the Allenylidene Ligand as the C₃ Unit*. Journal of the American Chemical Society. 124, p. 7900, **2002**.

NOGUEIRA A. F.; LONGO, C.; DE PAOLI, M.; *Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives*. Coordination Chemistry Reviews., 248, 1455, **2004**..

RAMPA, A.; BISI, A.; BELLUTI, F.; GOBBI, S.; PIAZZI, L.; VALENTI, P.; ZAMPIRON, A.; CAPUTO, A.; VARANI, K.; BOREA, P. A.; CARRAR, M.; *Homopterocarpanes as bridged triarylethylene analogues: synthesis and antagonistic effects in human MCF-7 breast cancer cells*. Il Farmaco. 60, p. 135, **2005**.

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

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

SILVA, B. H. S. T.; MARTINS, L. M.; SILVA-FILHO, L. C.; *Niobium Pentachloride Catalyzed Multicomponent Povarov Reaction*. Synlett, 23, p. 1973, **2012**.

SMITH, W. P.; SOLLIS, L. S.; HOWES, D. P.; CHERRY, C. P.; STARKEY, D. I.; COBLEY, N. K.; *Dihydropyrancarboxamides related to zanamivir: A new series of inhibitors of influenza virus sialidases, 1: Discovery, synthesis, biological activity, and structure–activity relationships of 4-guanidino- and 4-amino-4H-pyran-6-carboxamides*. Journal of Medicinal Chemistry. 41, p. 787, **1998**.

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

TANDON, V. K.; VAISH, M.; JAIN, S.; BHAKUNI, D. S.; SRIMAL, R. C.; Indian Journal of Pharmaceutical Sciences. 53, p. 22, **1991**.

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

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

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

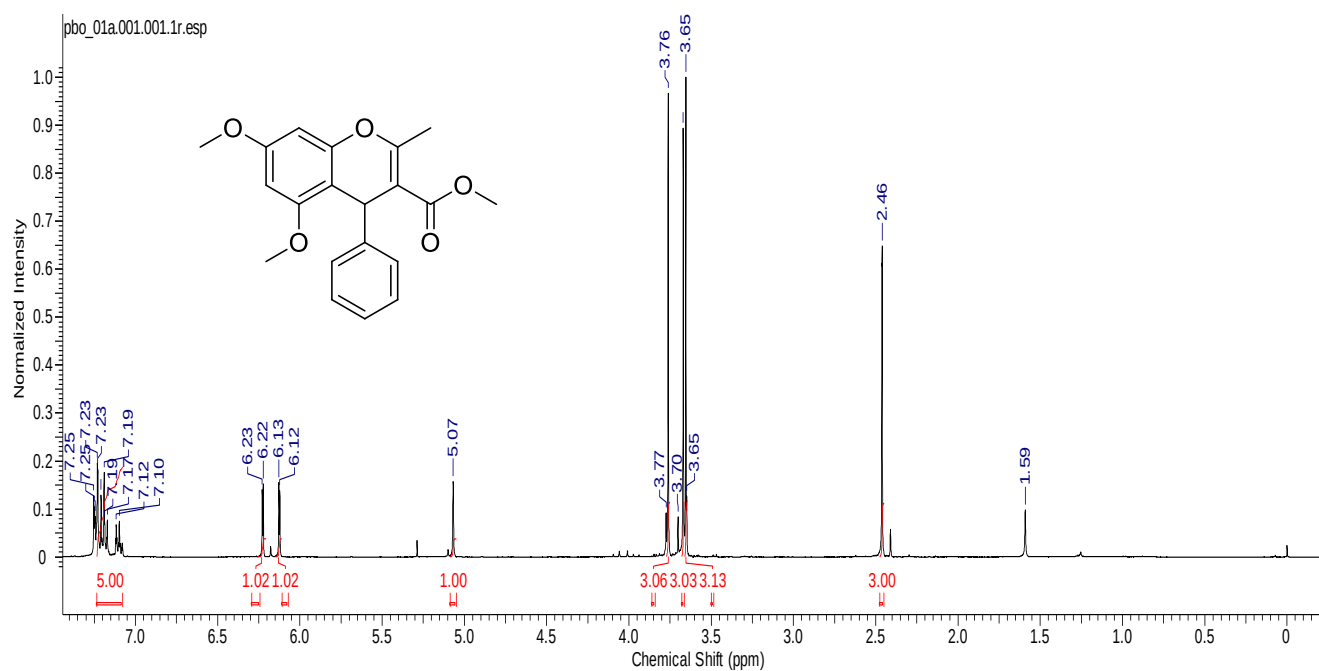
WEEKS, M. E.; *Introduction to neurochemistry*. Journal of Chemical Education, n. 45, p. 323, 1968.

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

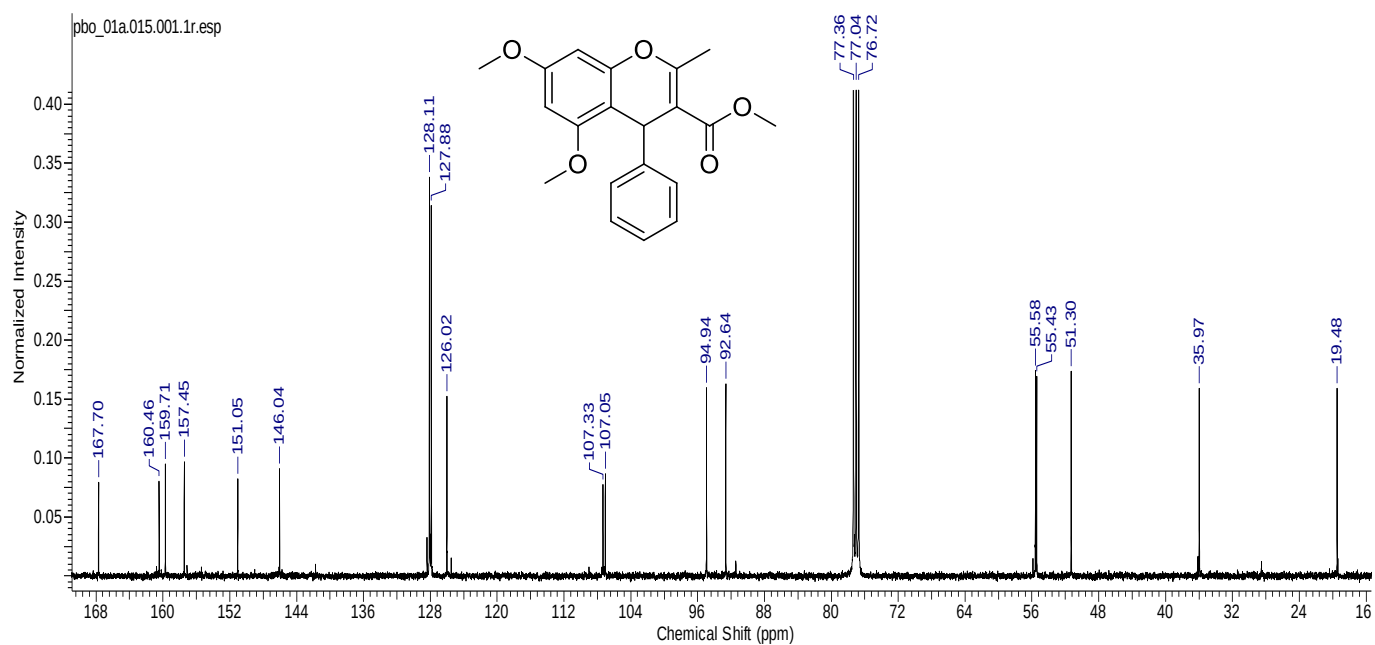
YE, L.-W.; SUN, X.-L.; ZHU, C.-Y.; TANG, Y.; *Unexpected Tandem Ylide Annulation Reaction for Controllable Synthesis of 2H-Chromenes and 4H-Chromenes*. Organic Letters, 8, p. 3853, **2006**.

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

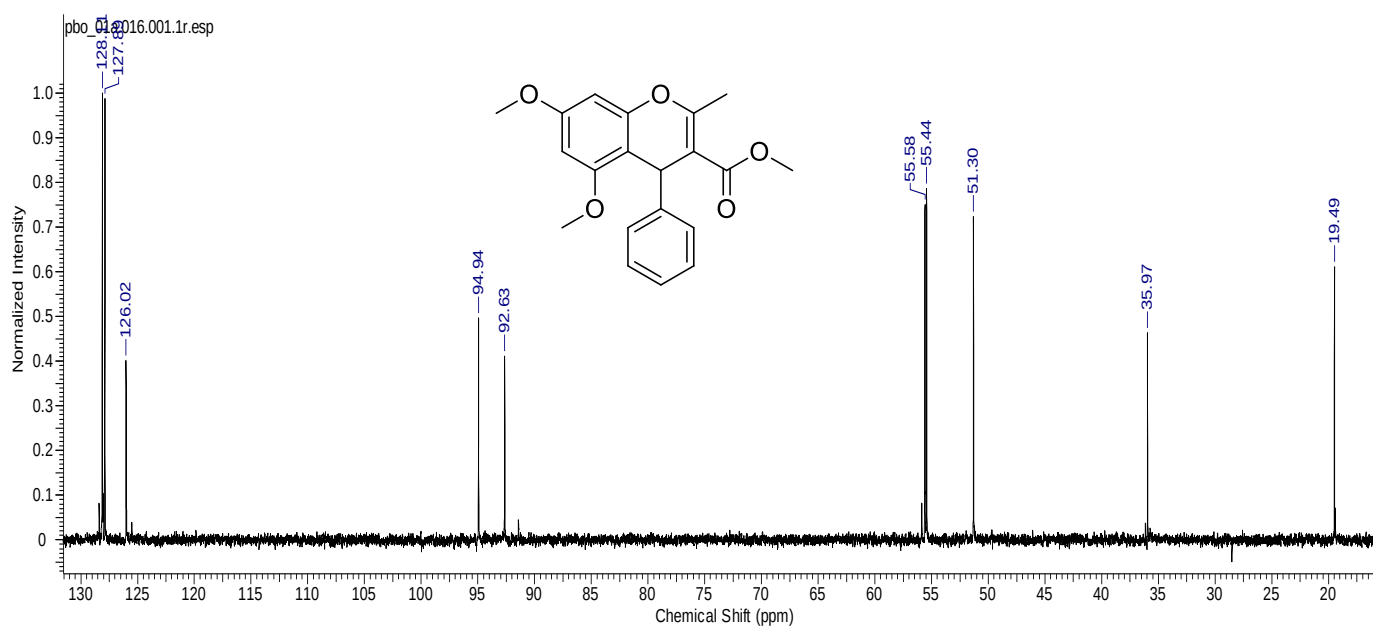
7. APÊNDICE



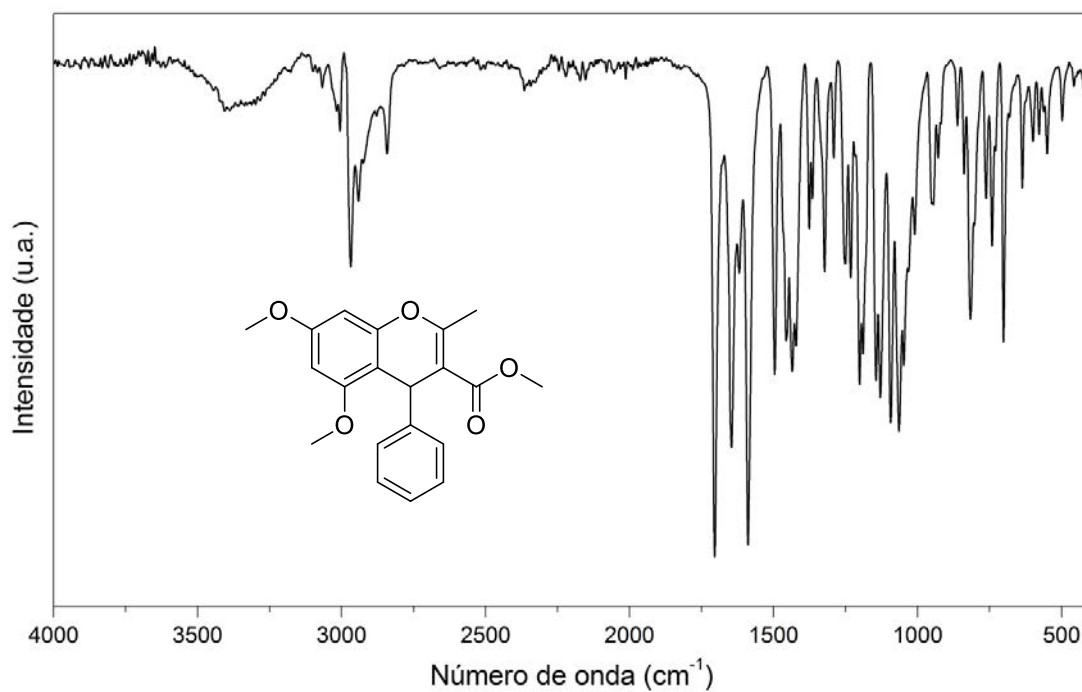
Espectro de RMN ^1H do composto **9a**.



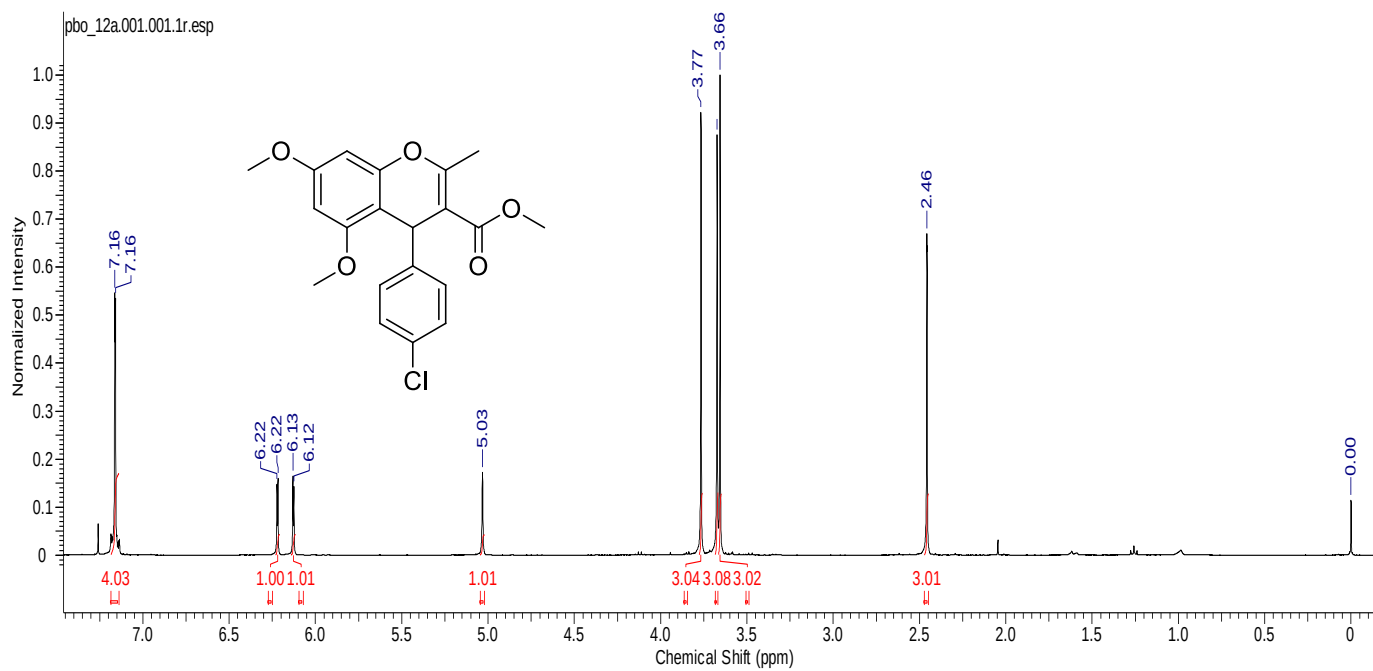
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9a**.



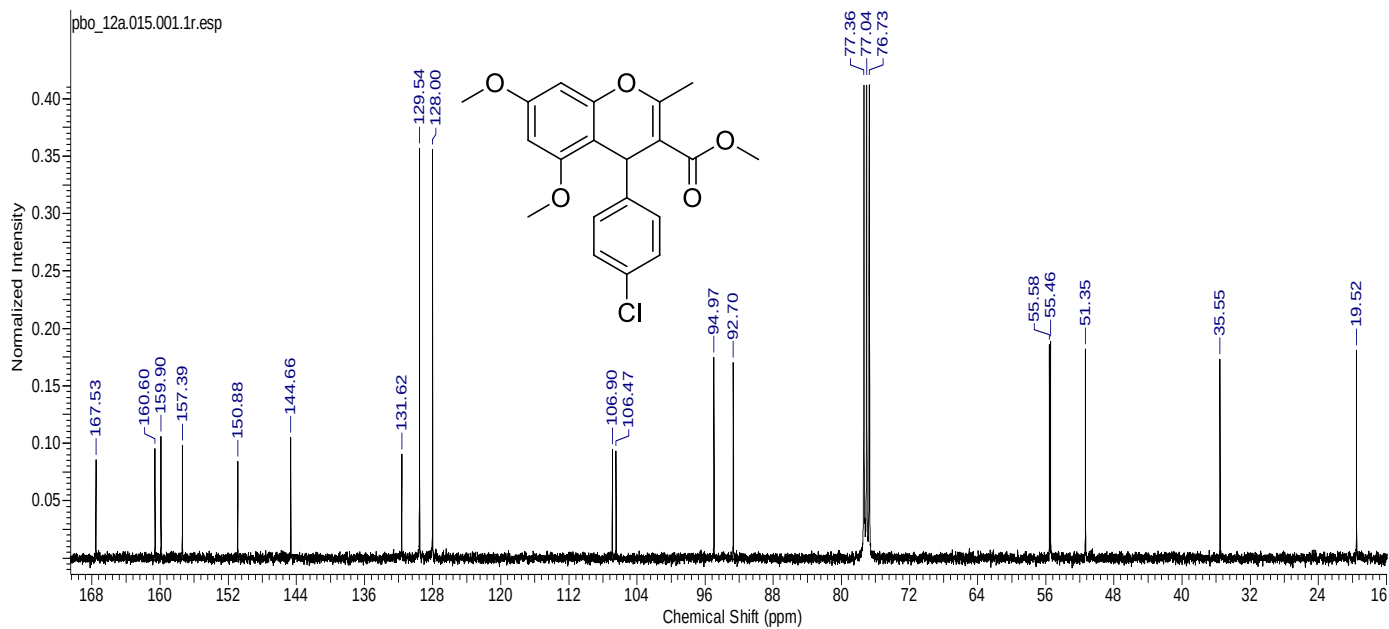
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9a**.



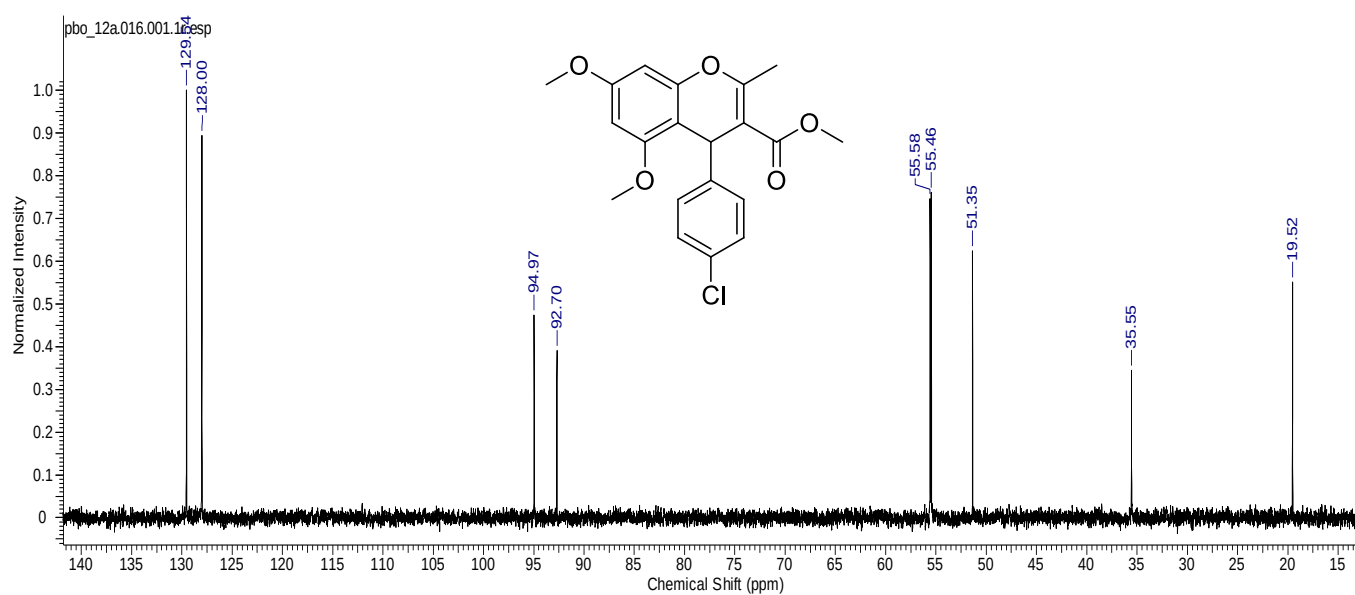
Espectro de IV do composto **9a**.



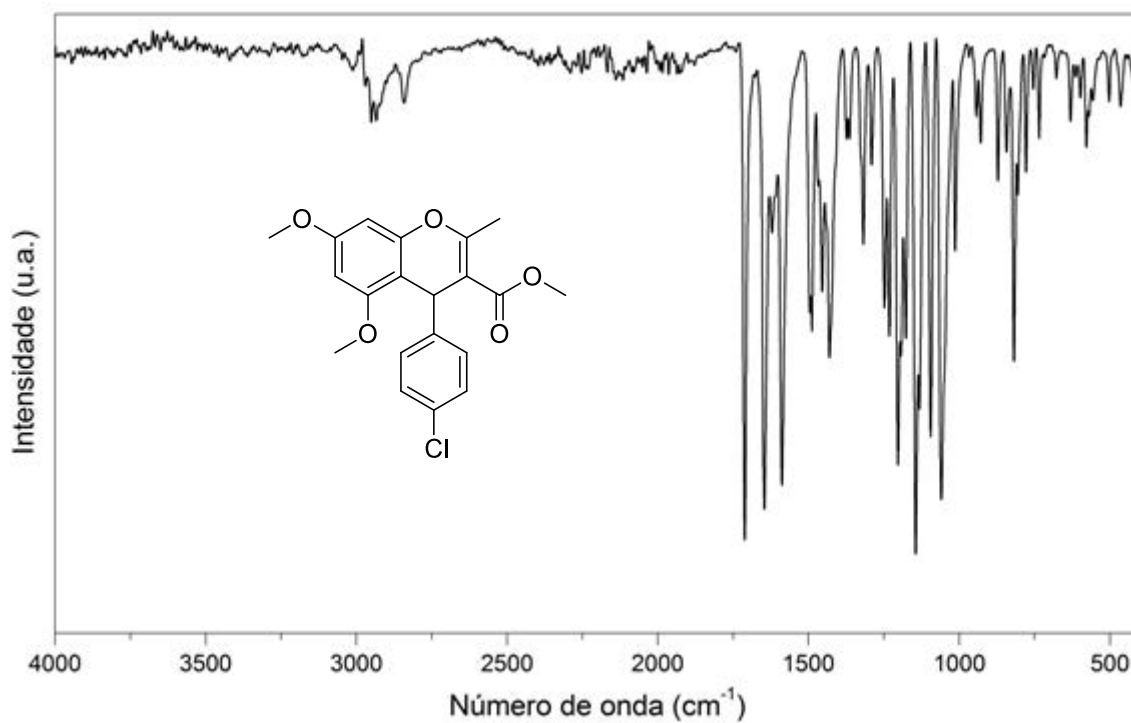
Espectro de RMN ^1H do composto **9b**.



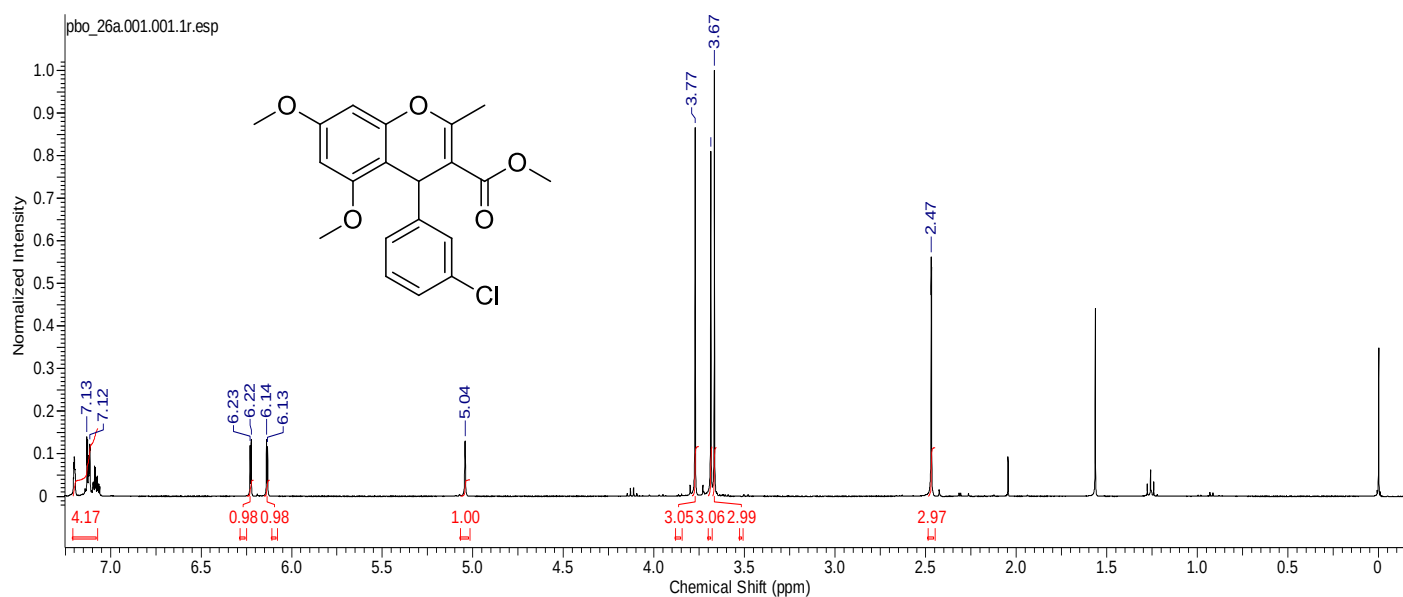
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9b**.



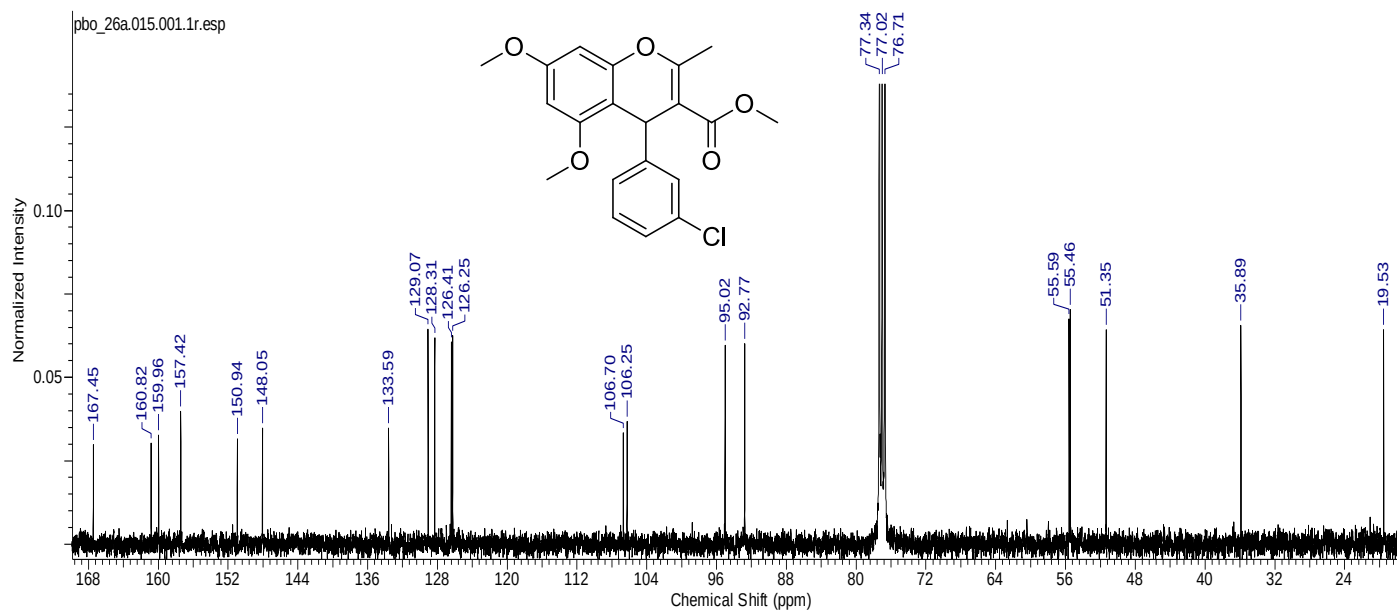
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9b**.



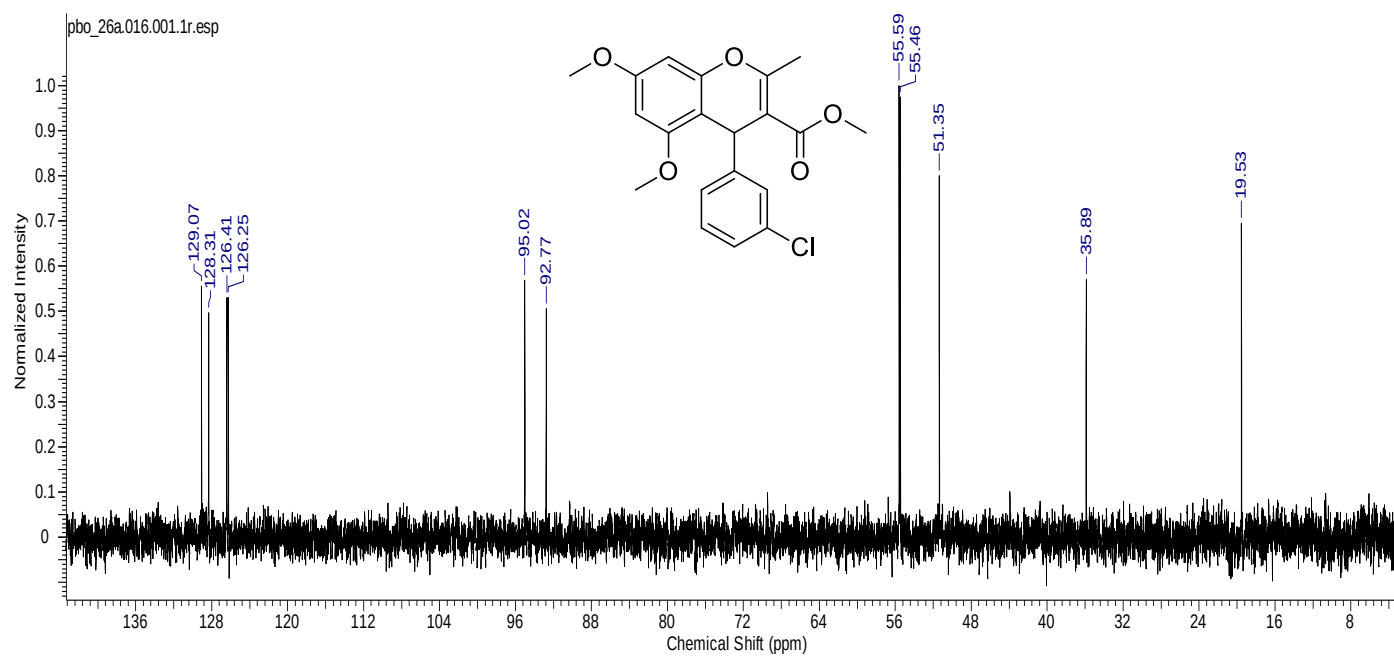
Espectro de IV do composto **9b**.



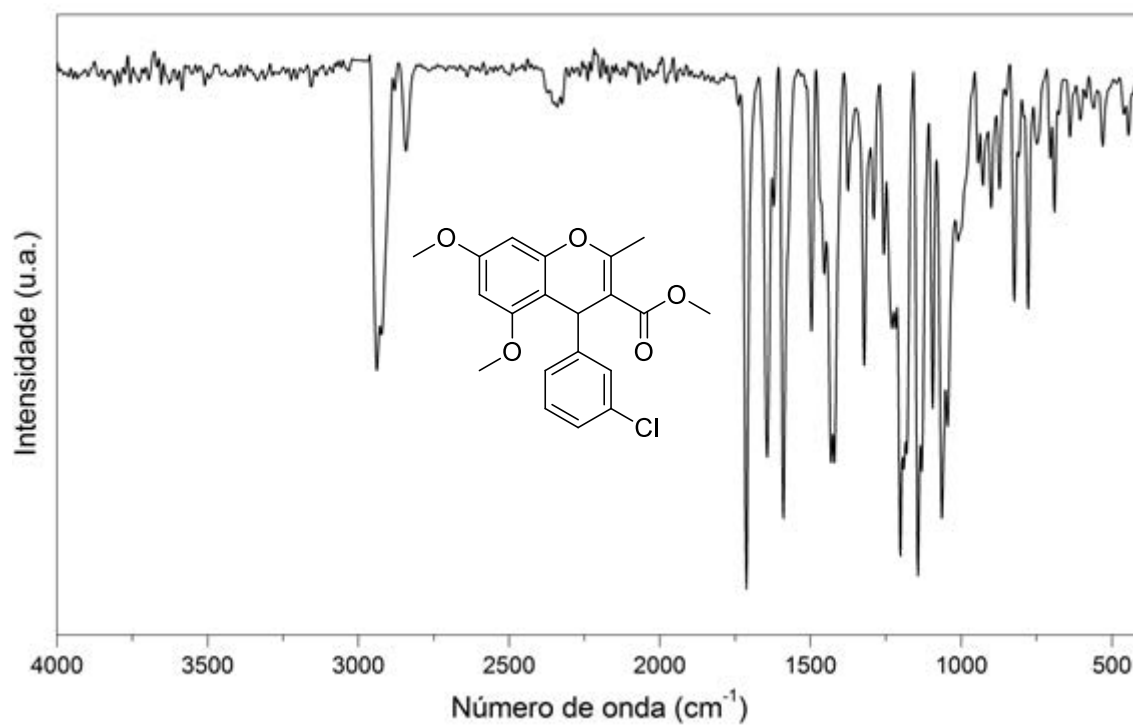
Espectro de RMN ^1H do composto **9c**.



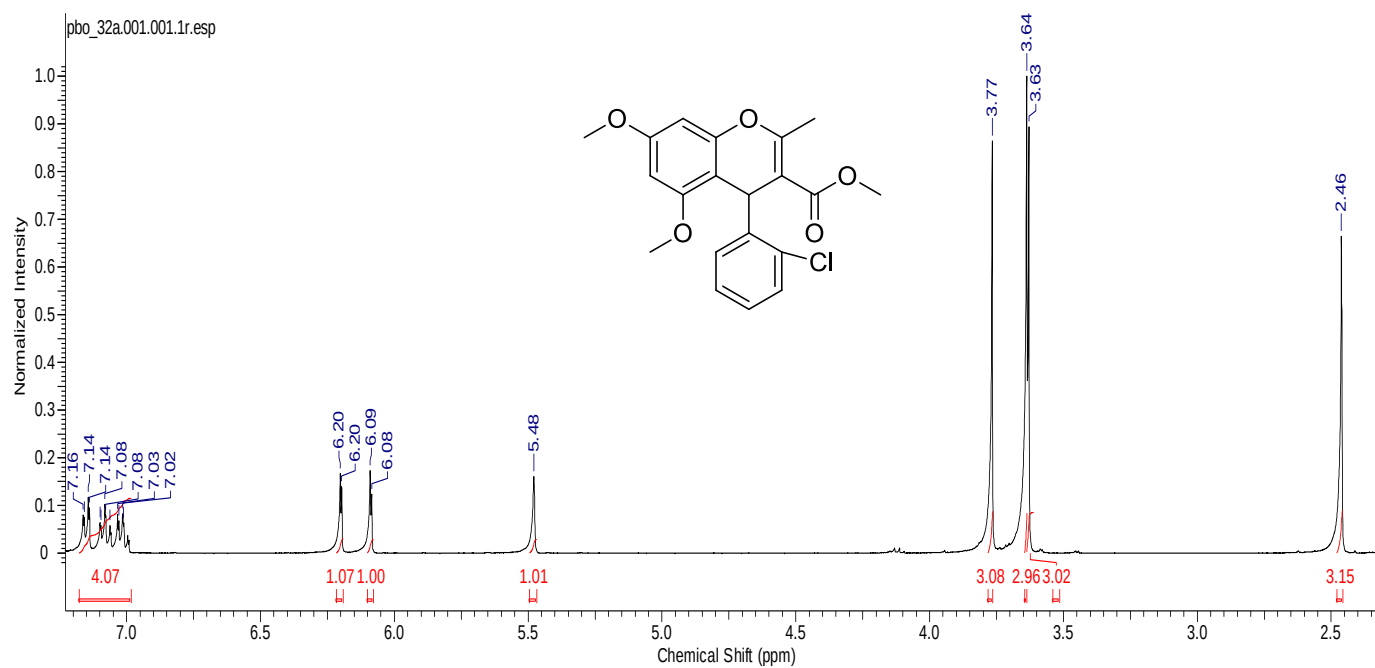
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9c**.



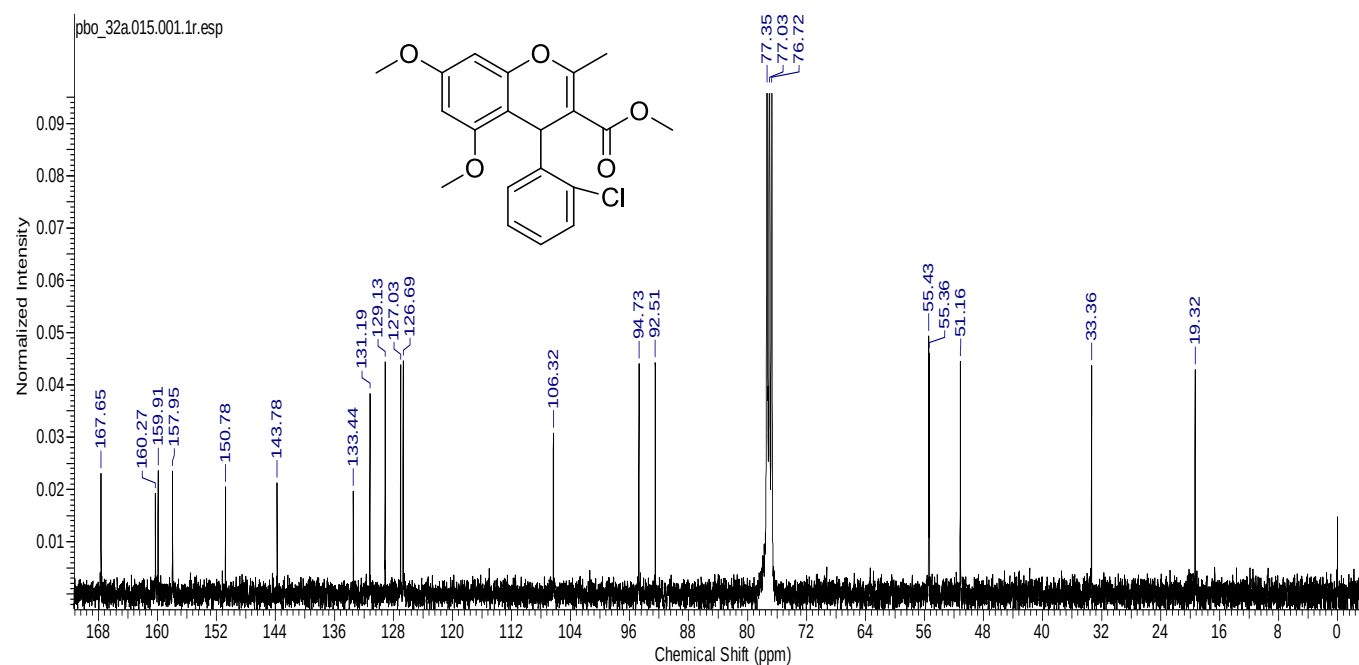
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9c**.



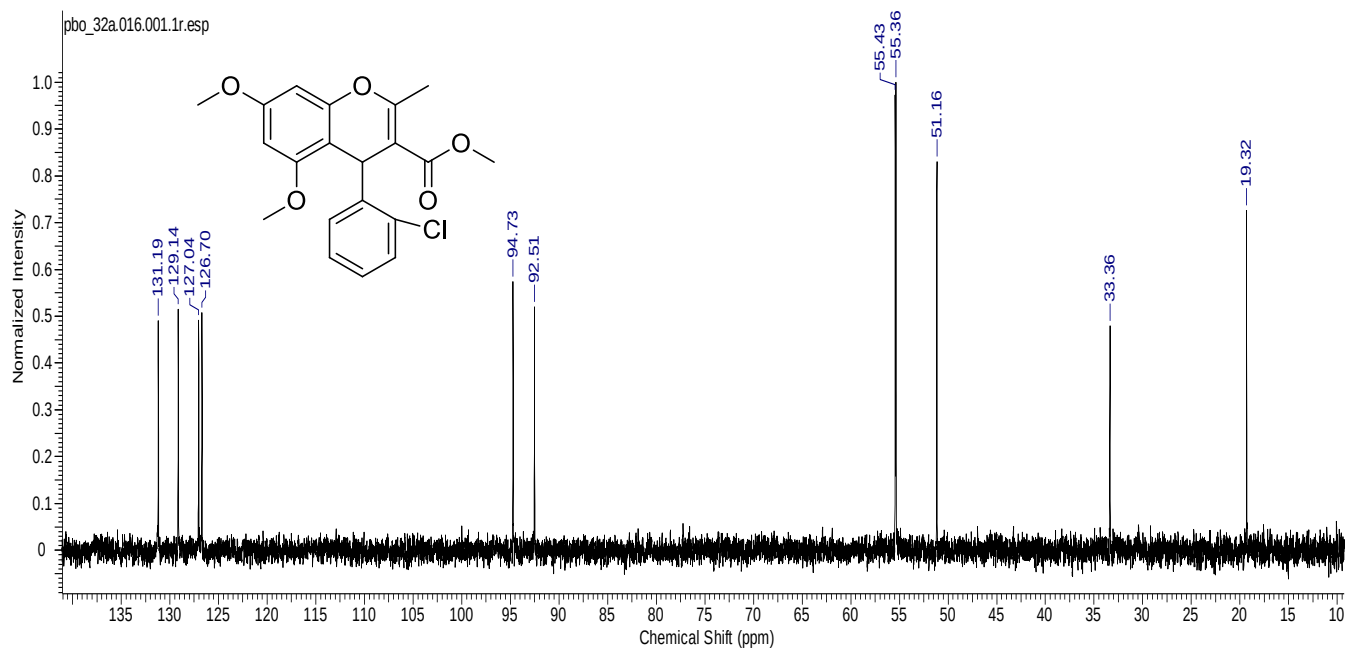
Espectro de IV do composto **9c**.



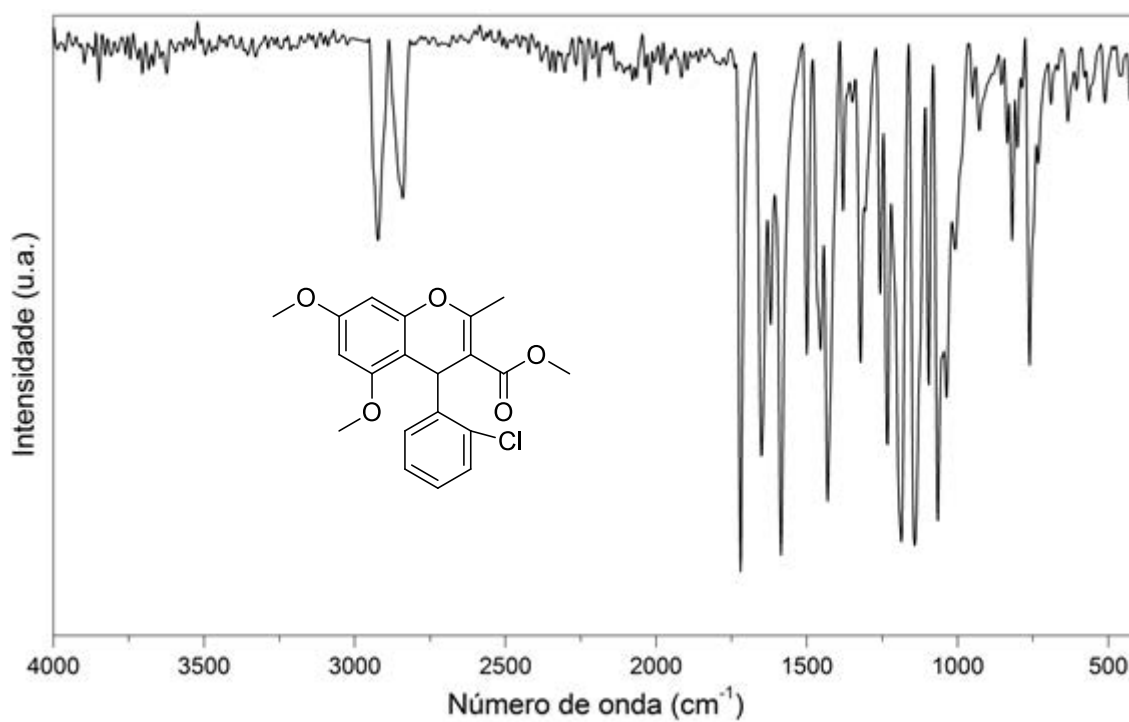
Espectro de RMN ^1H do composto **9d**.



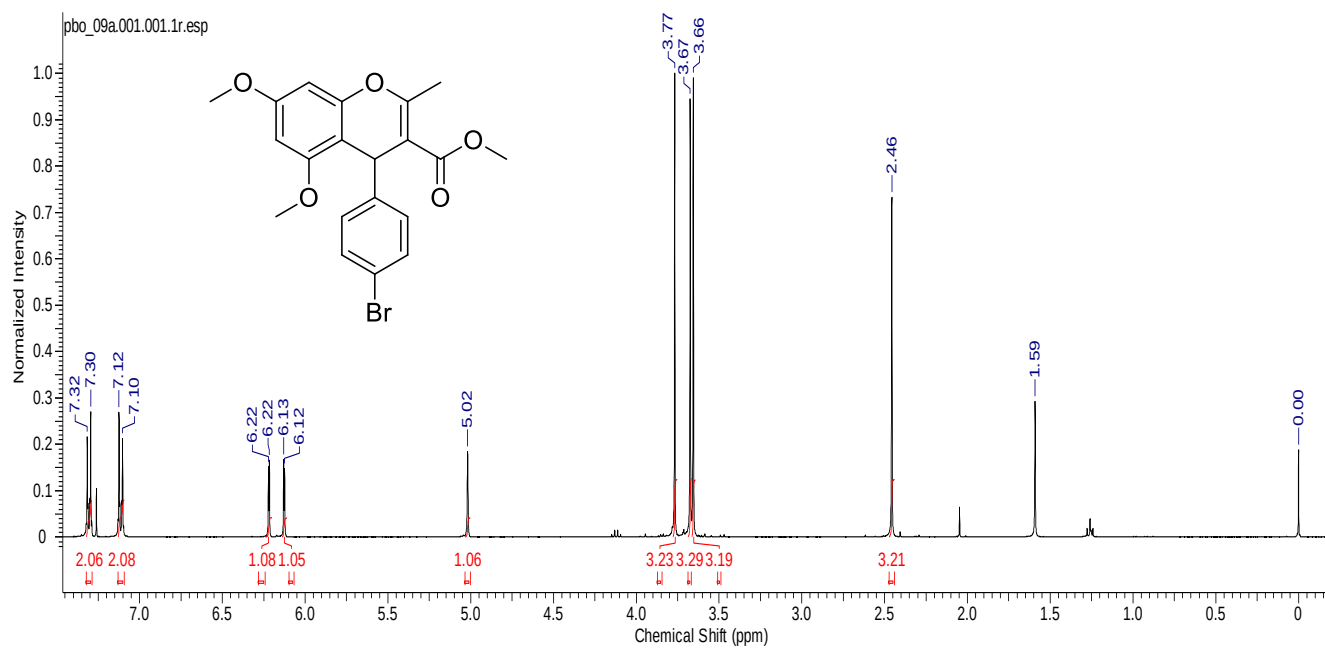
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9d**.



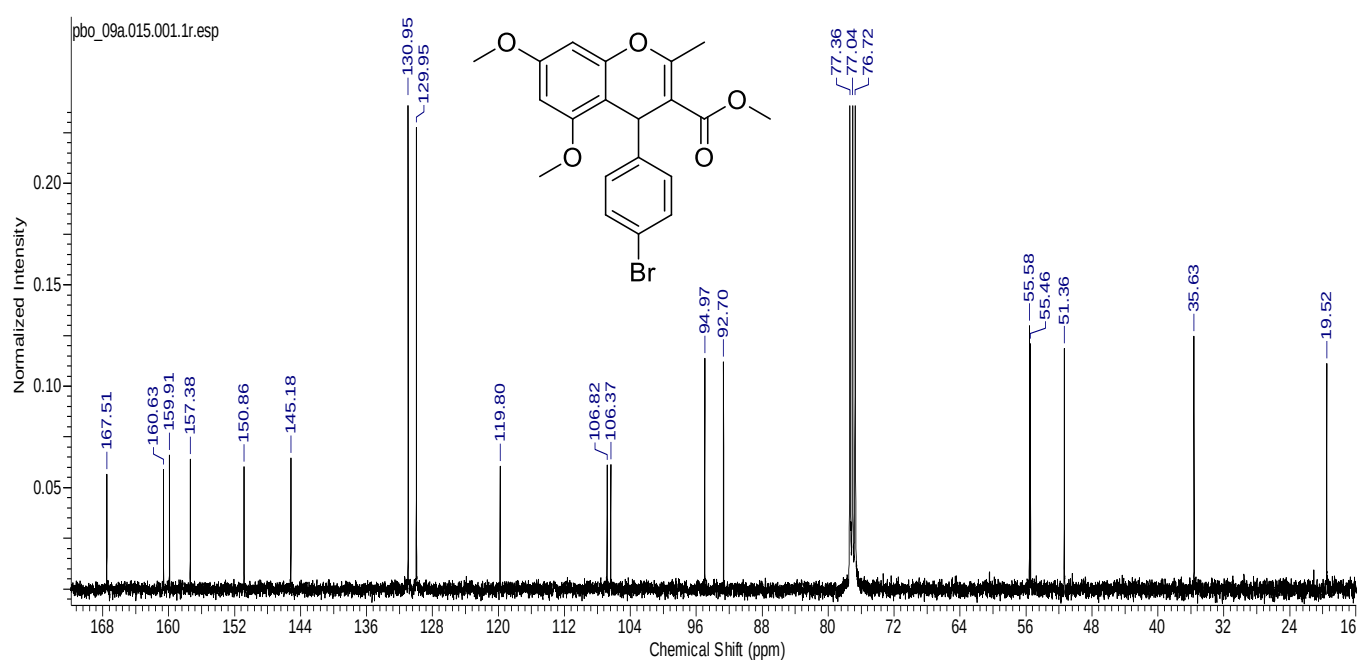
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9d**.



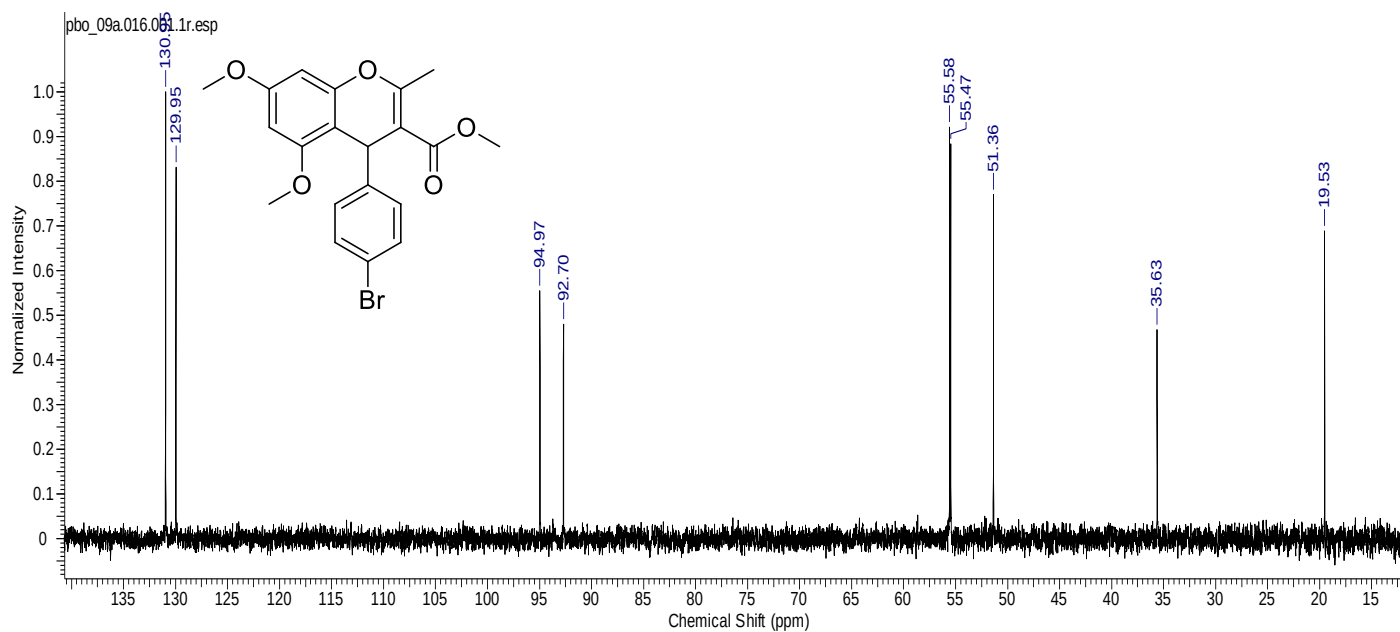
Espectro de IV do composto **9d**.



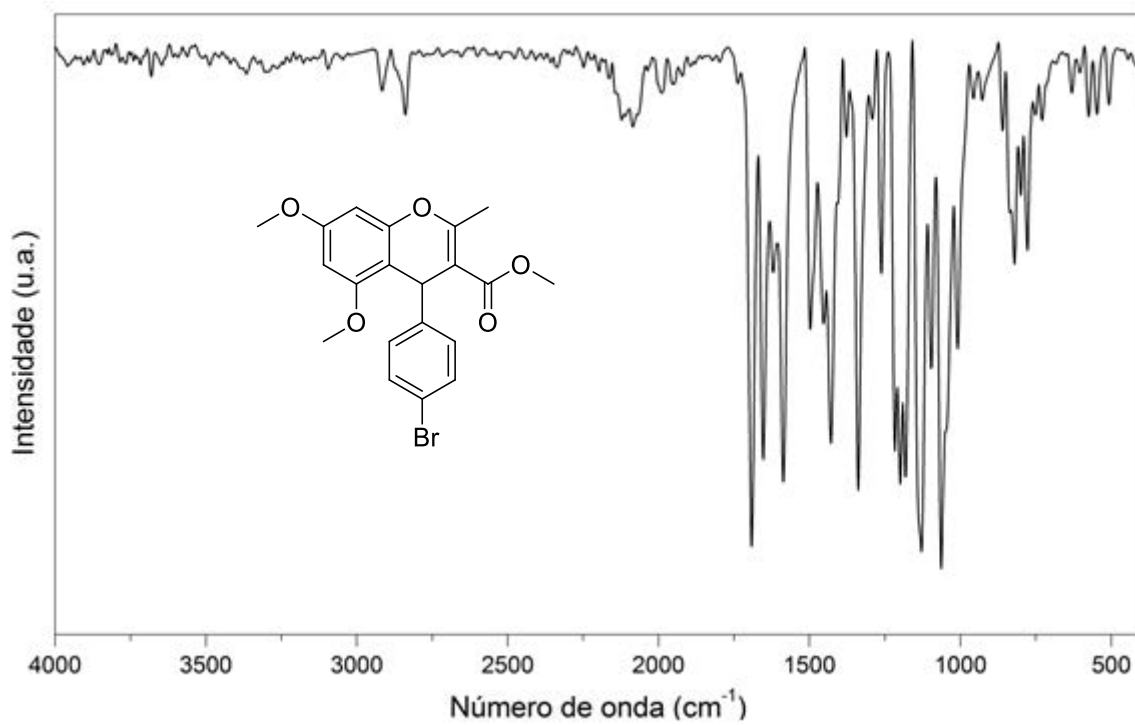
Espectro de RMN ^1H do composto **9e**.



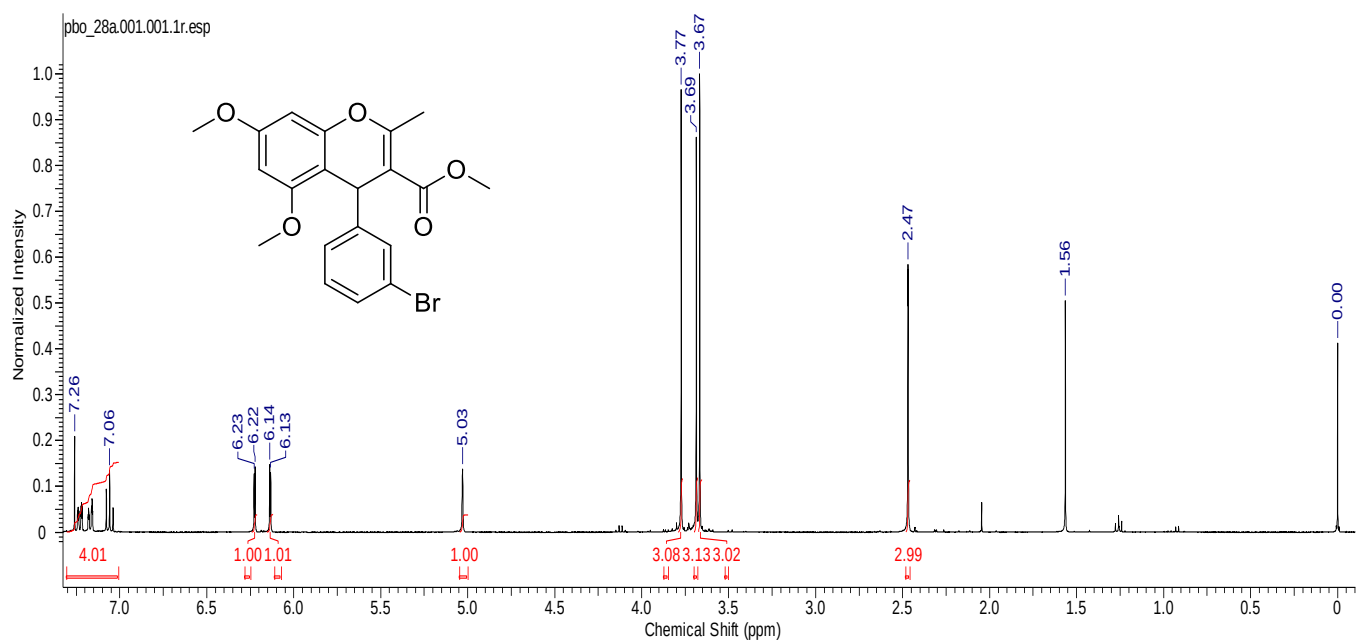
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9e**.



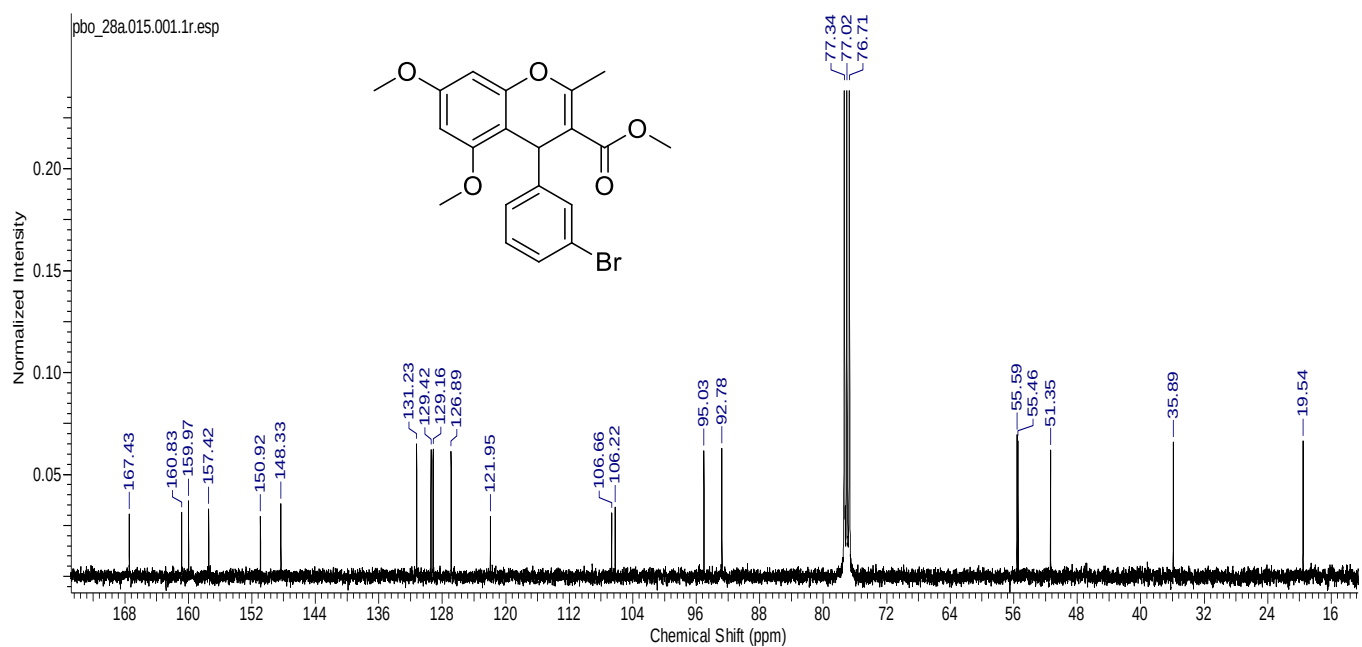
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9e**.



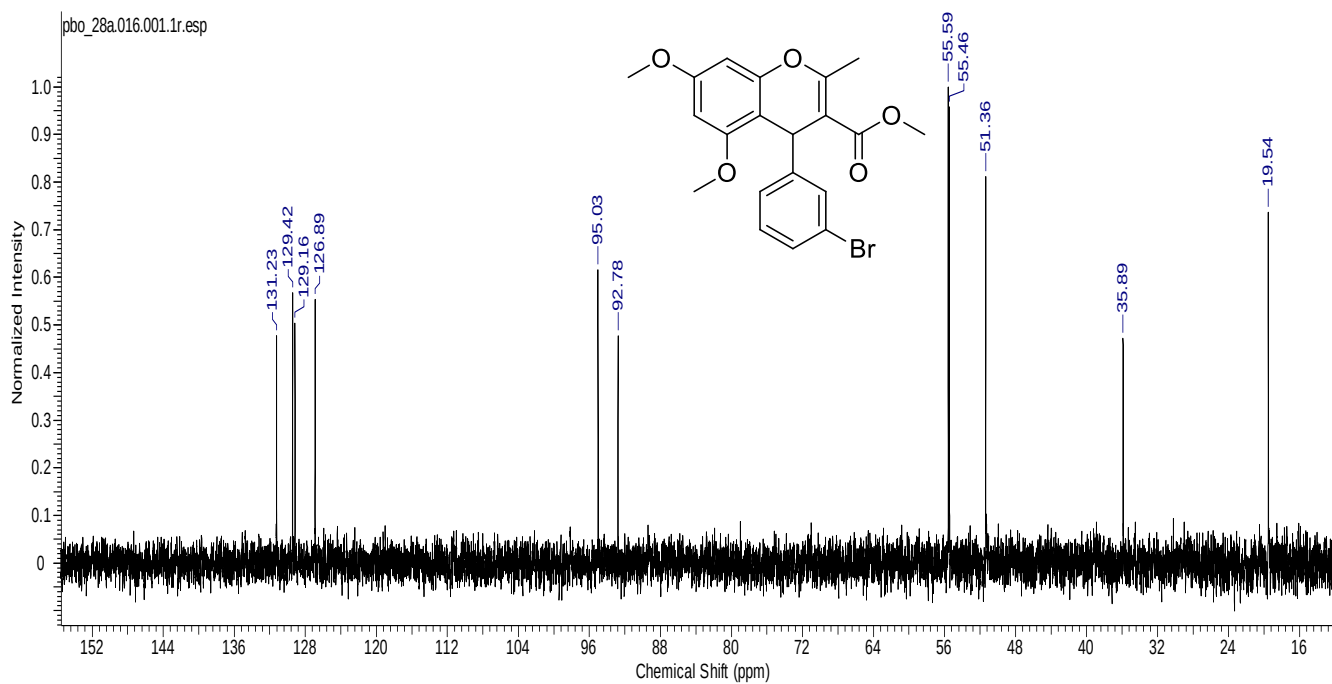
Espectro de IV do composto **9e**.



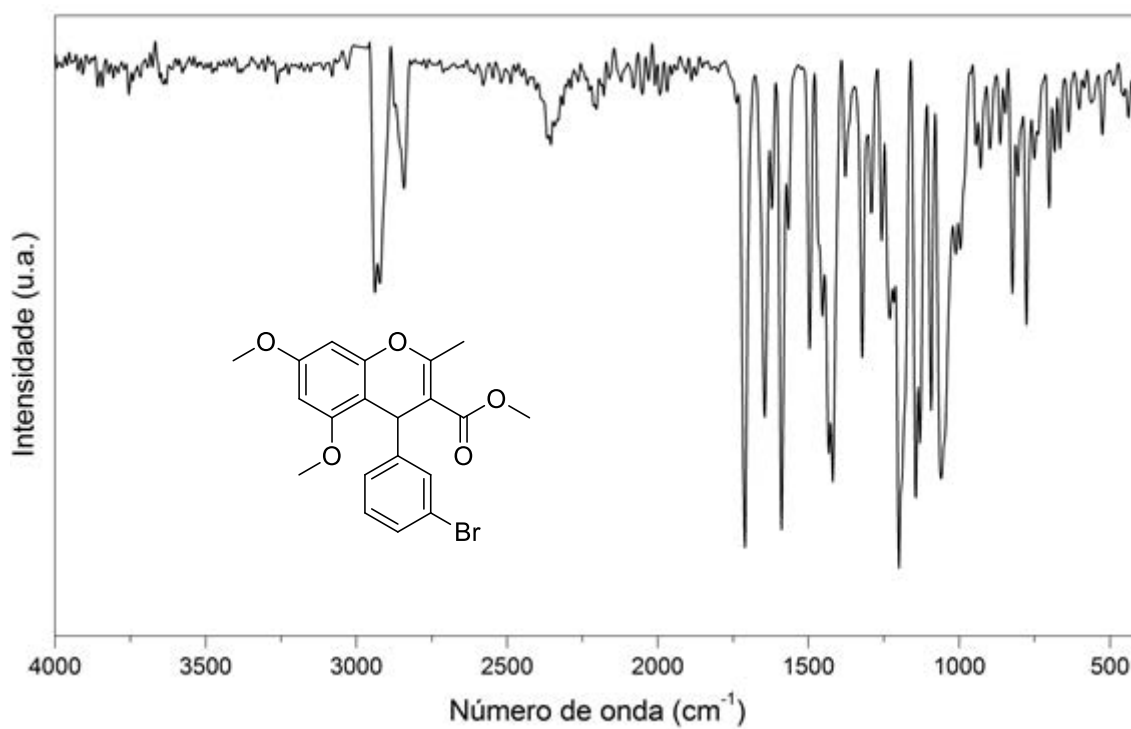
Espectro de RMN ^1H do composto **9f**.



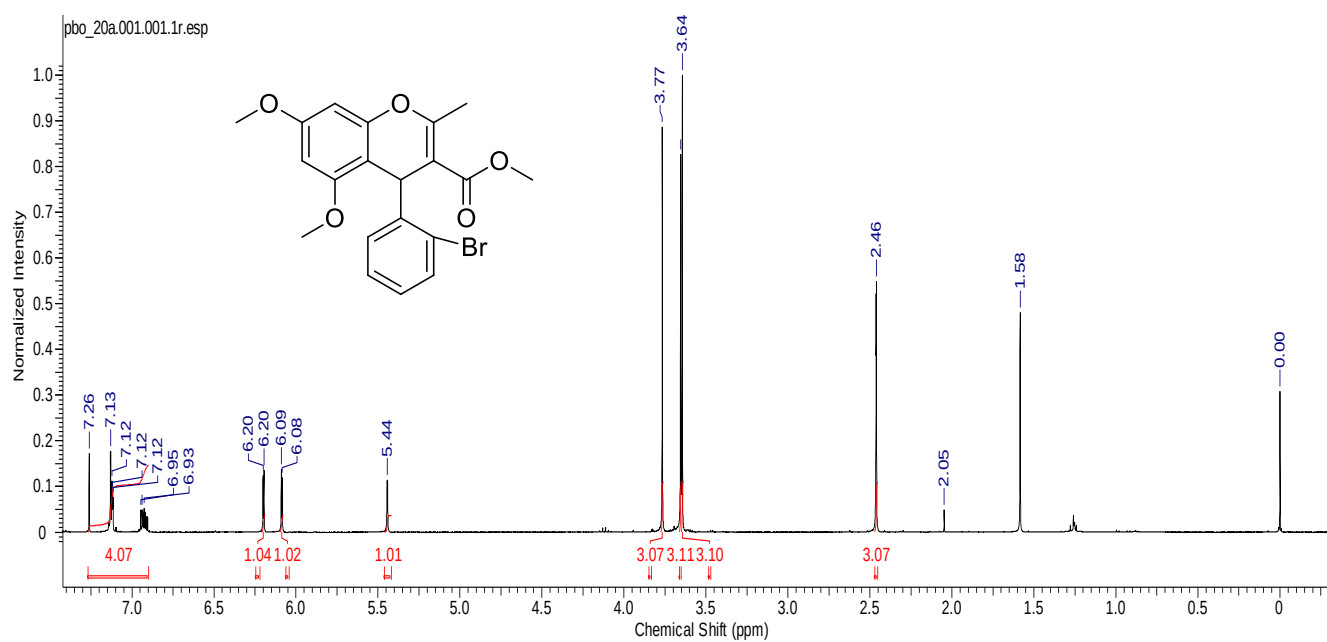
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9f**.



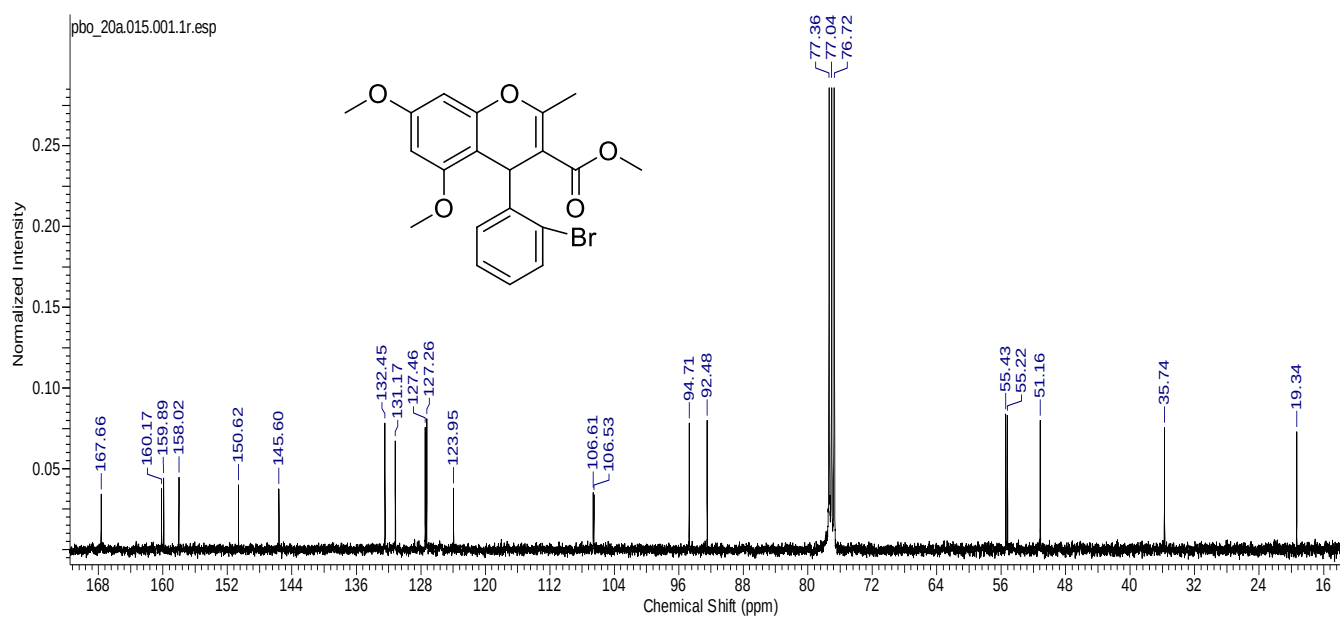
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9f**.



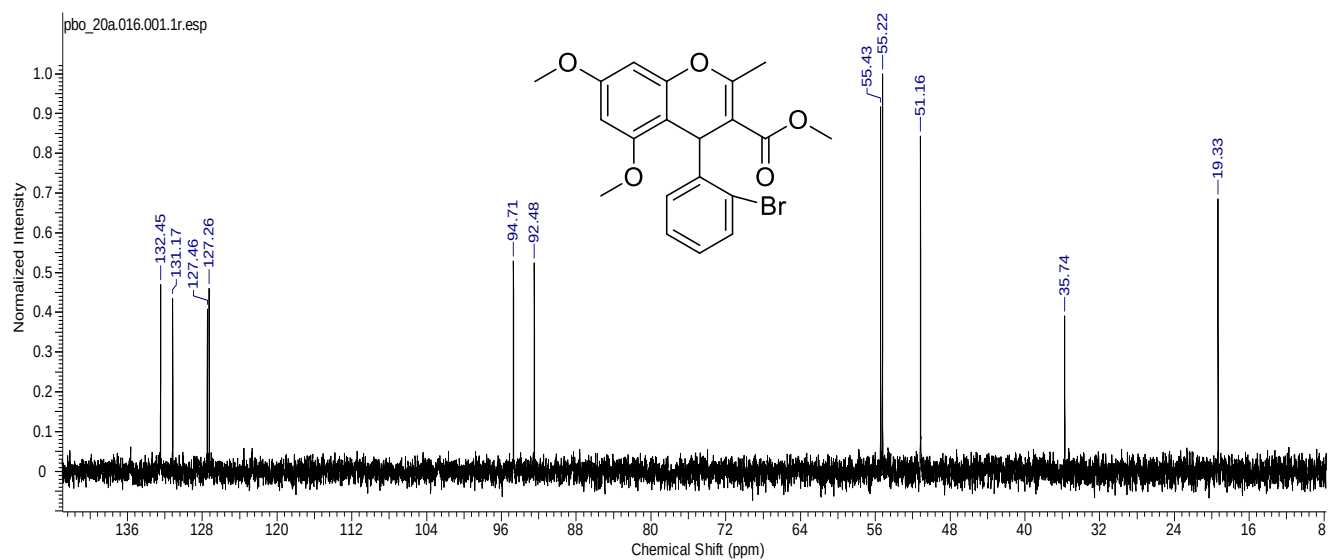
Espectro de IV do composto **9f**.



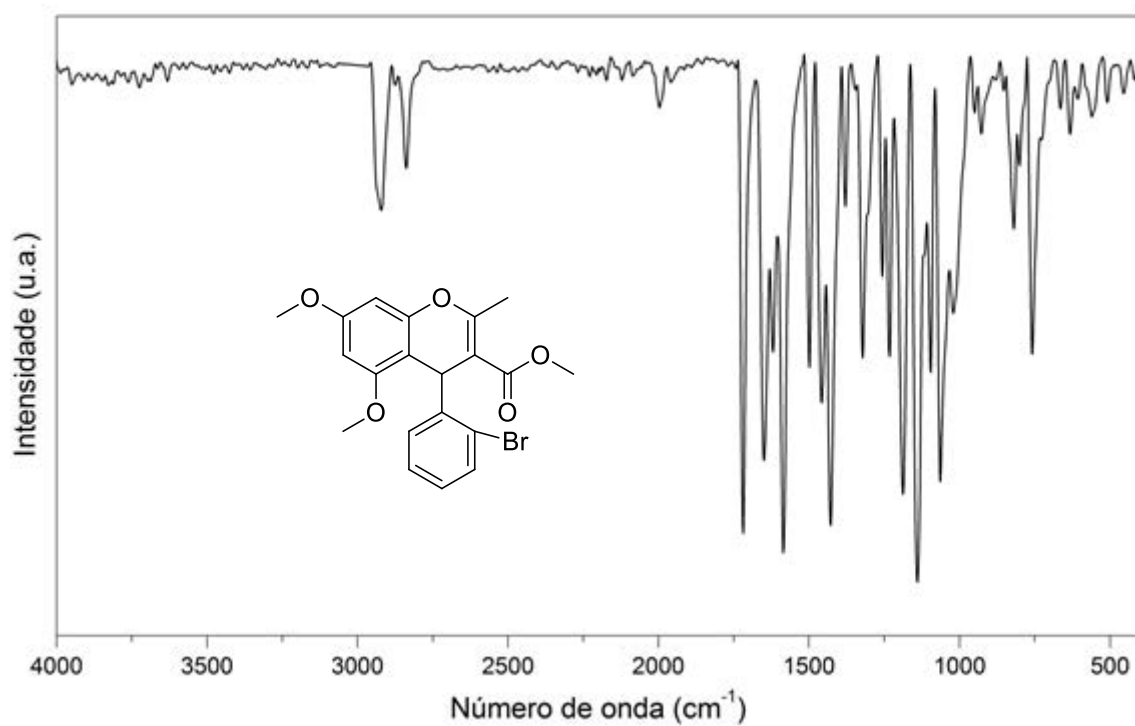
Espectro de RMN ^1H do composto **9g**.



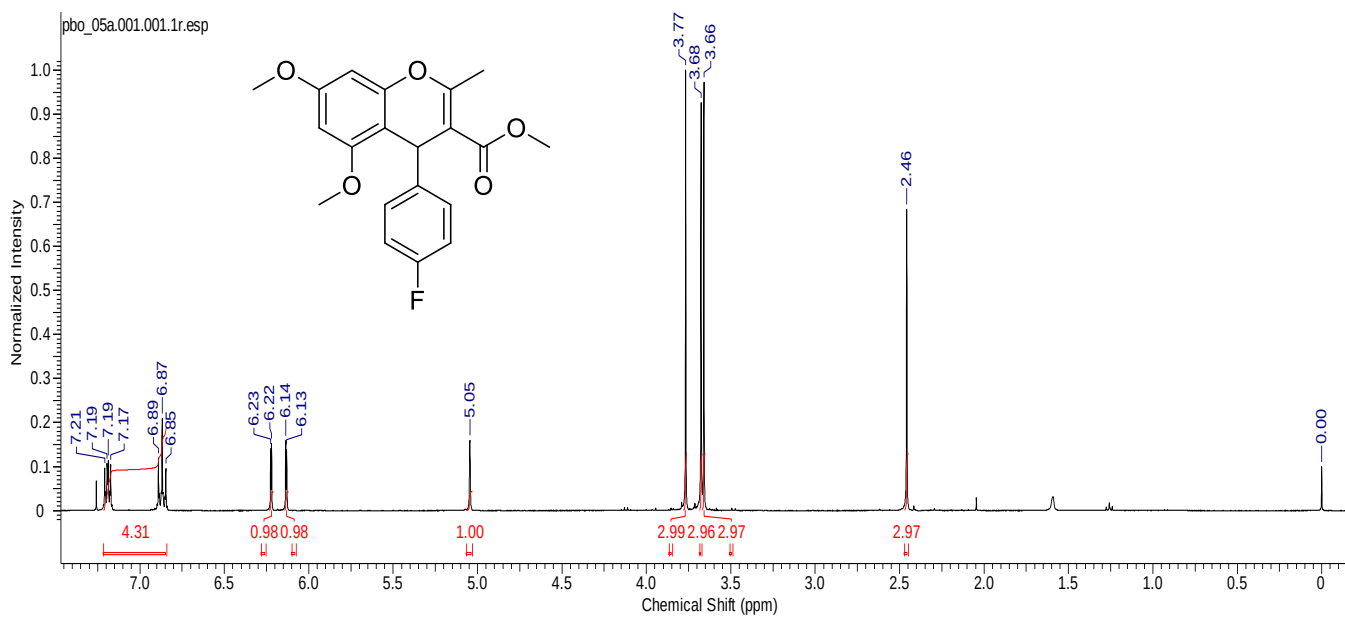
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9g**.



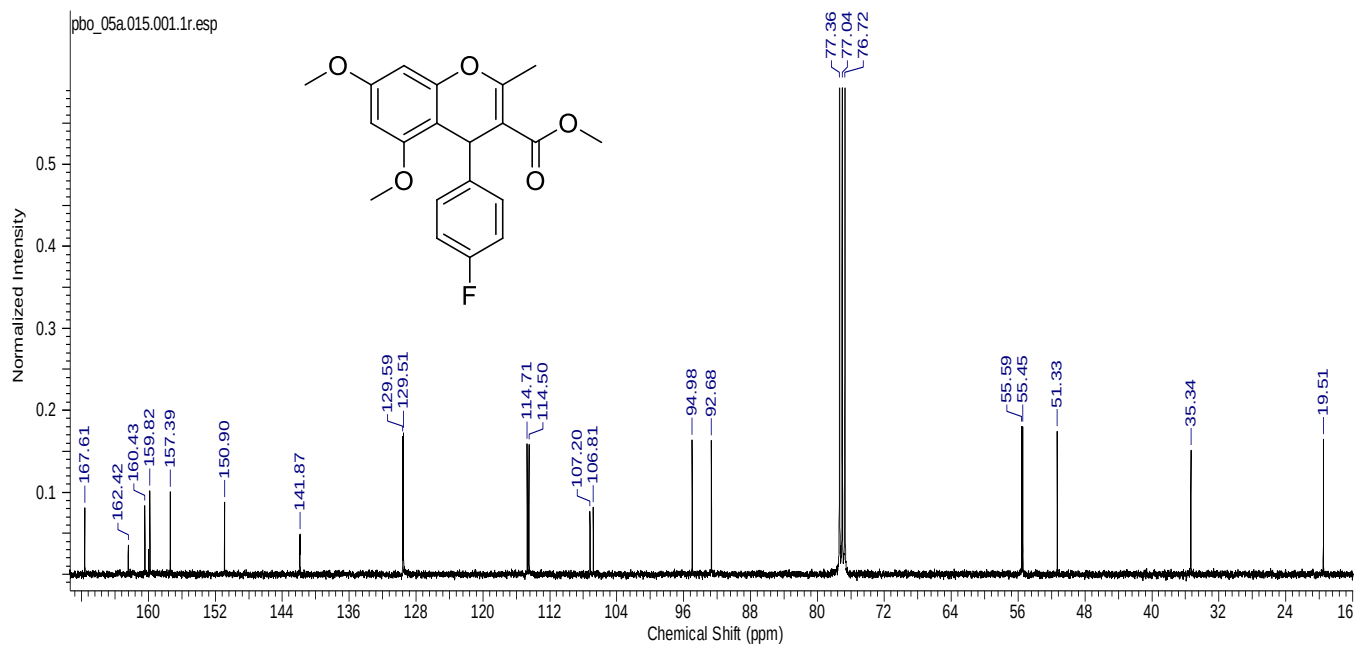
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9g**.



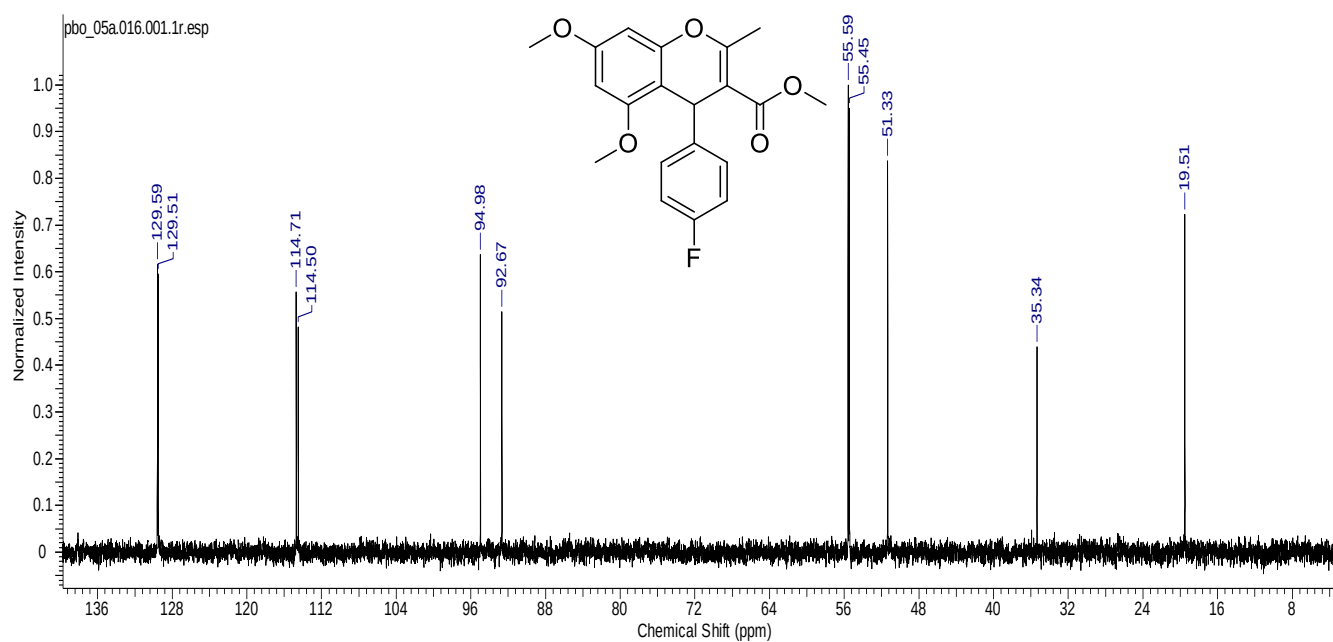
Espectro de IV do composto **9g**.



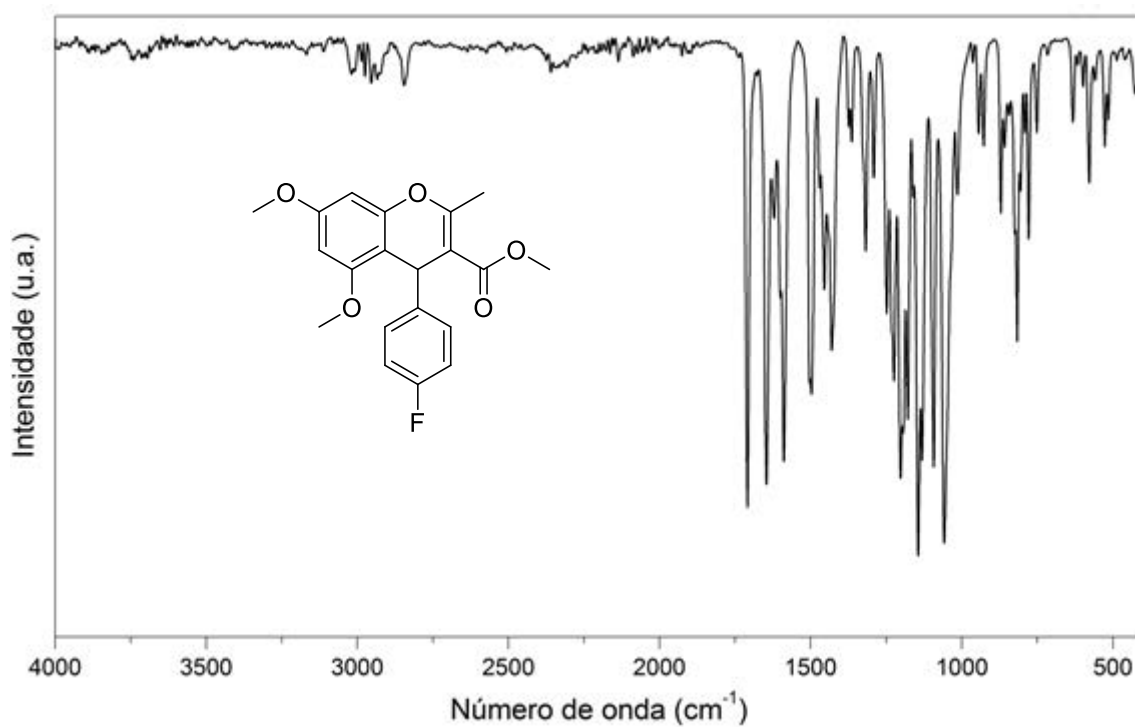
RMN ^1H do composto **9h**.



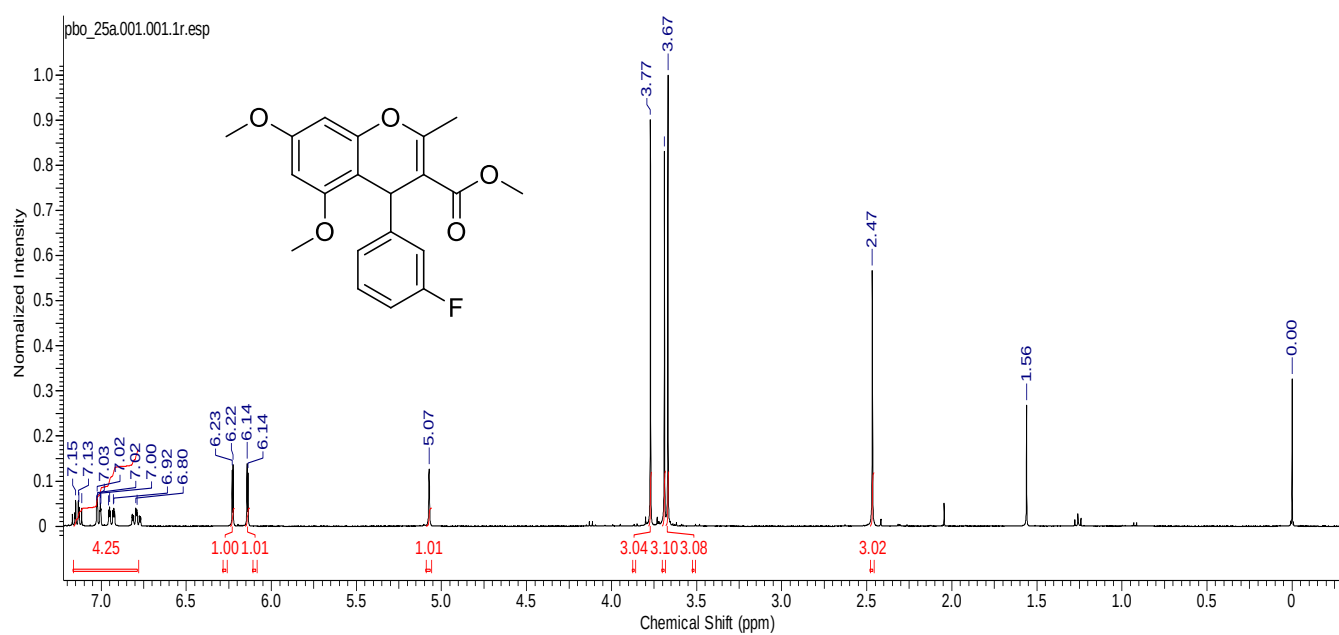
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9h**.



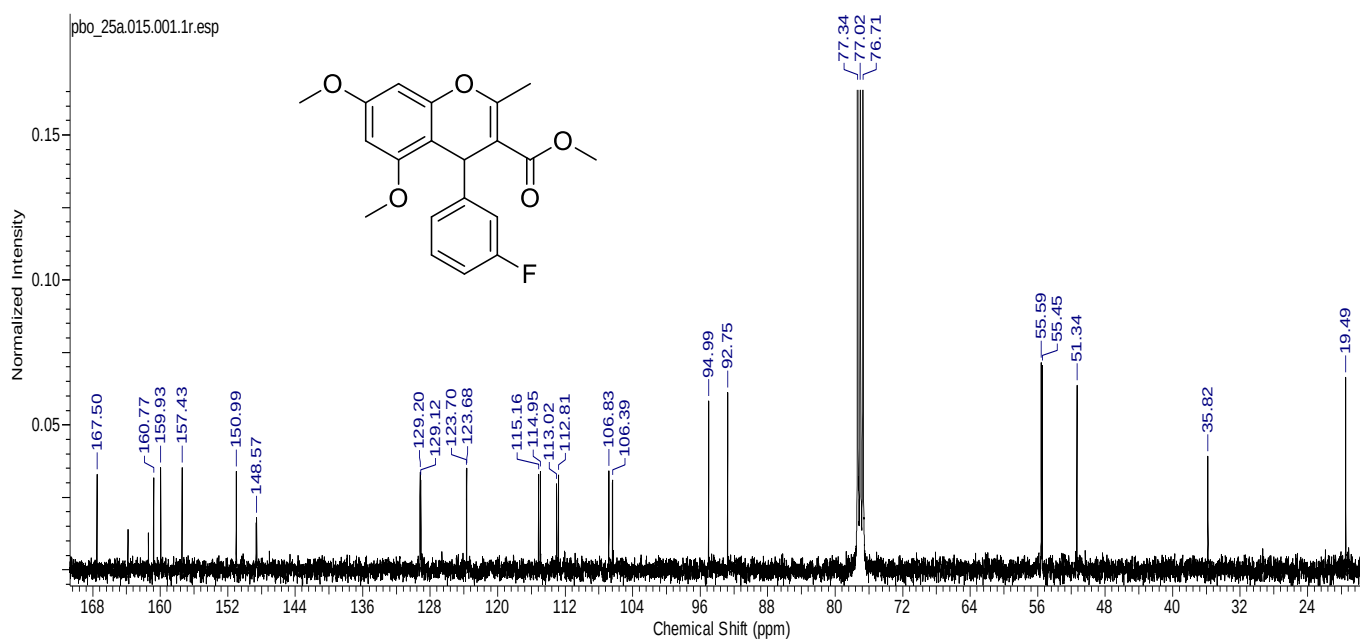
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9h**.



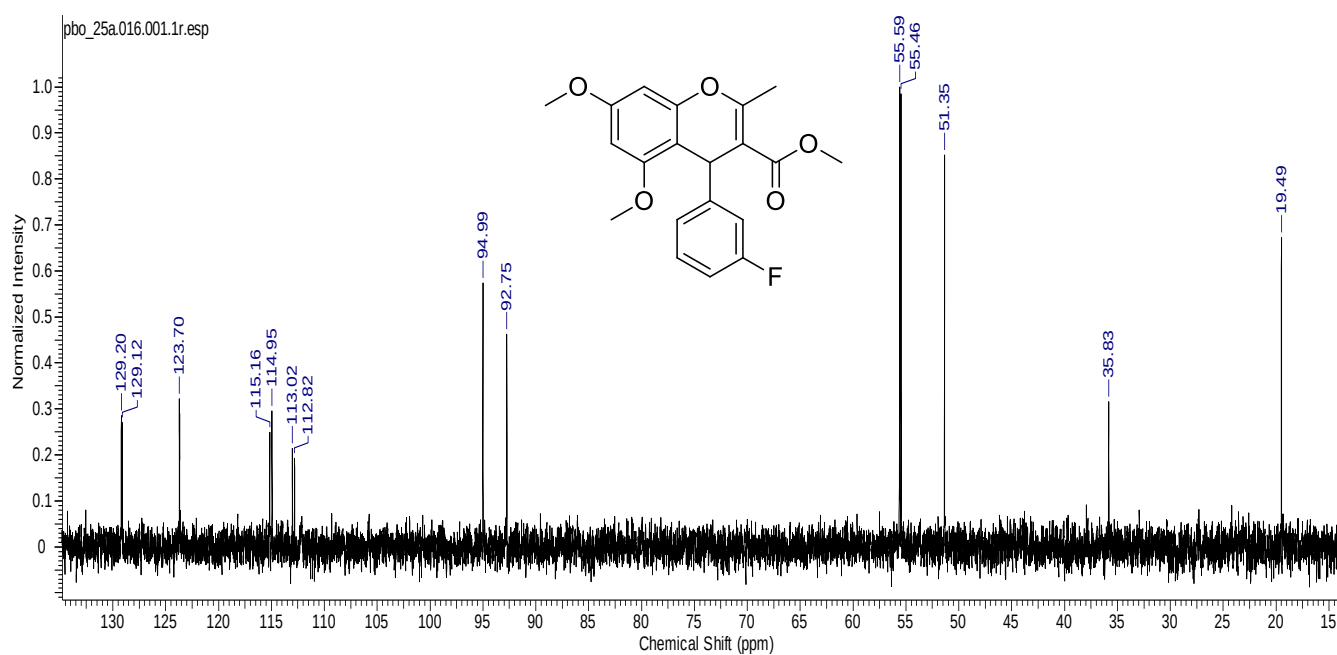
Espectro de IV do composto **9h**.



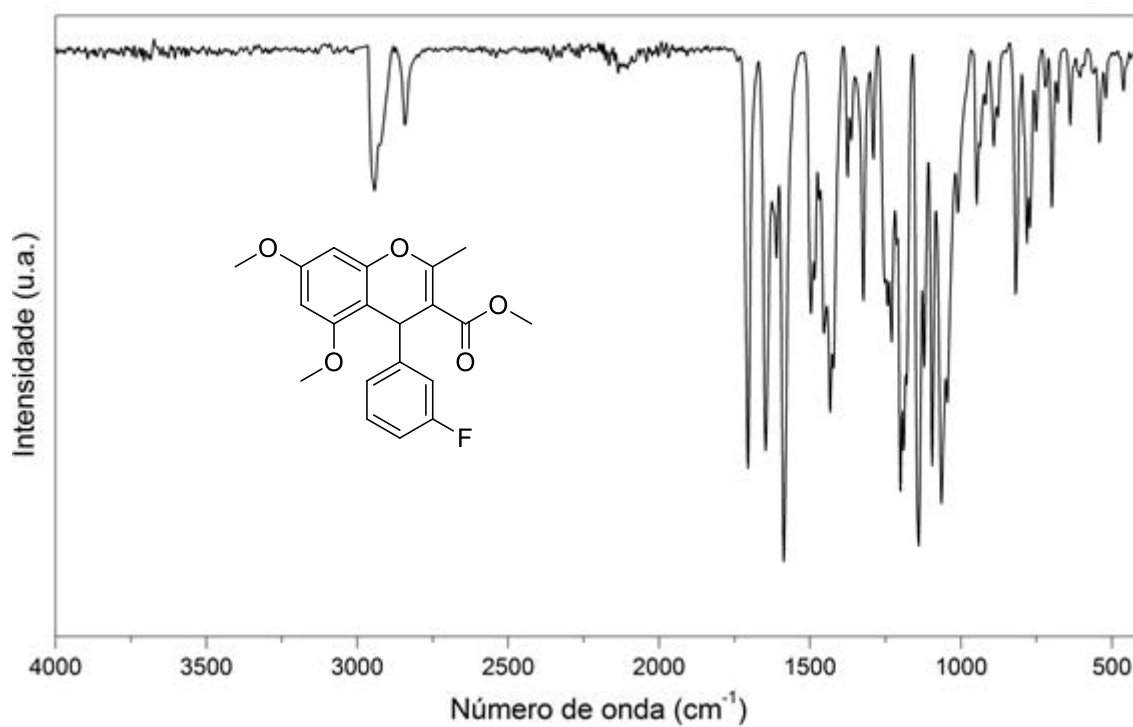
RMN ^1H do composto **9i**.



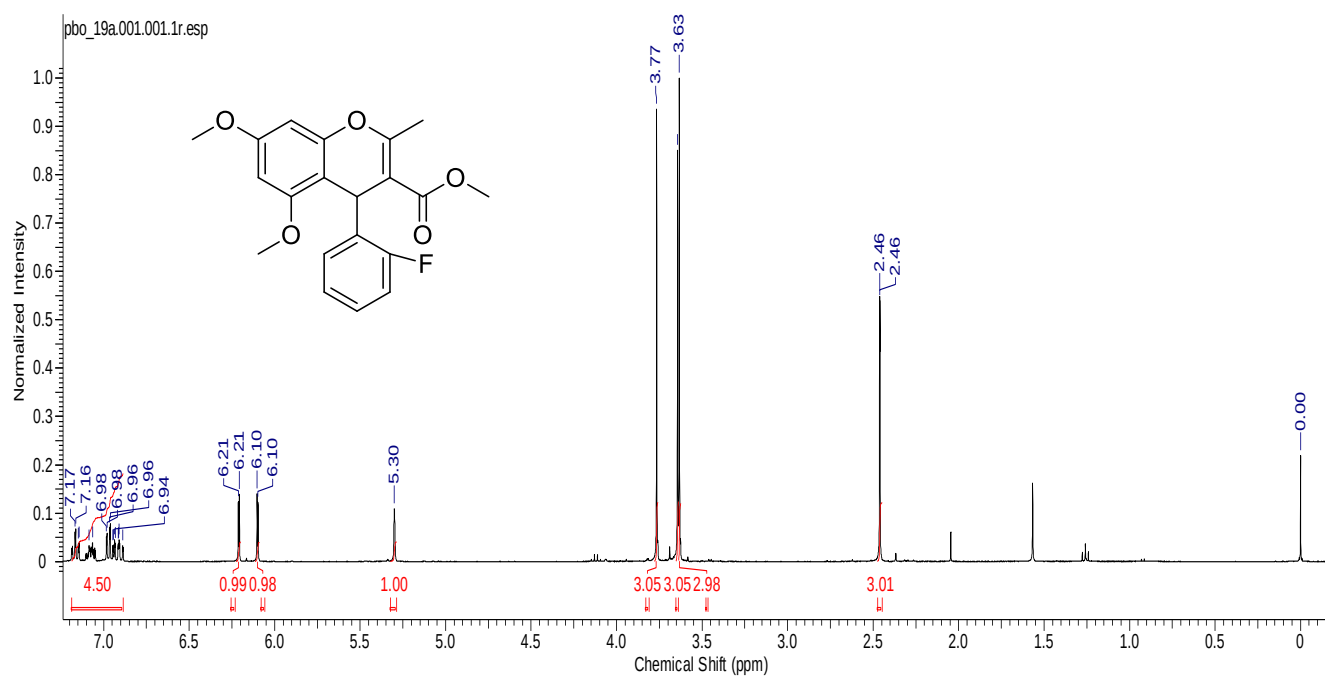
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9i**.



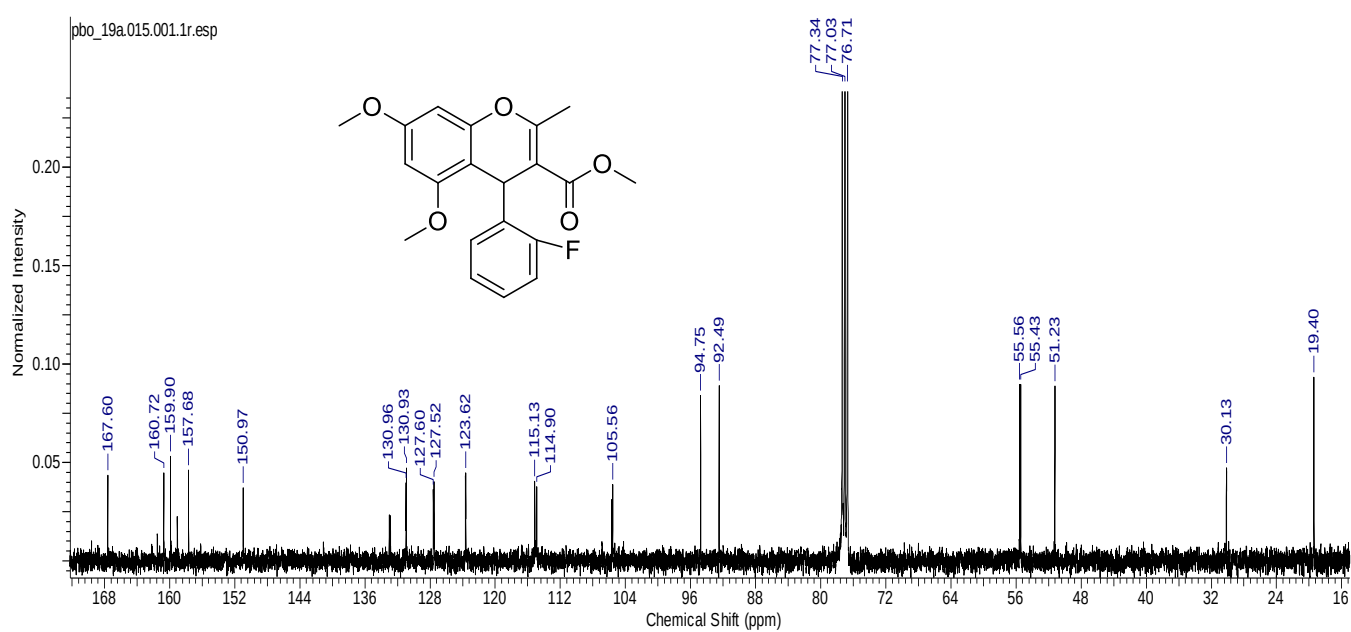
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9i**.



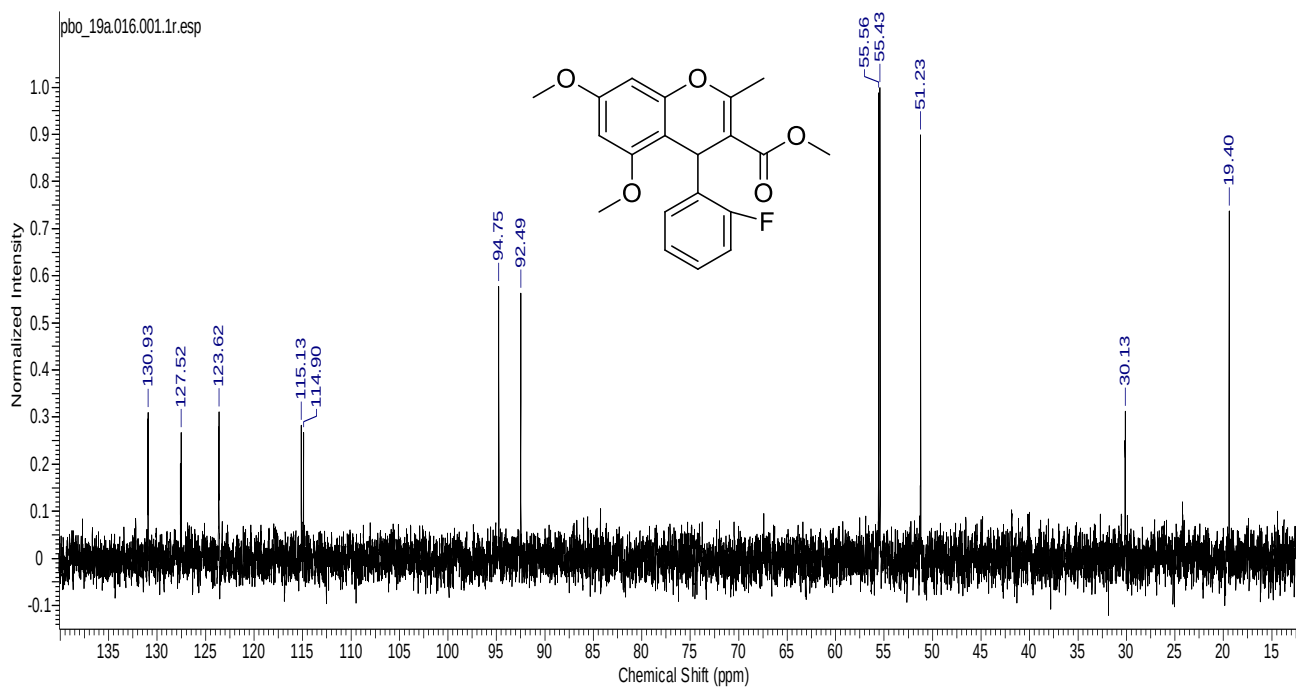
Espectro de IV do composto **9i**.



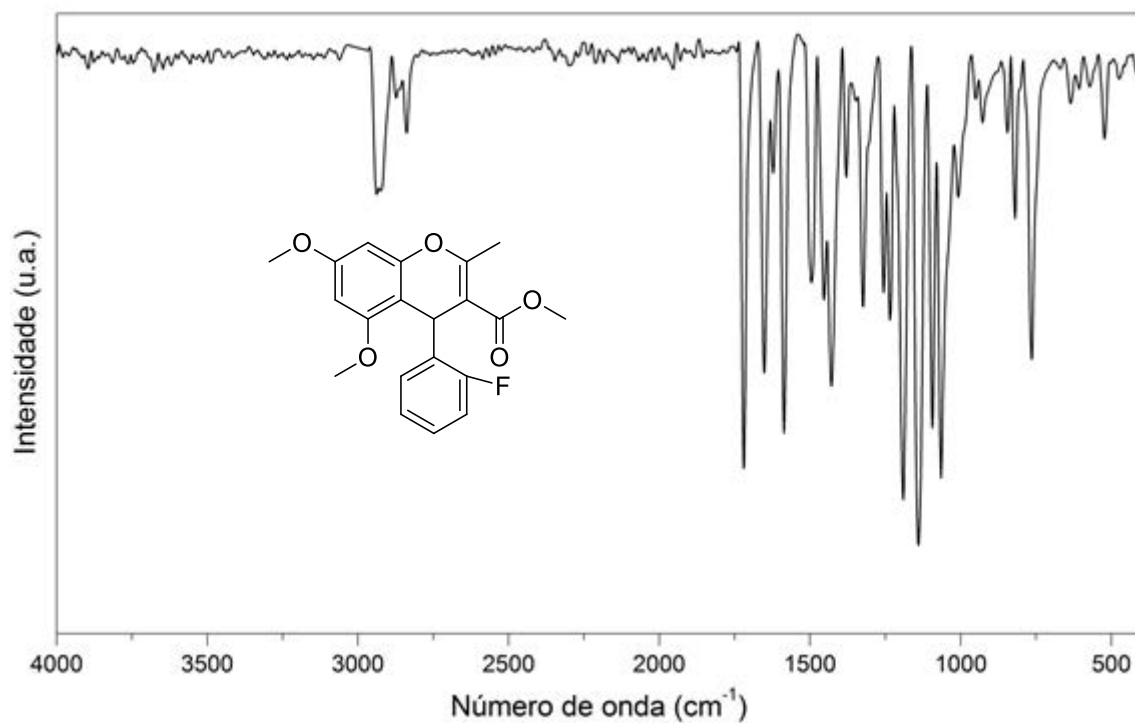
RMN ^1H do composto **9j**.



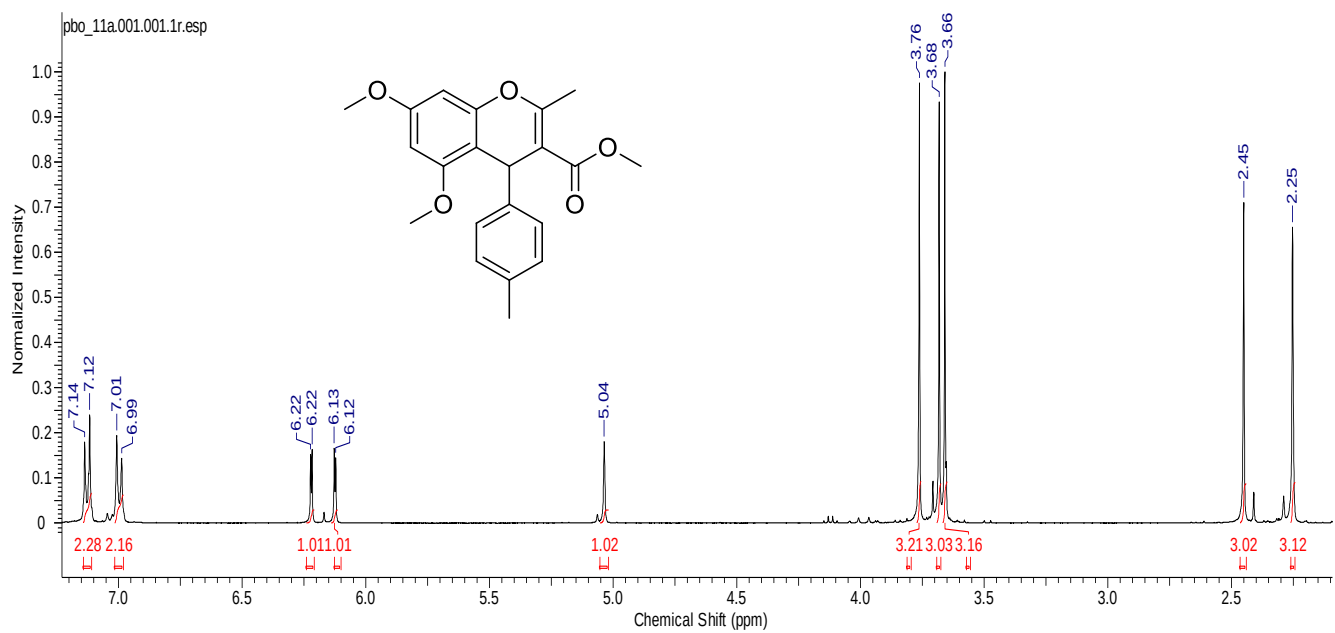
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9j**.



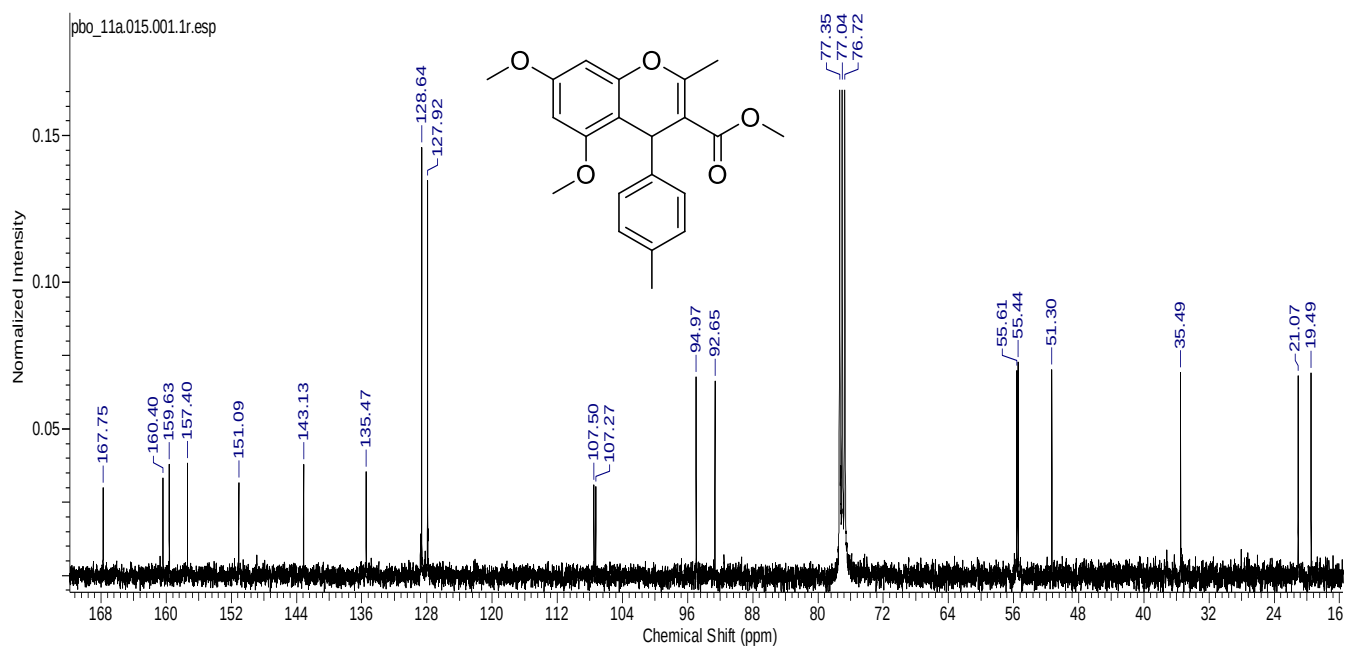
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9j**.



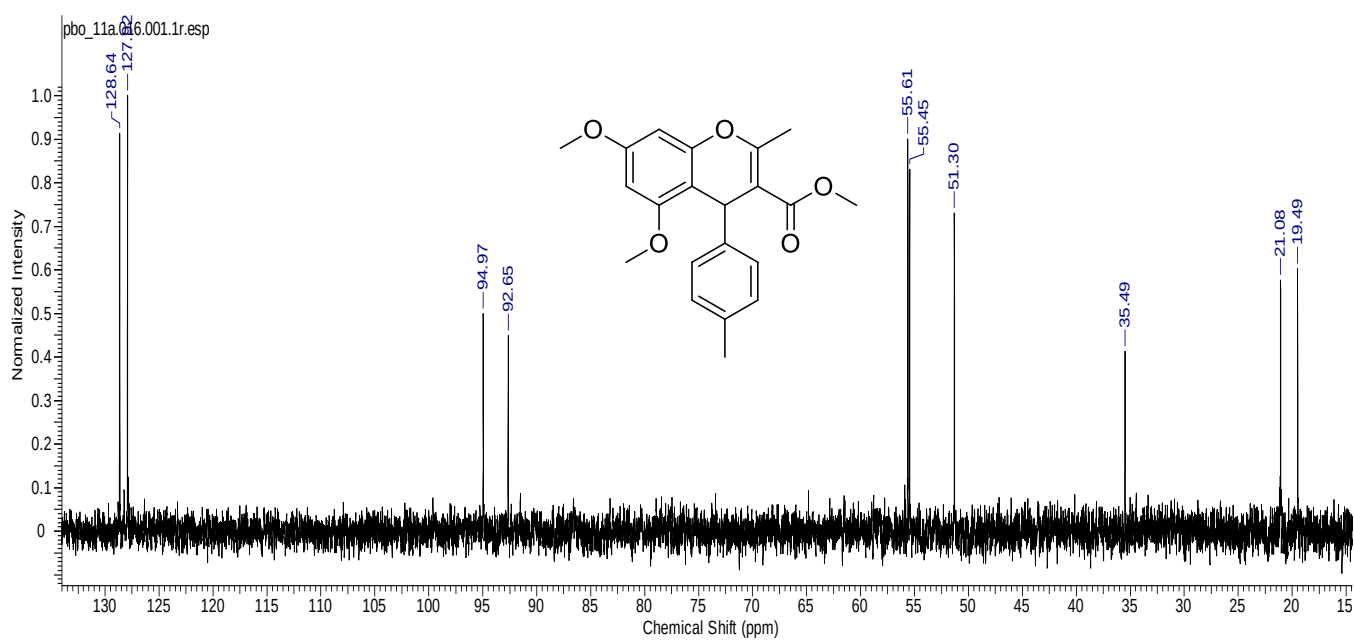
Espectro de IV do composto **9j**.



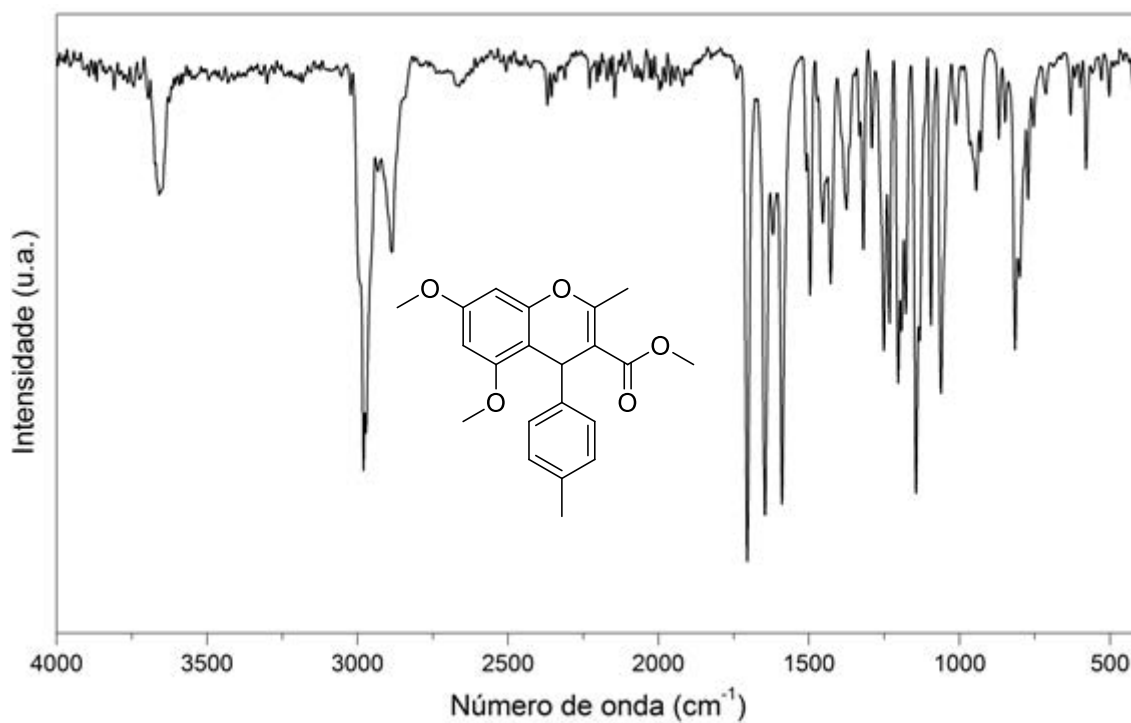
RMN ^1H do composto **9k**.



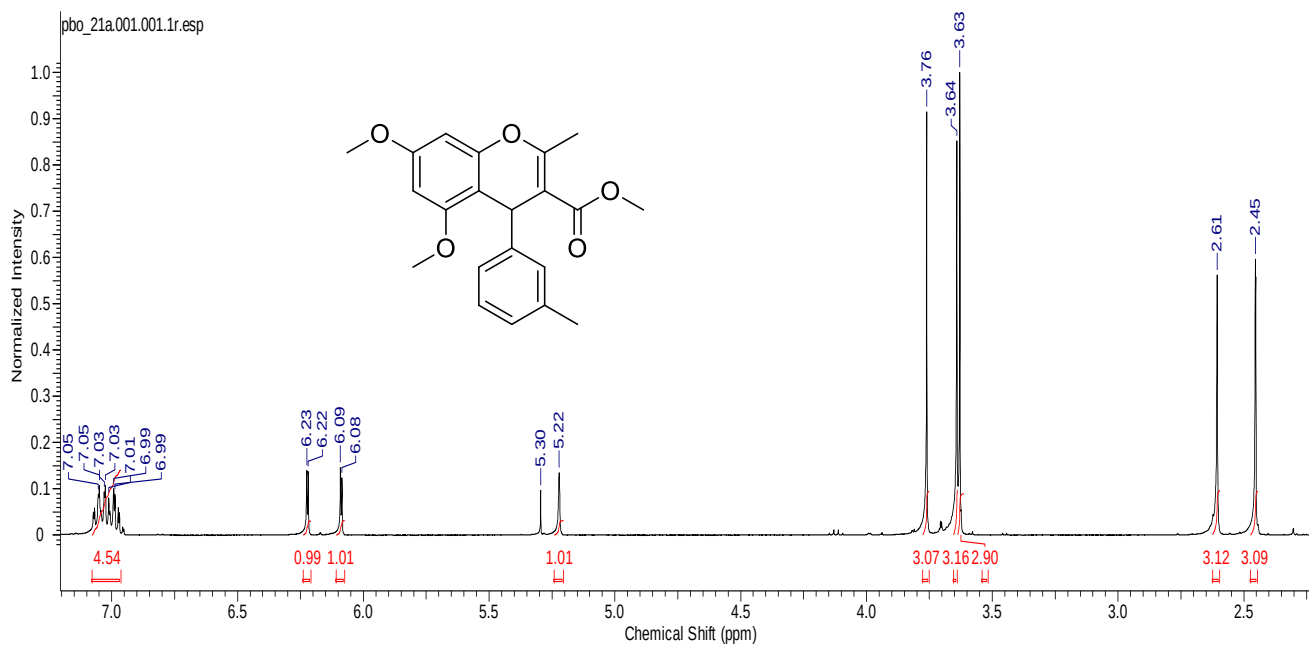
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9k**.



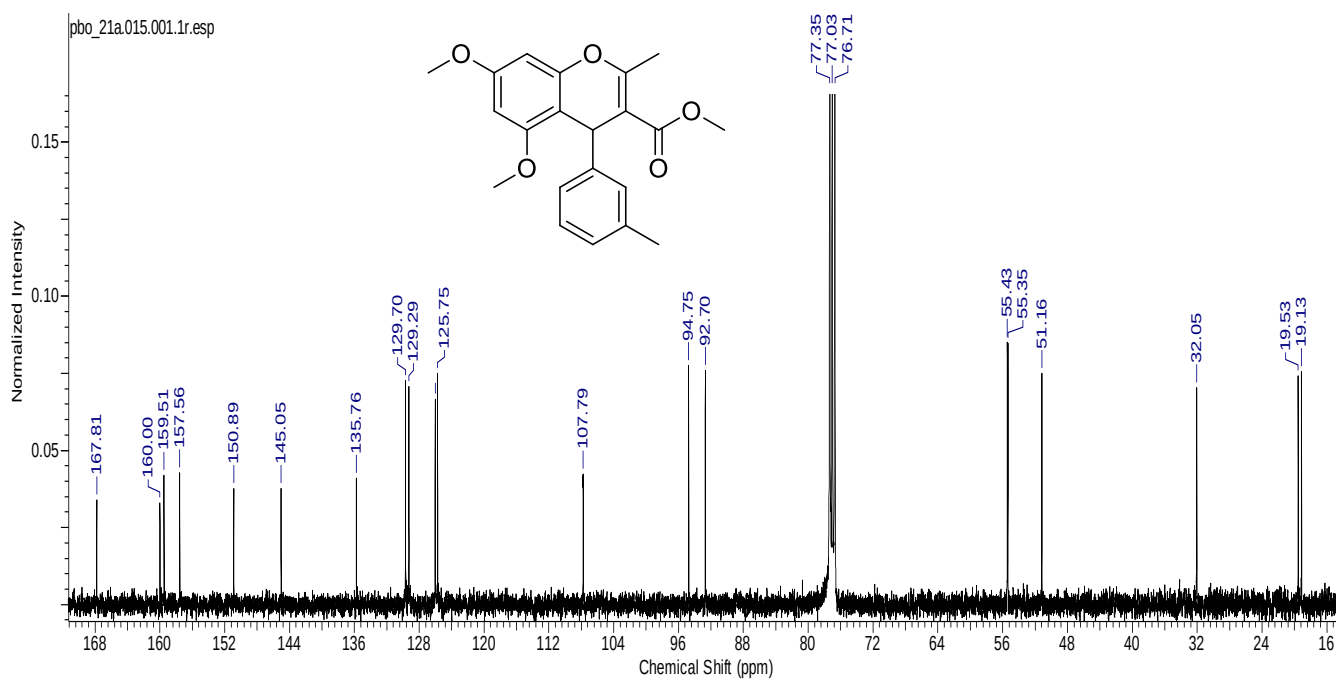
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9k**.



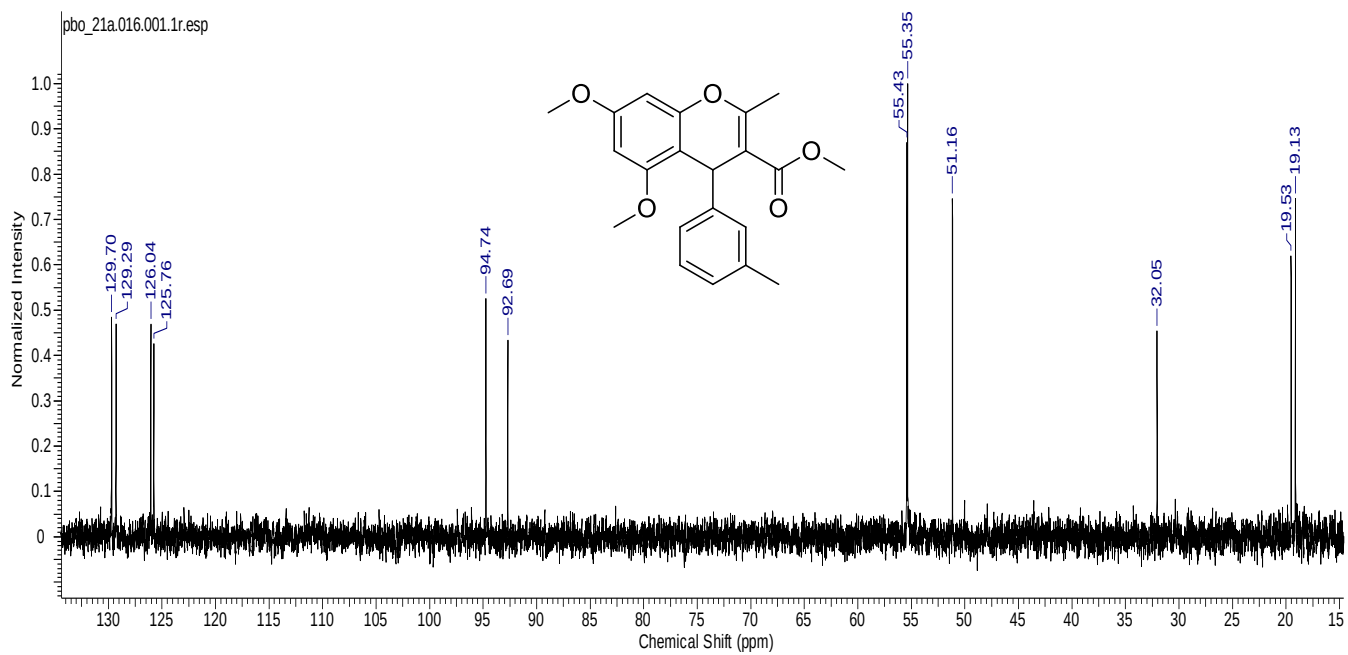
Espectro de IV do composto **9k**.



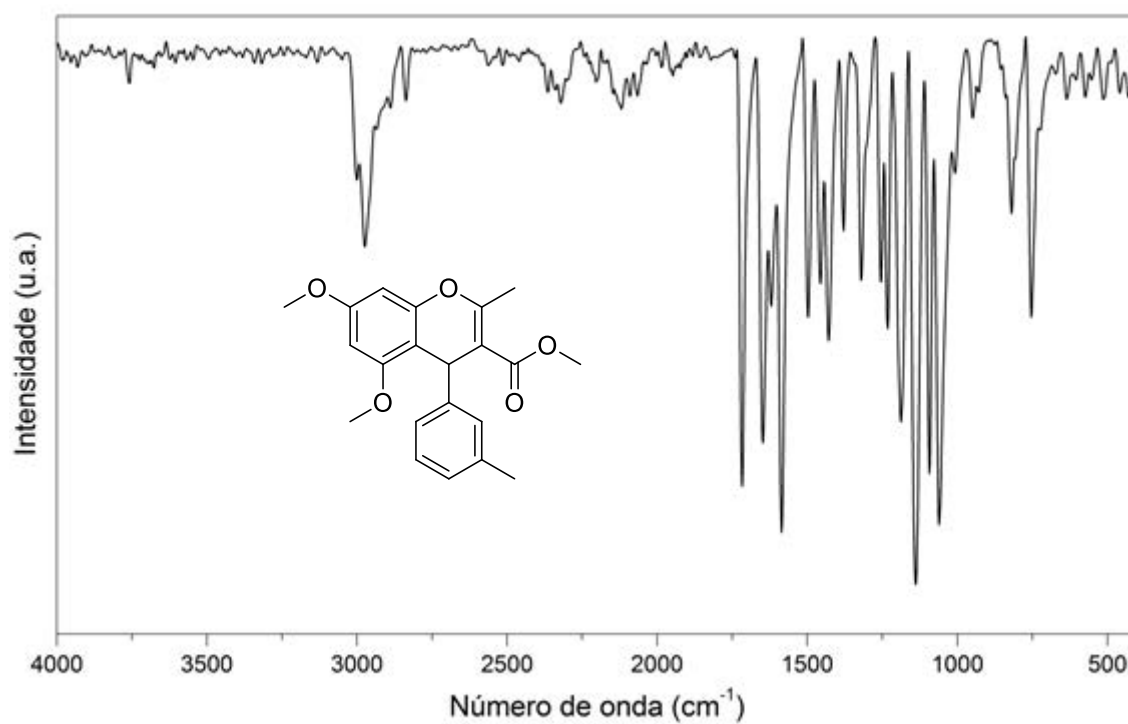
RMN ^1H do composto **9l**.



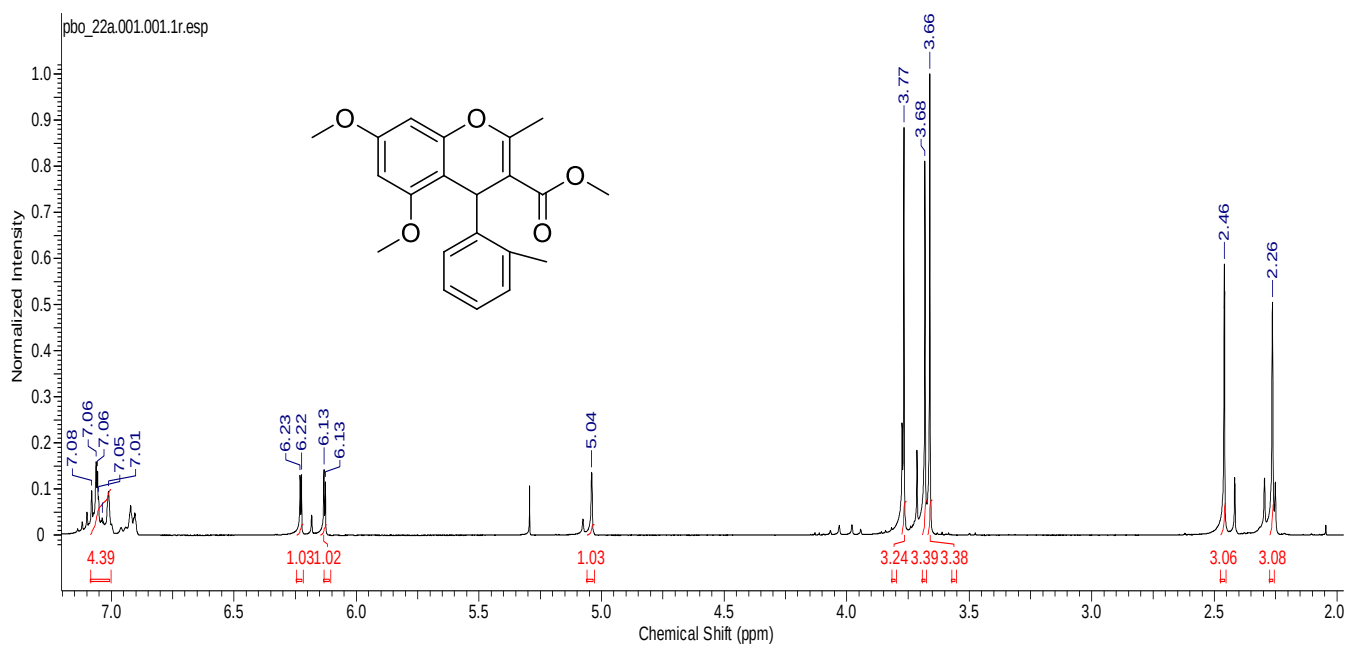
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9l**.



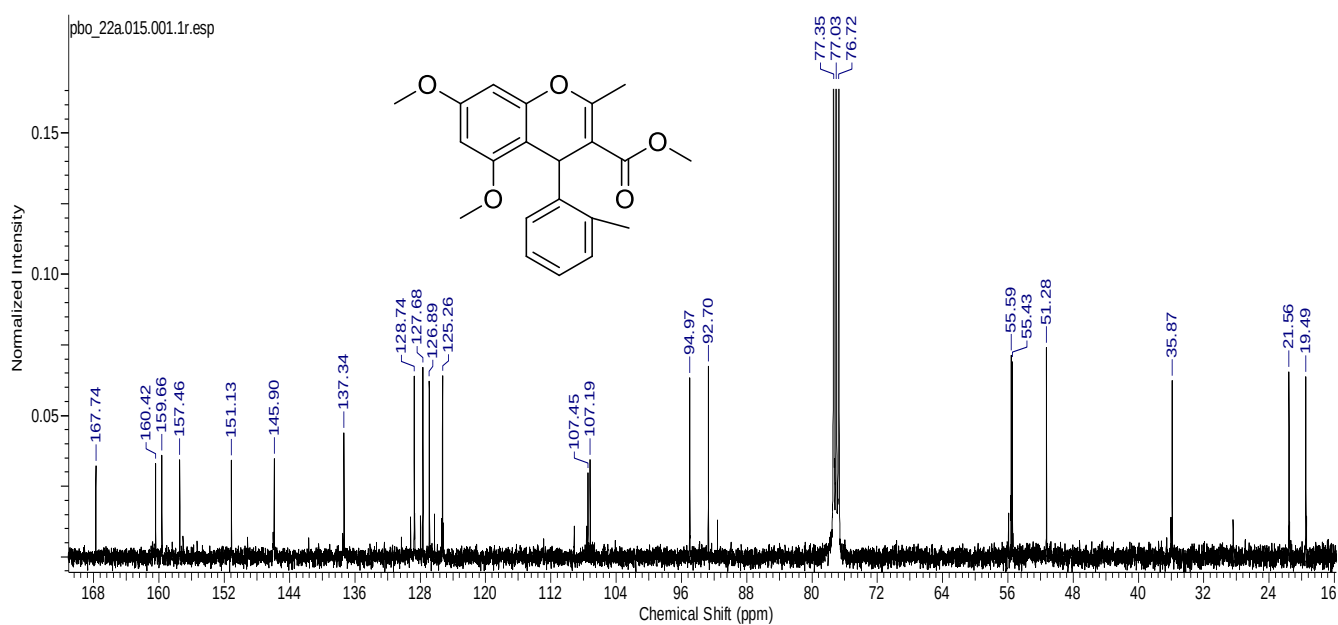
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9l**.



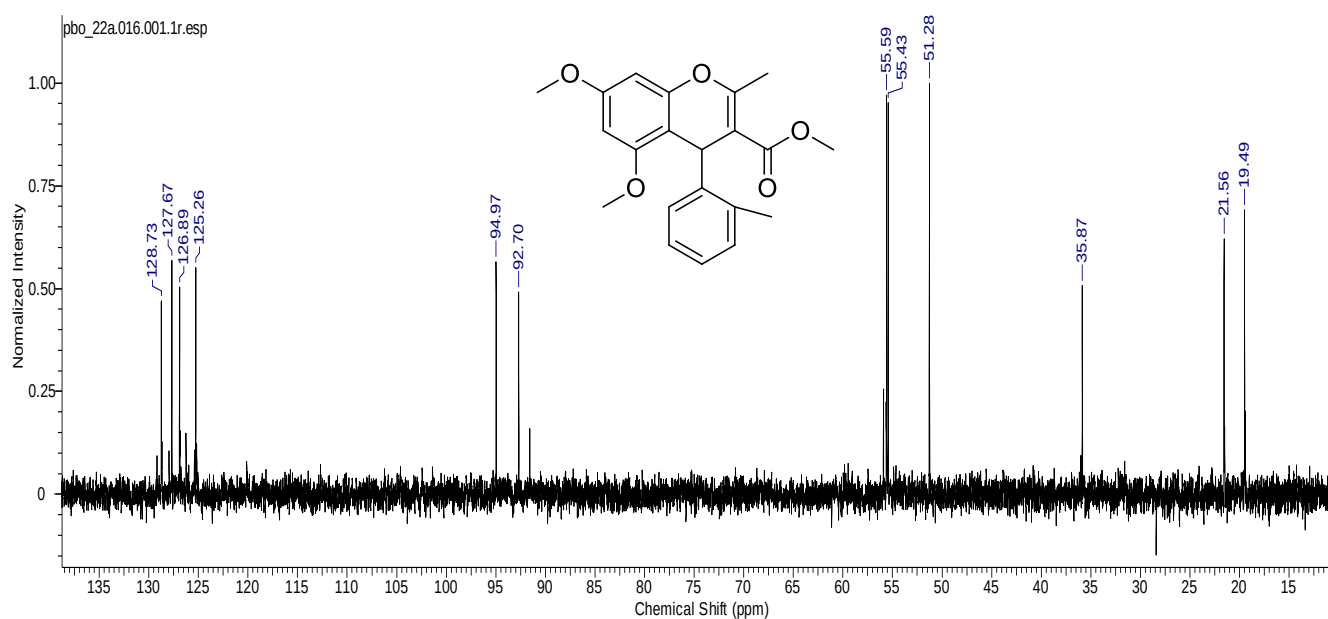
Espectro de IV do composto **9l**.



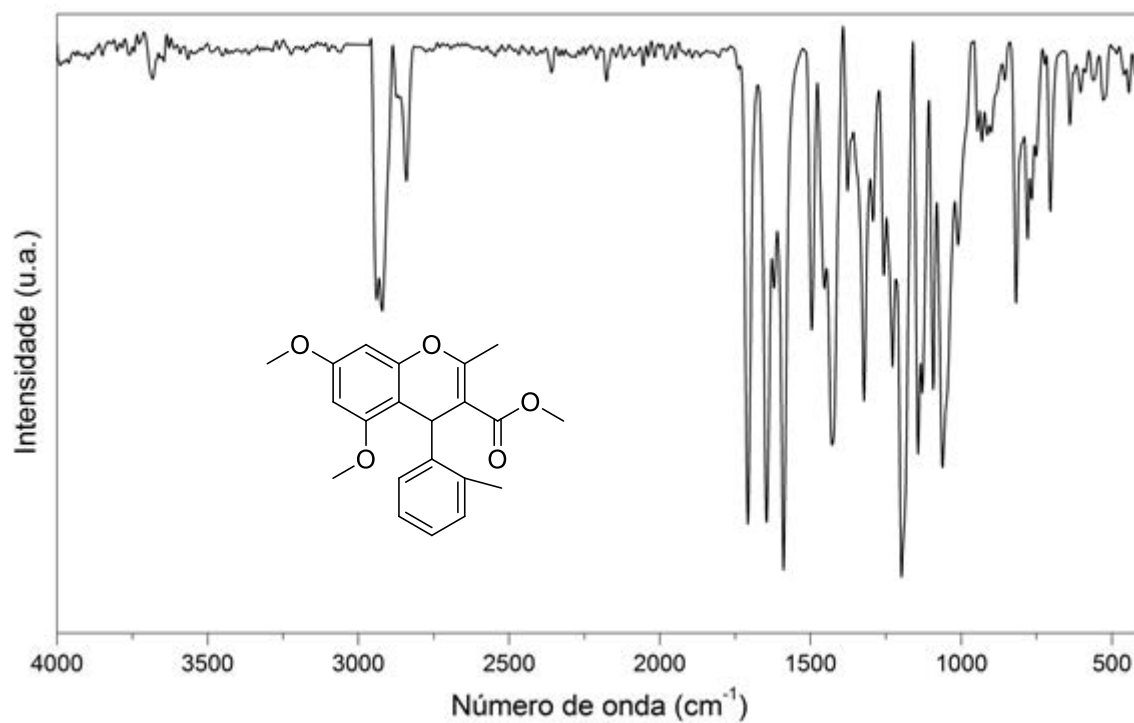
RMN ^1H do composto **9m**.



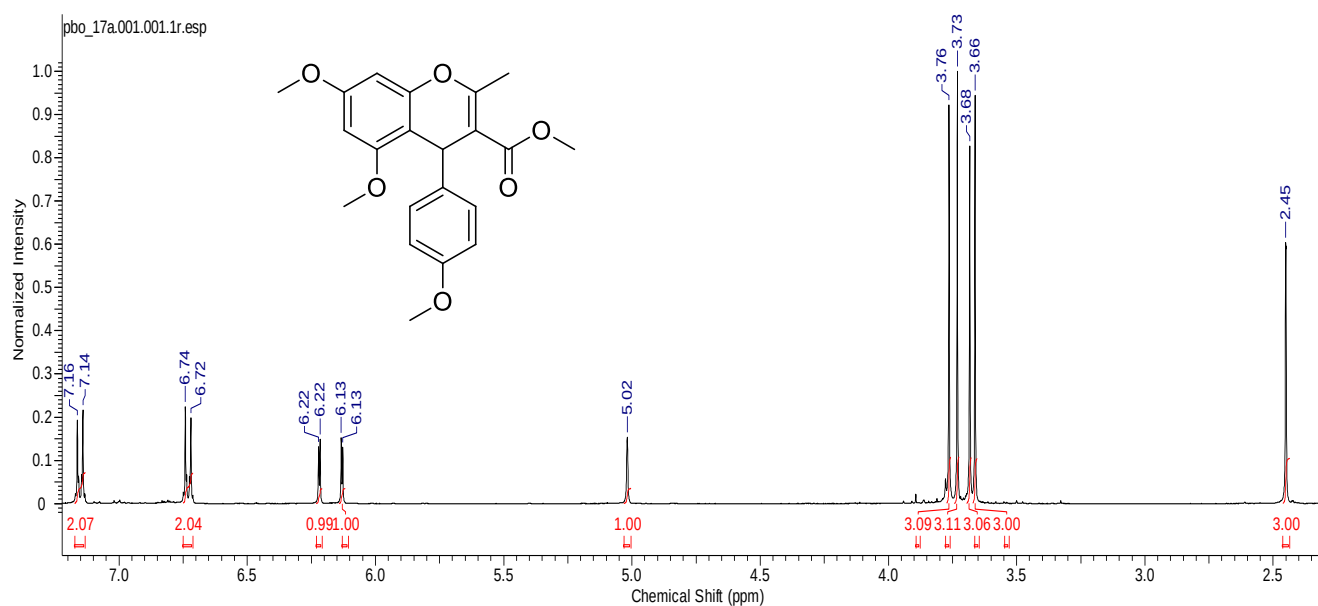
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9m**.



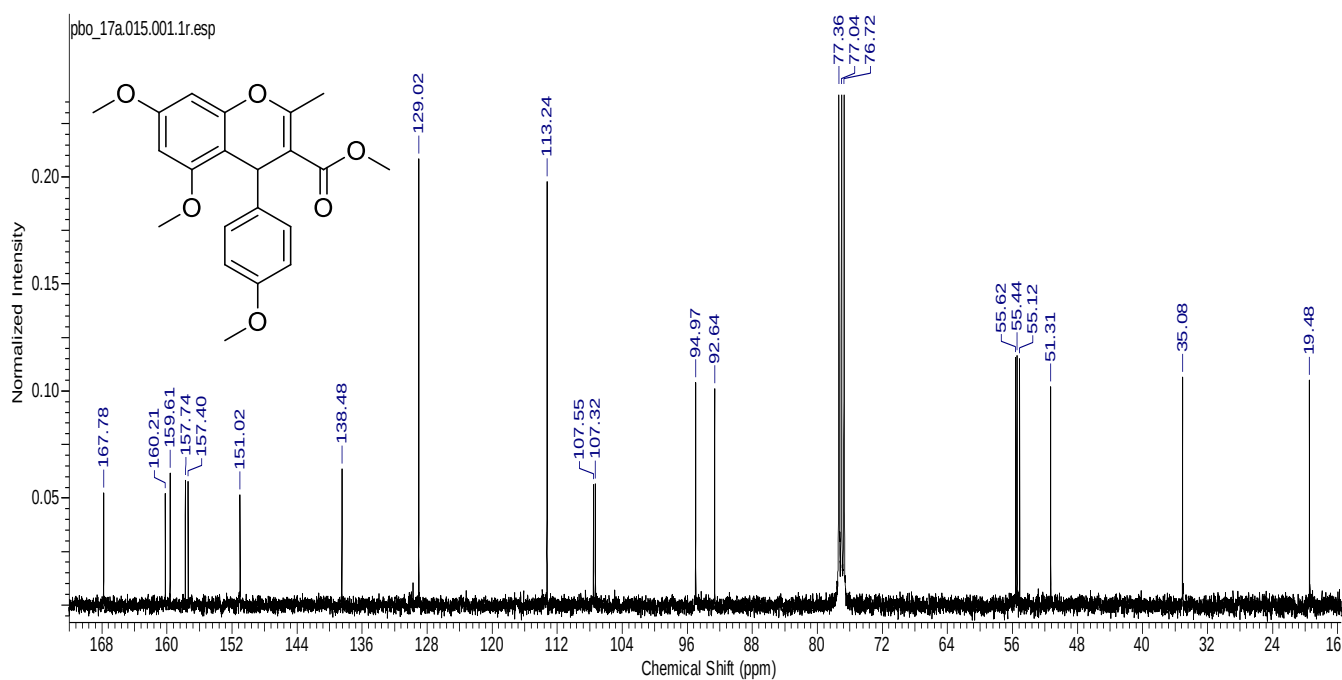
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9m**.



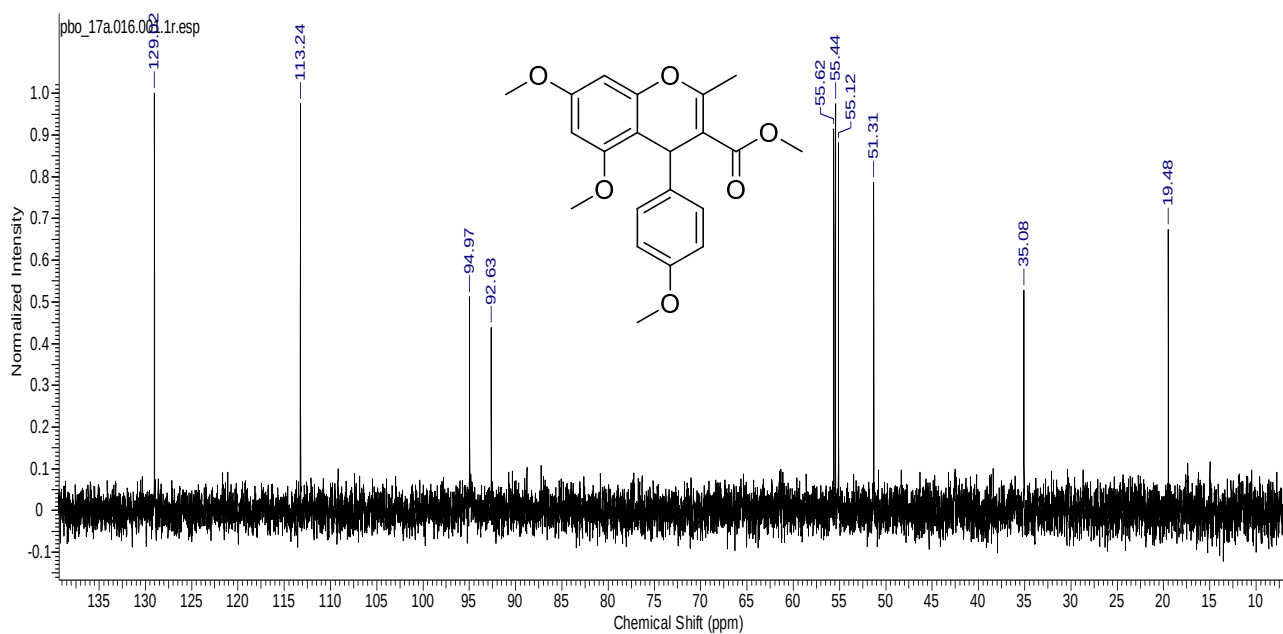
Espectro de IV do composto **9m**.



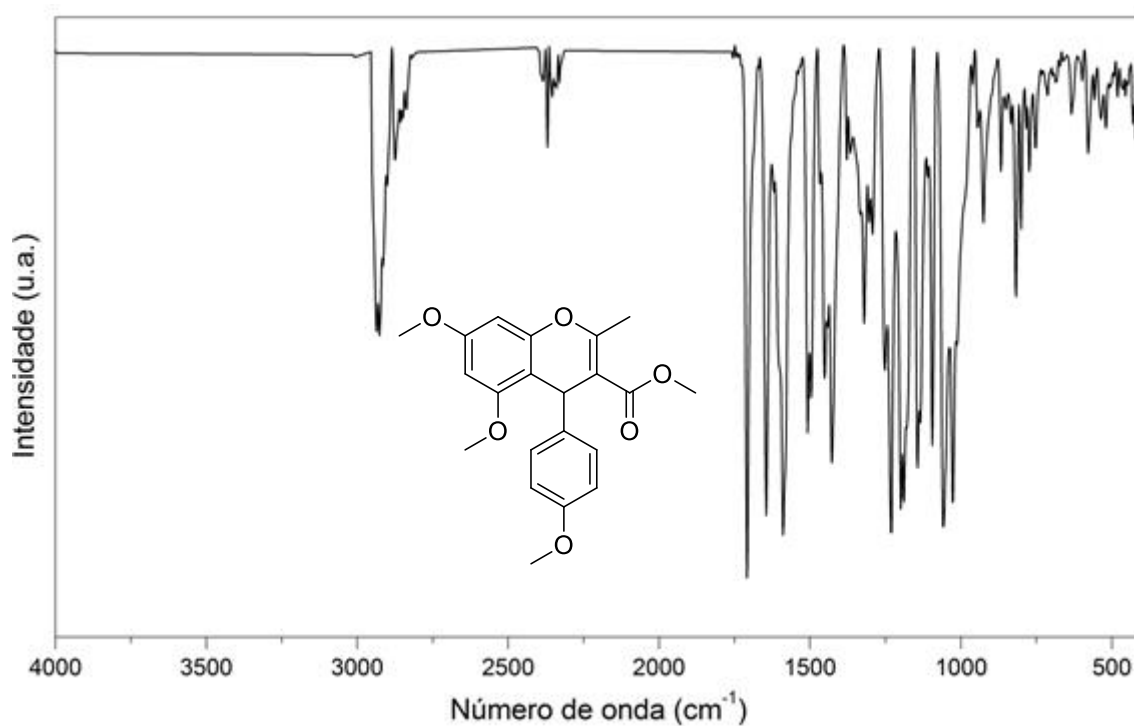
RMN ^1H do composto **9n**.



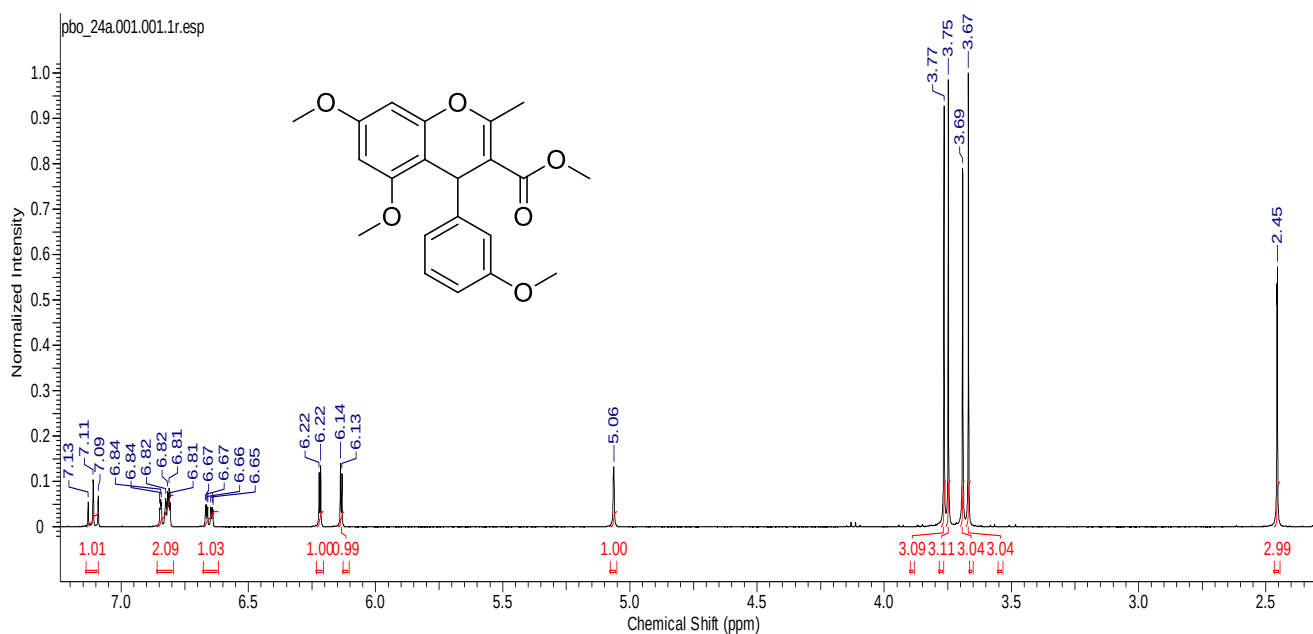
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9n**.



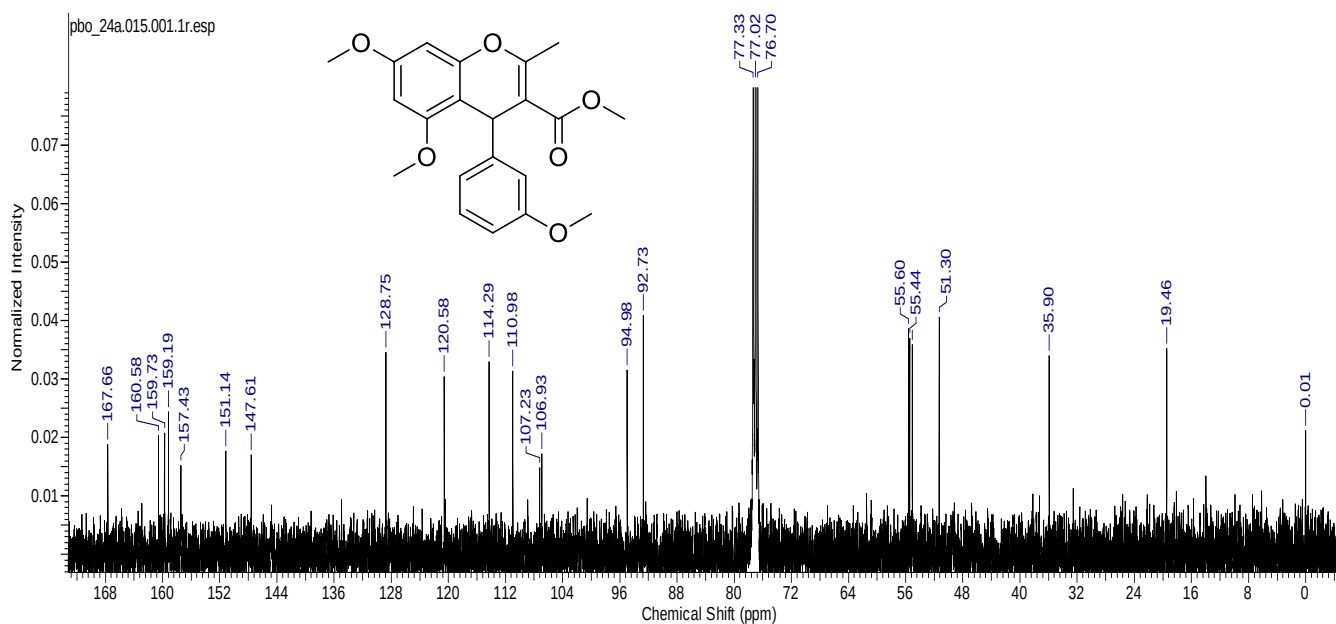
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9n**.



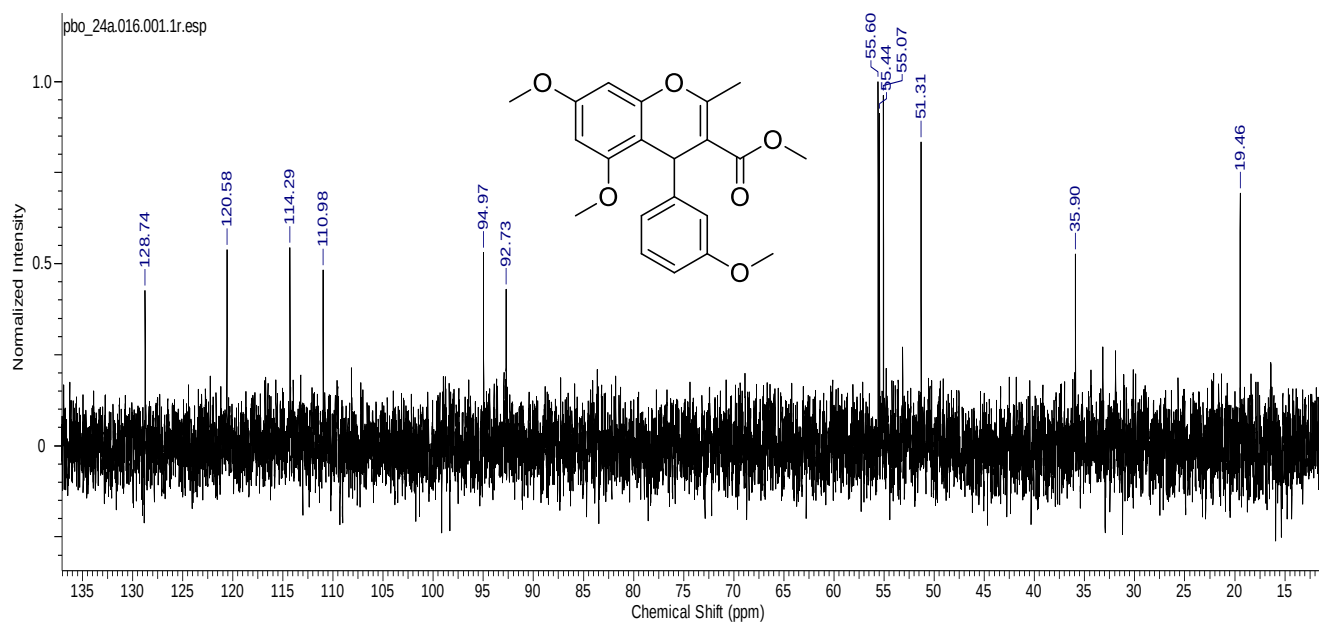
Espectro de IV do composto **9n**.



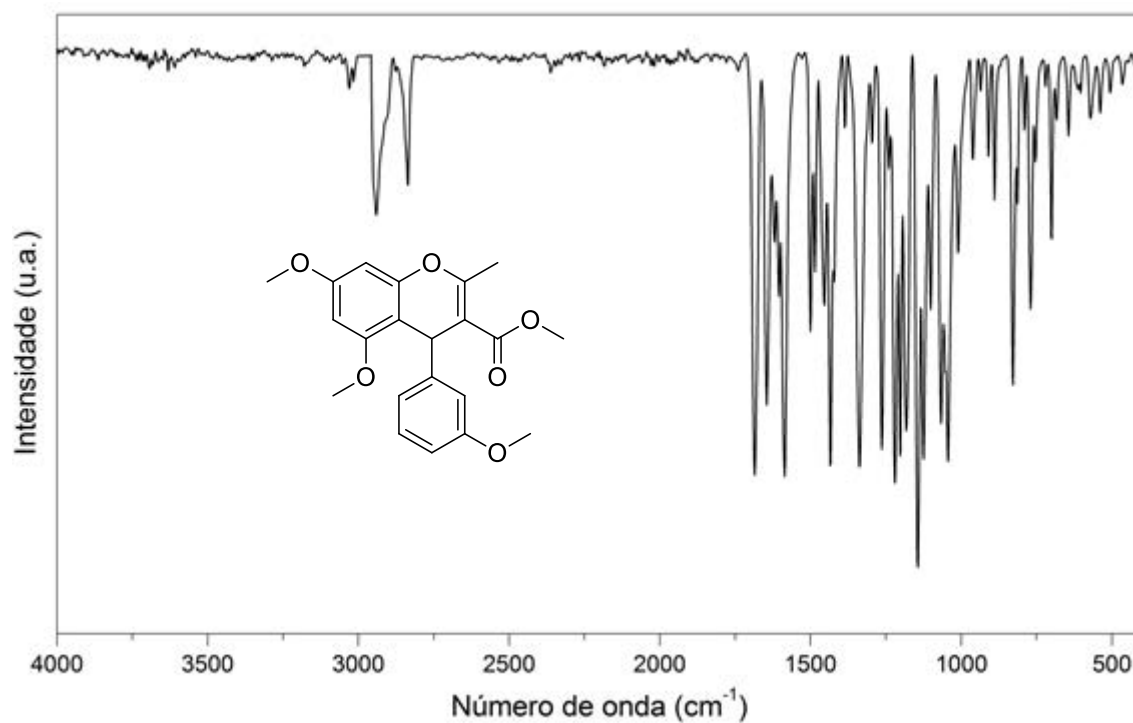
RMN ^1H do composto **9o**.



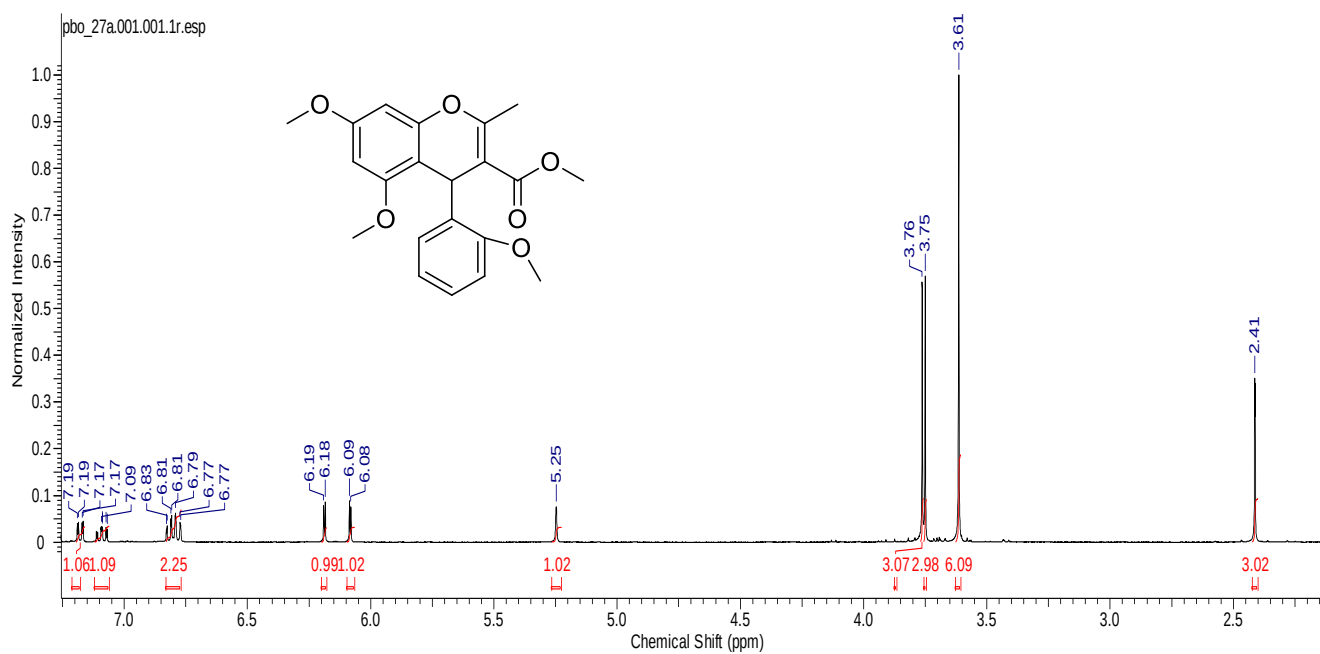
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9o**.



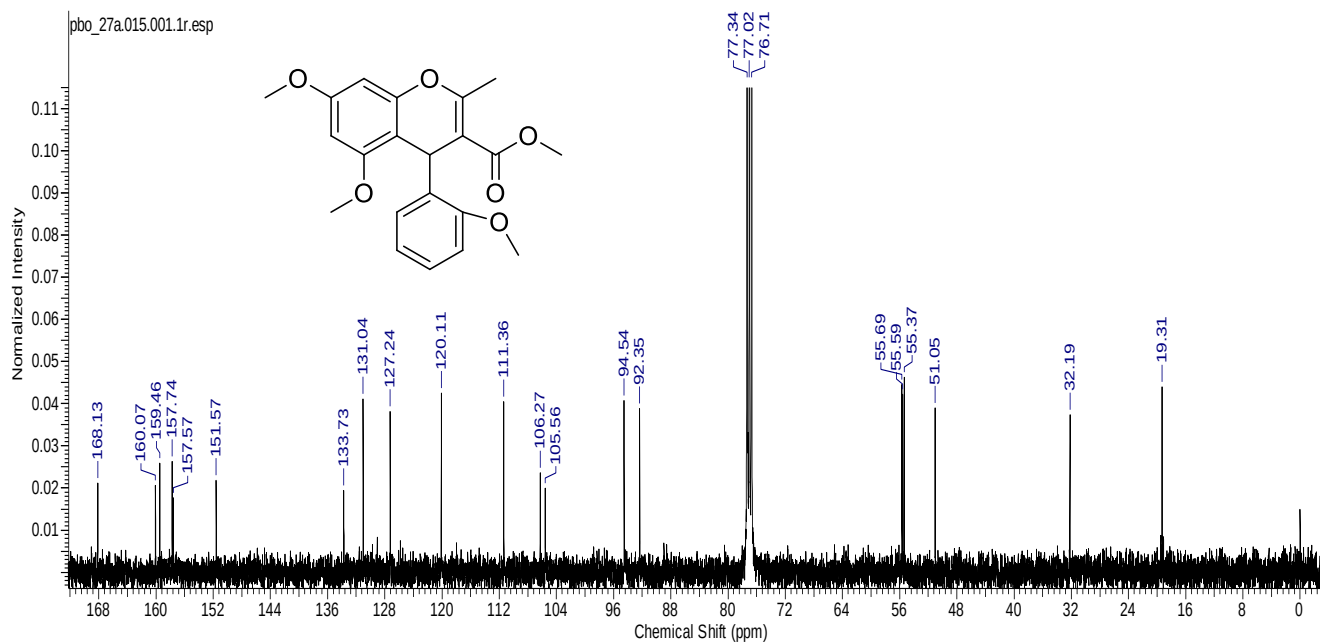
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9o**.



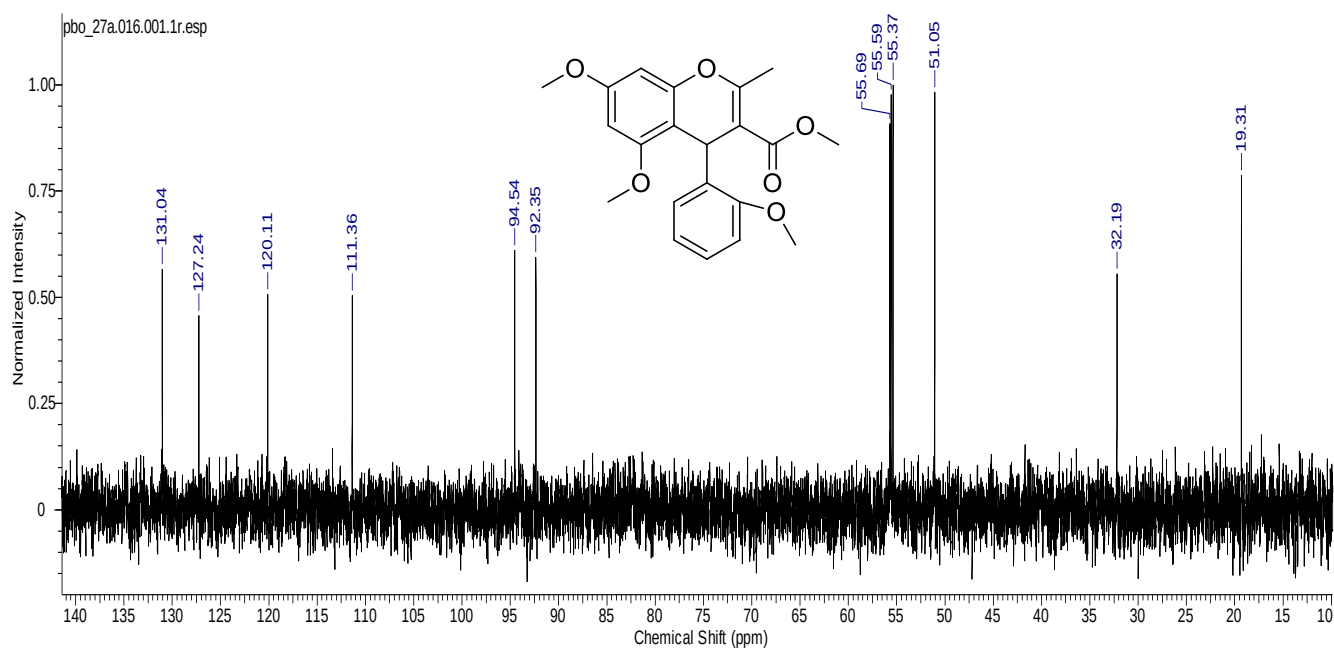
Espectro de IV do composto **9o**.



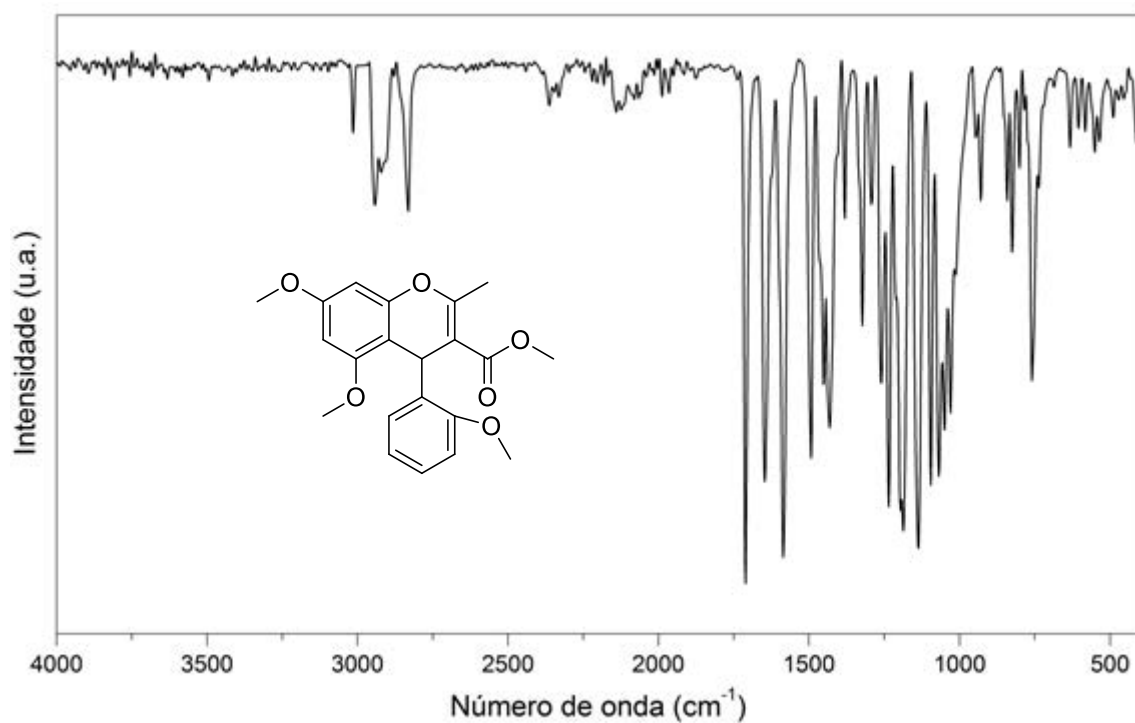
RMN ^1H do composto **9p**.



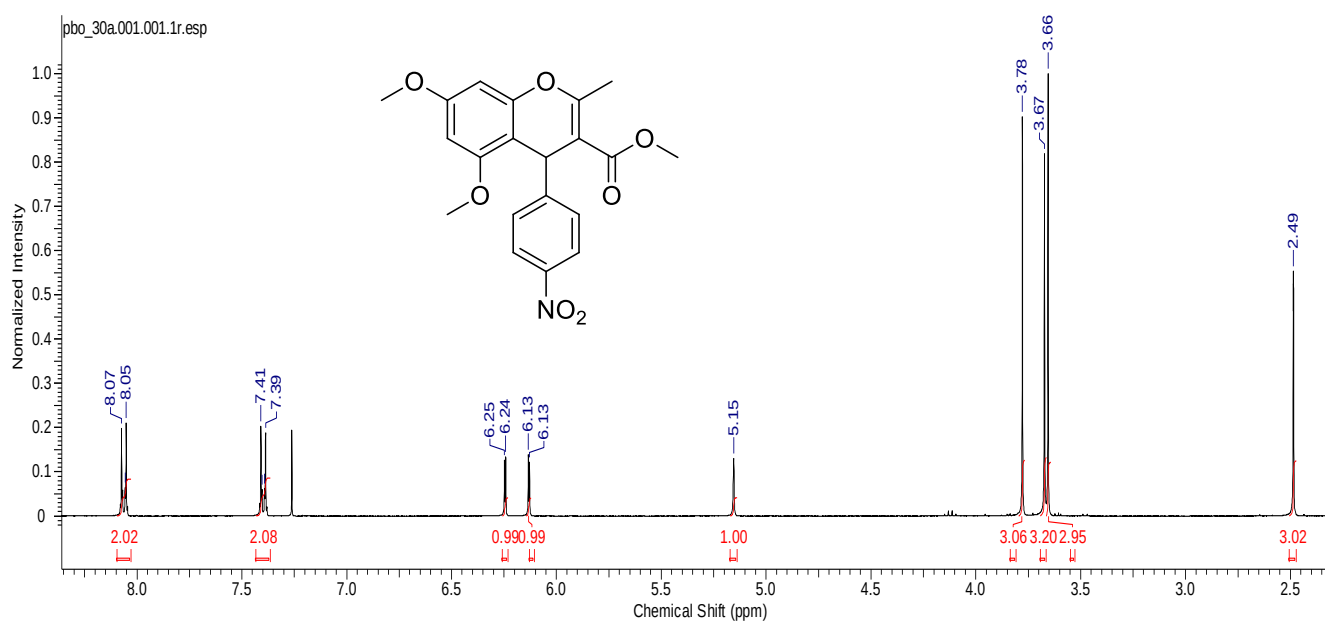
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9p**.



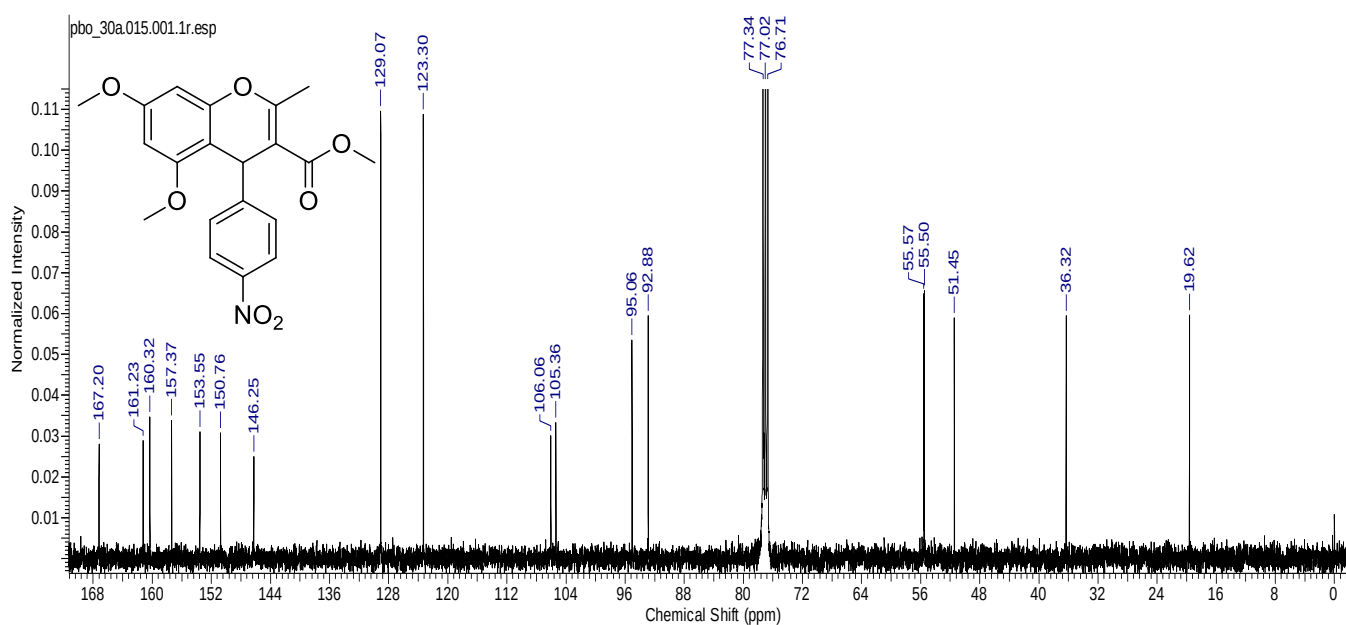
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9p**.



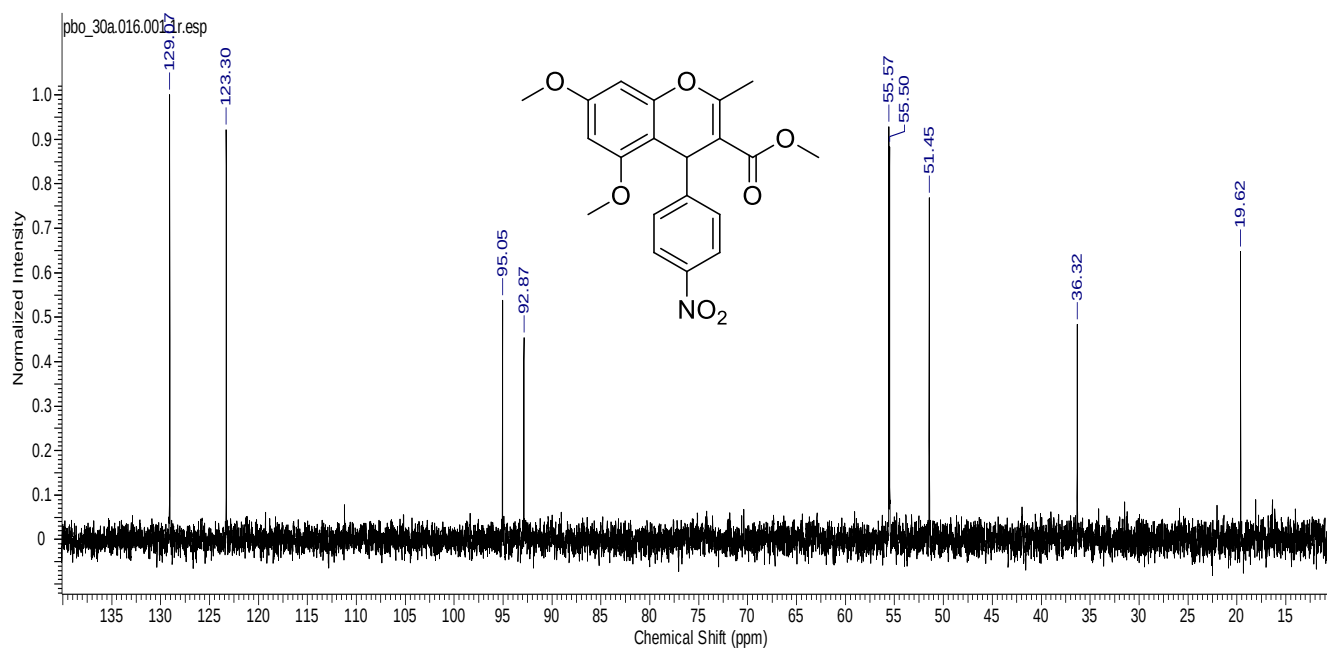
Espectro de IV do composto **9p**.



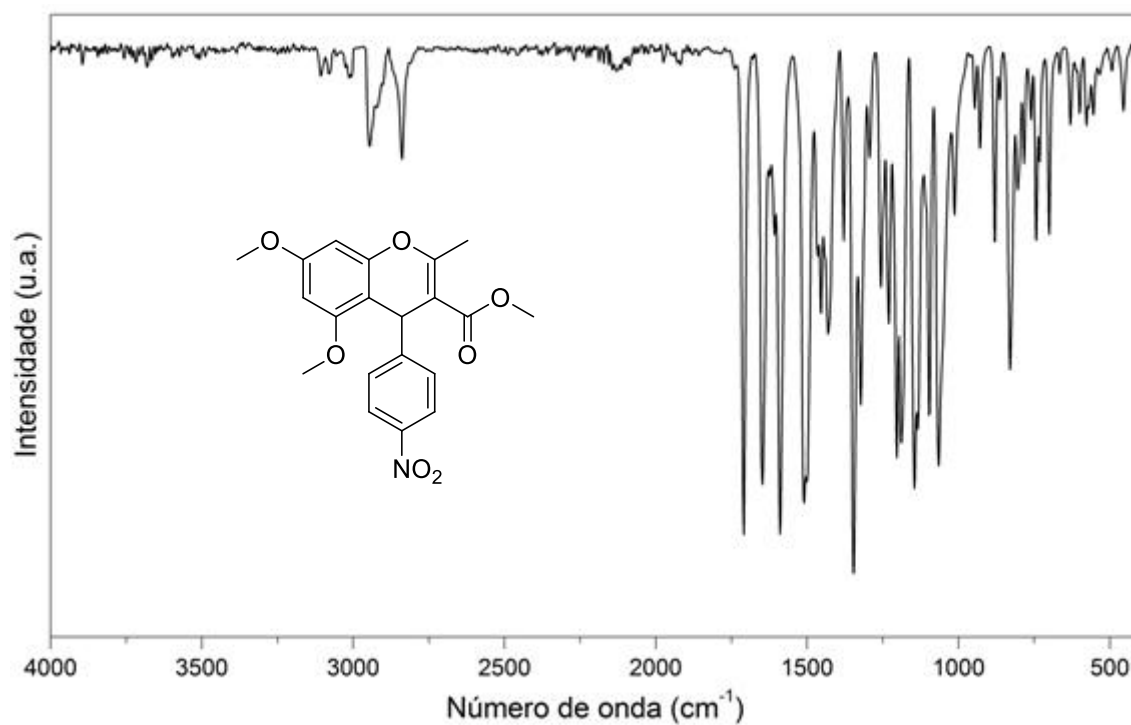
RMN ^1H do composto **9q**.



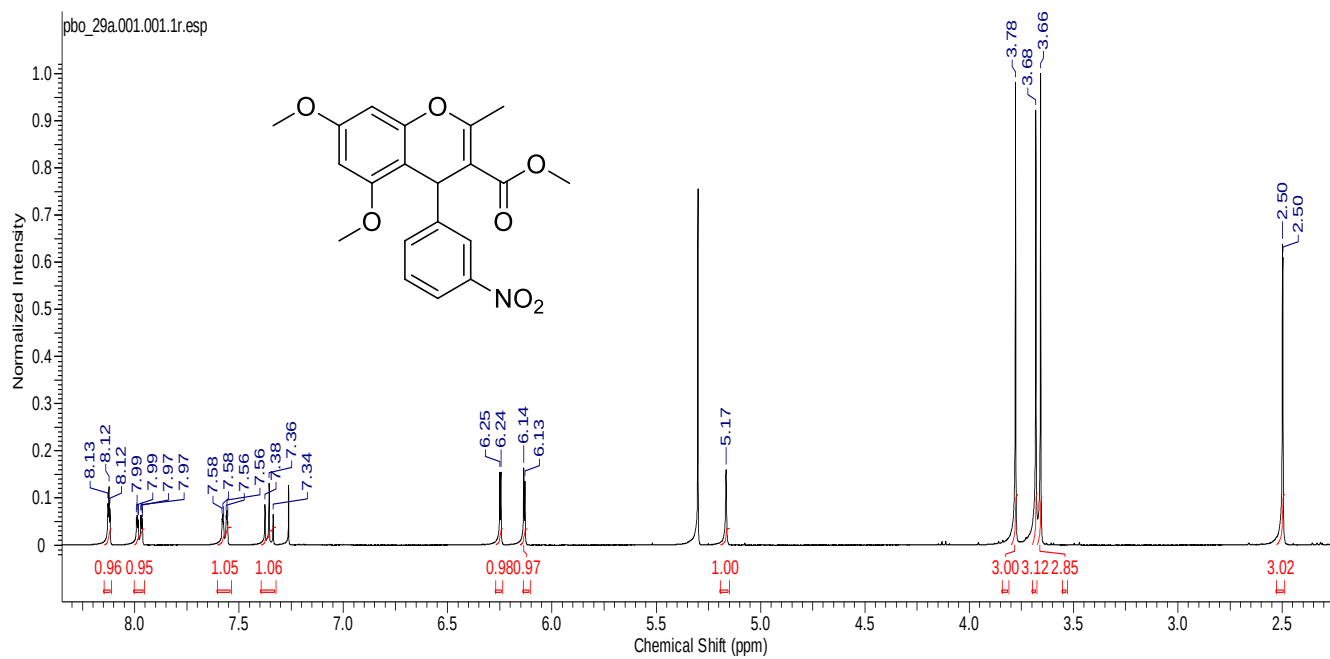
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9q**.



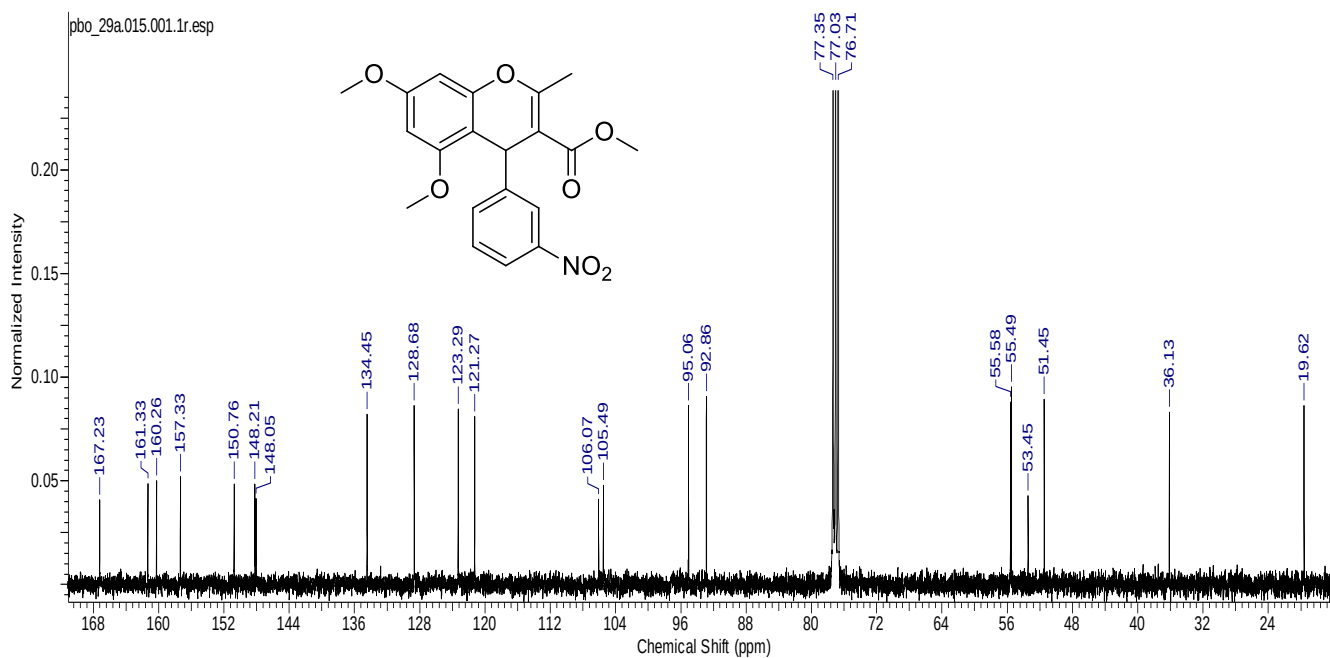
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9q**.



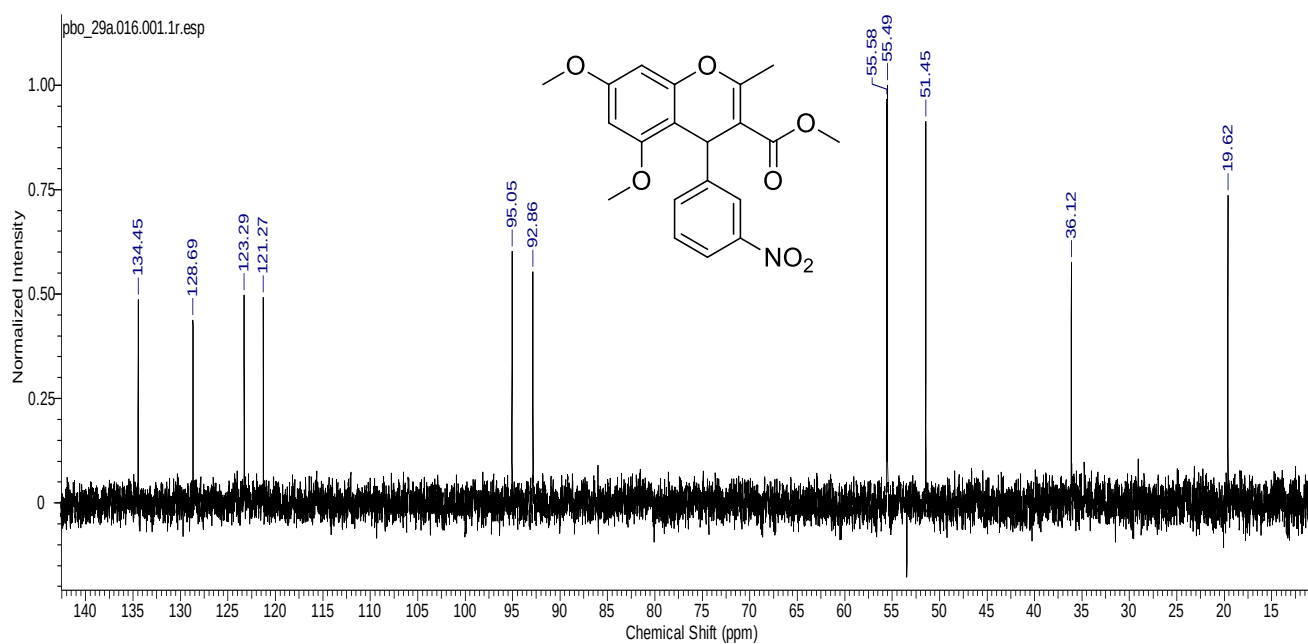
Espectro de IV do composto **9q**.



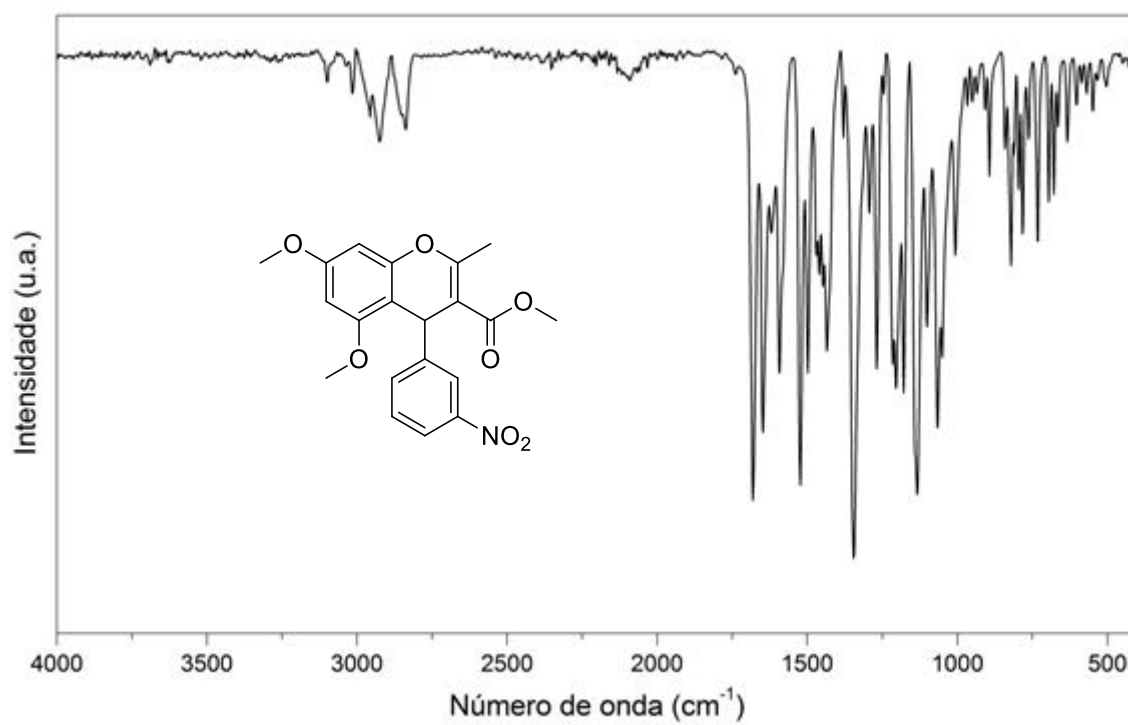
RMN ^1H do composto **9r**.



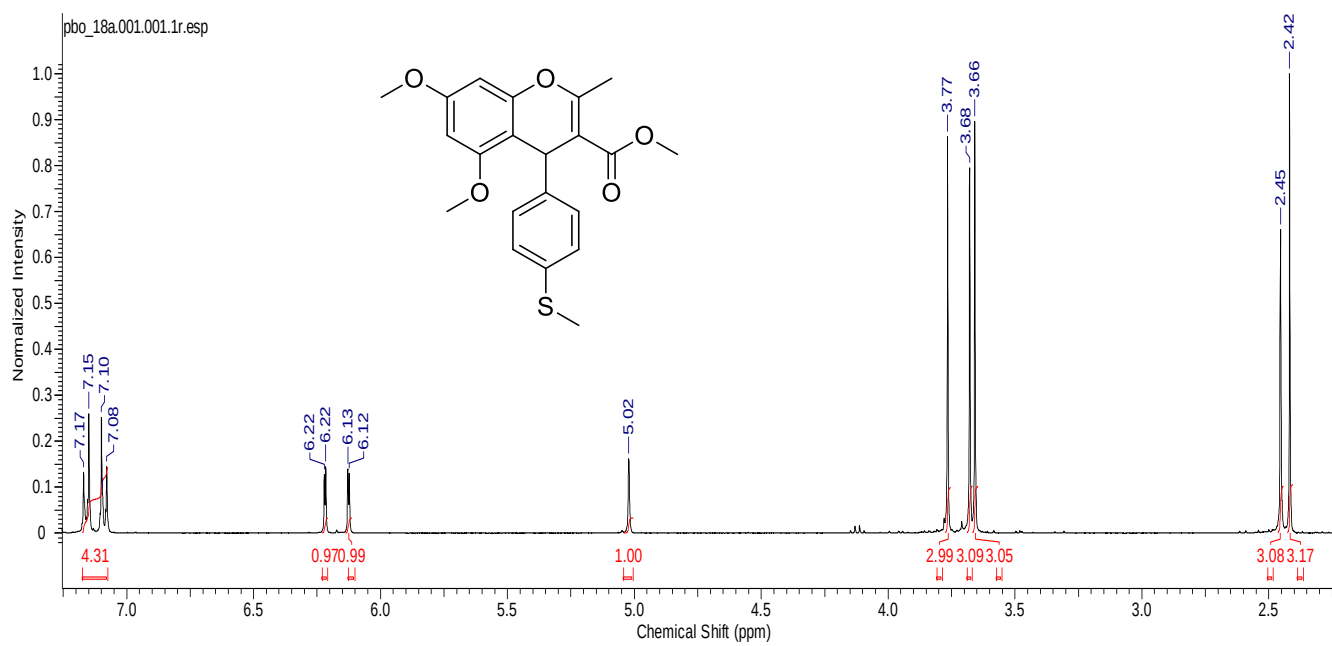
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9r**.



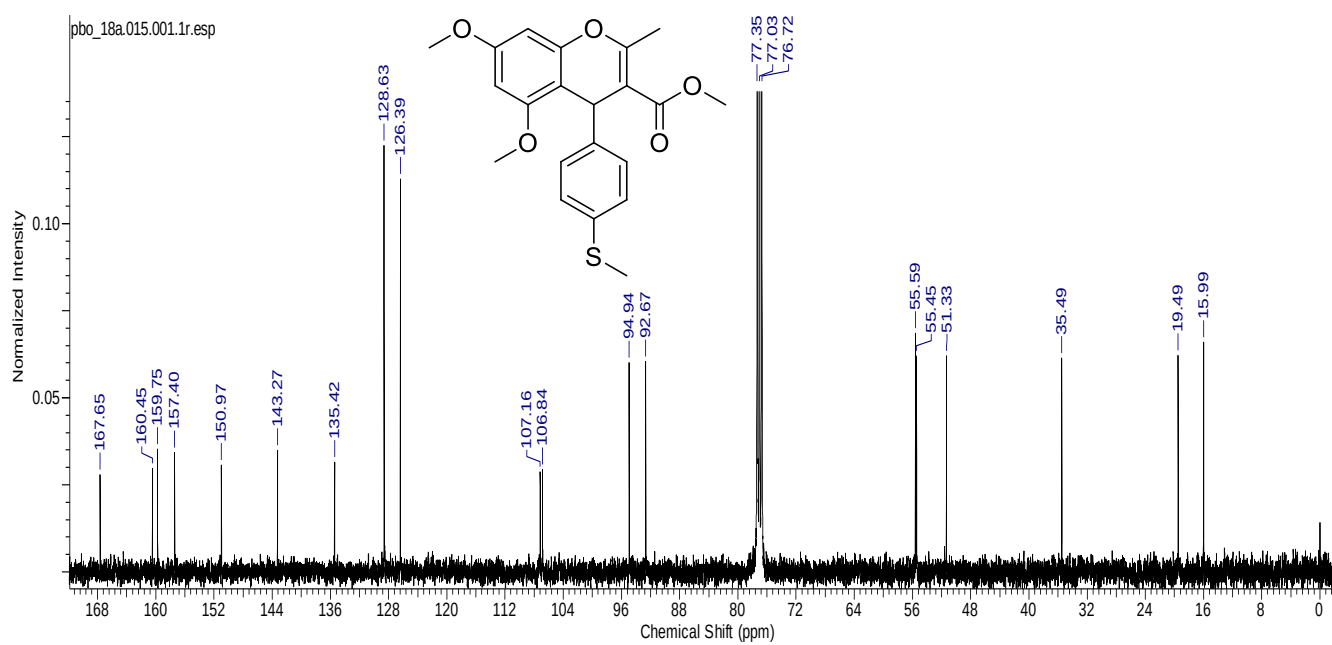
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9r**.



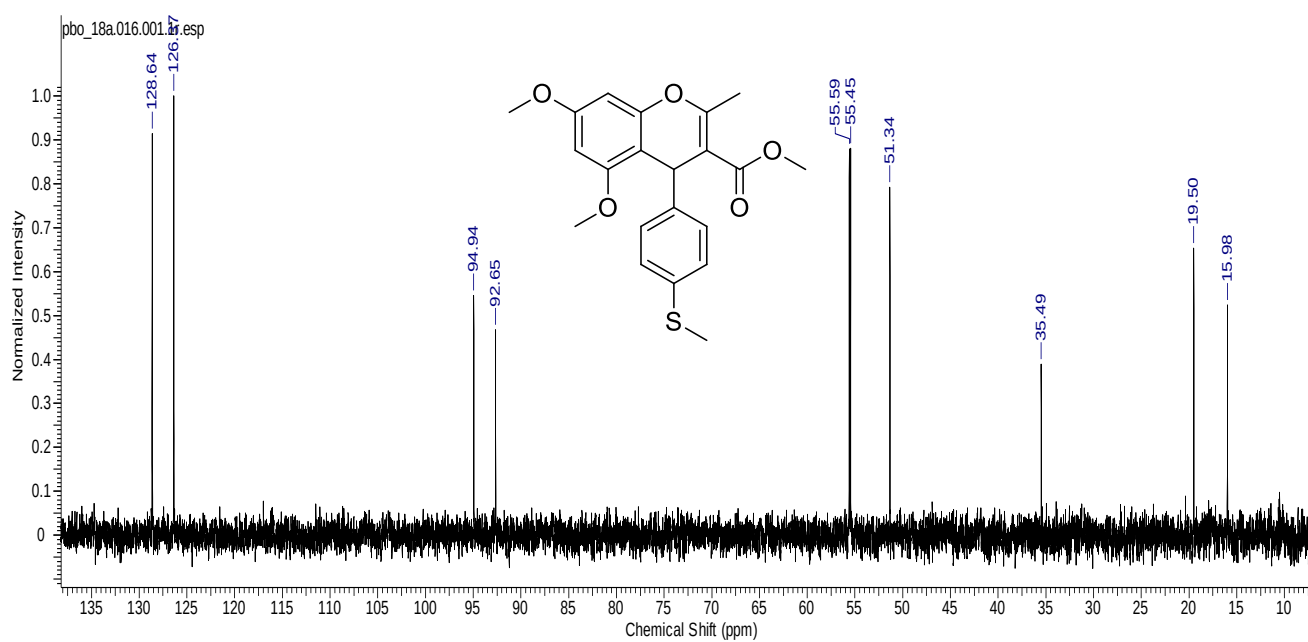
Espectro de IV do composto **9r**.



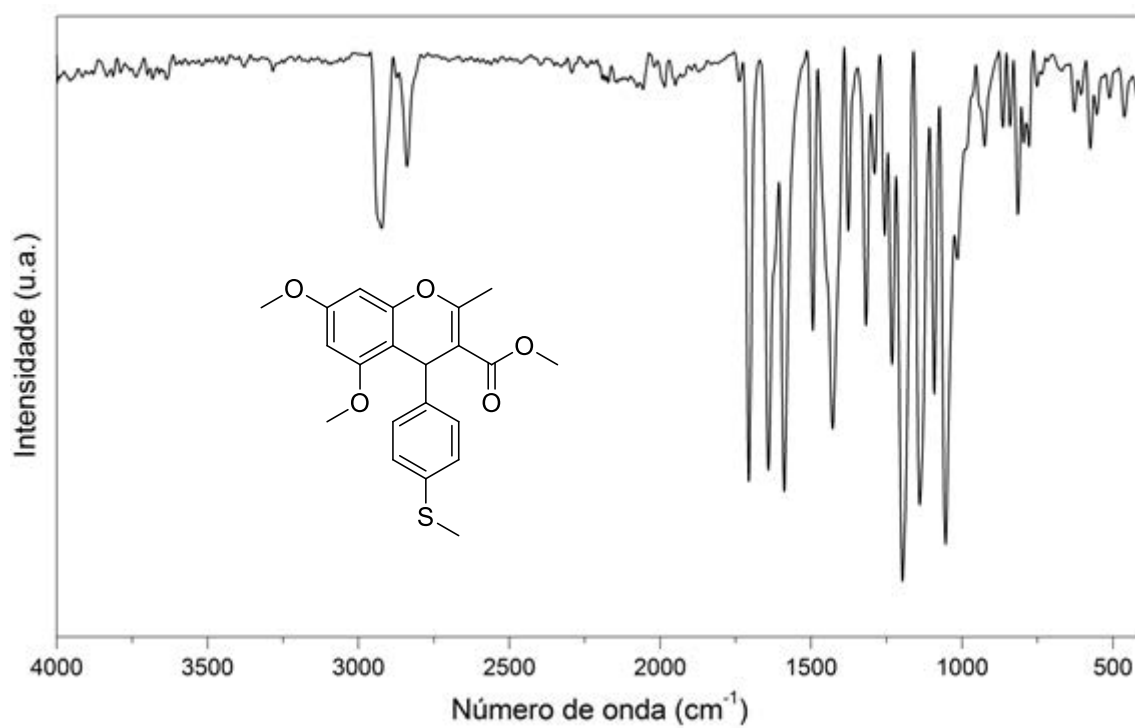
RMN ^1H do composto **9s**.



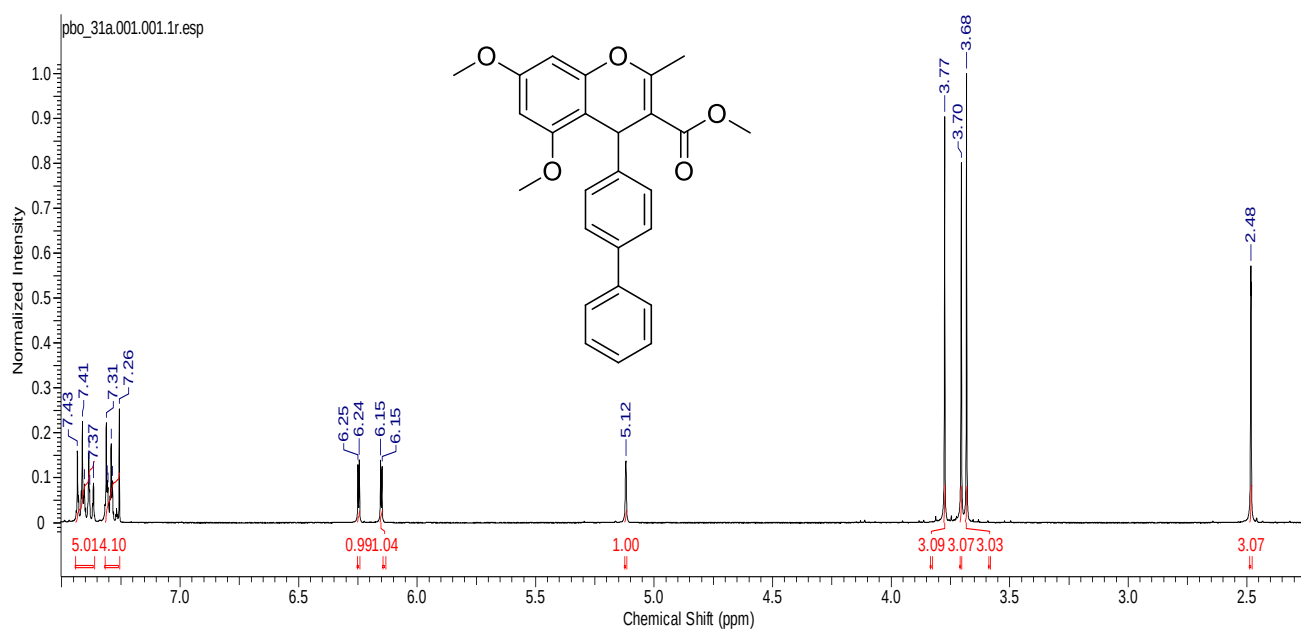
Espectro de RMN ^{13}C do composto **9s**.



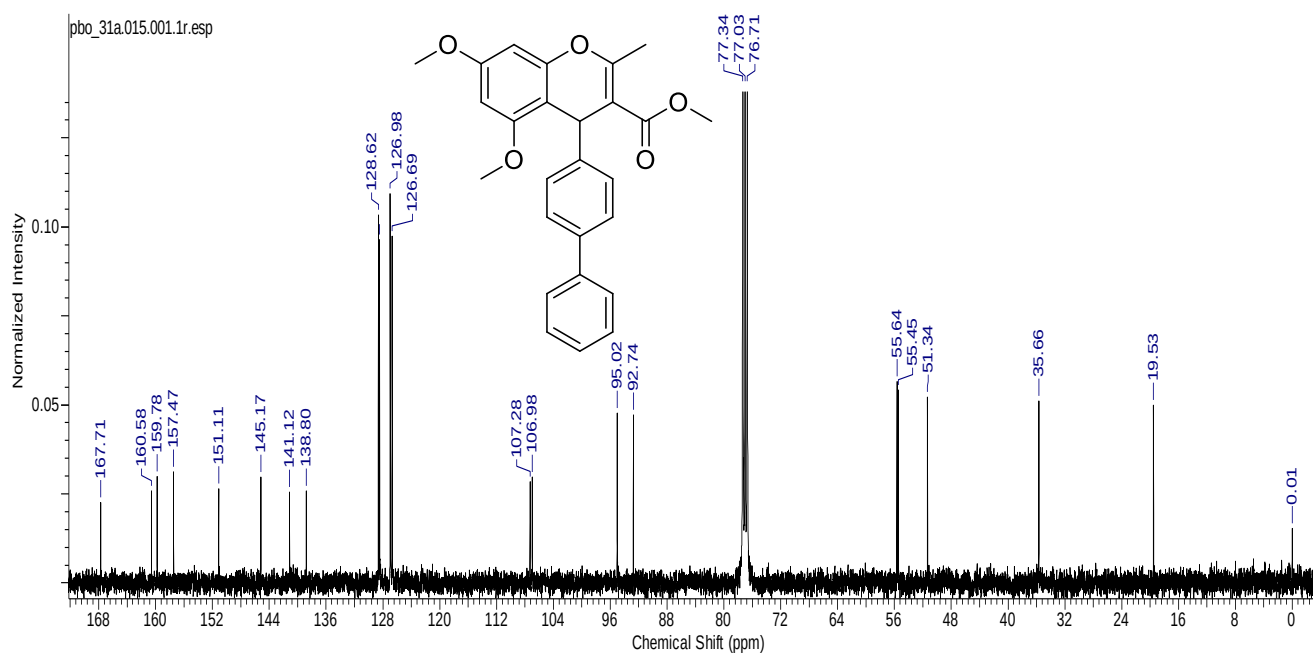
Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9s**.



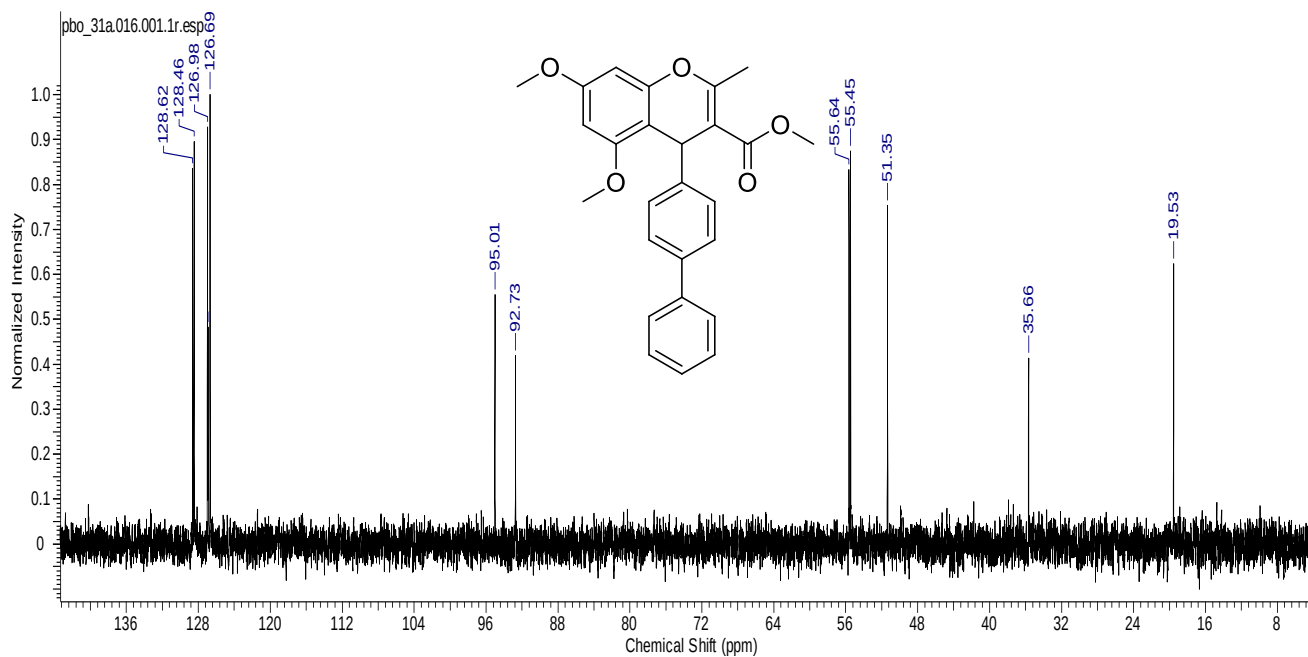
Espectro de IV do composto **9s**.



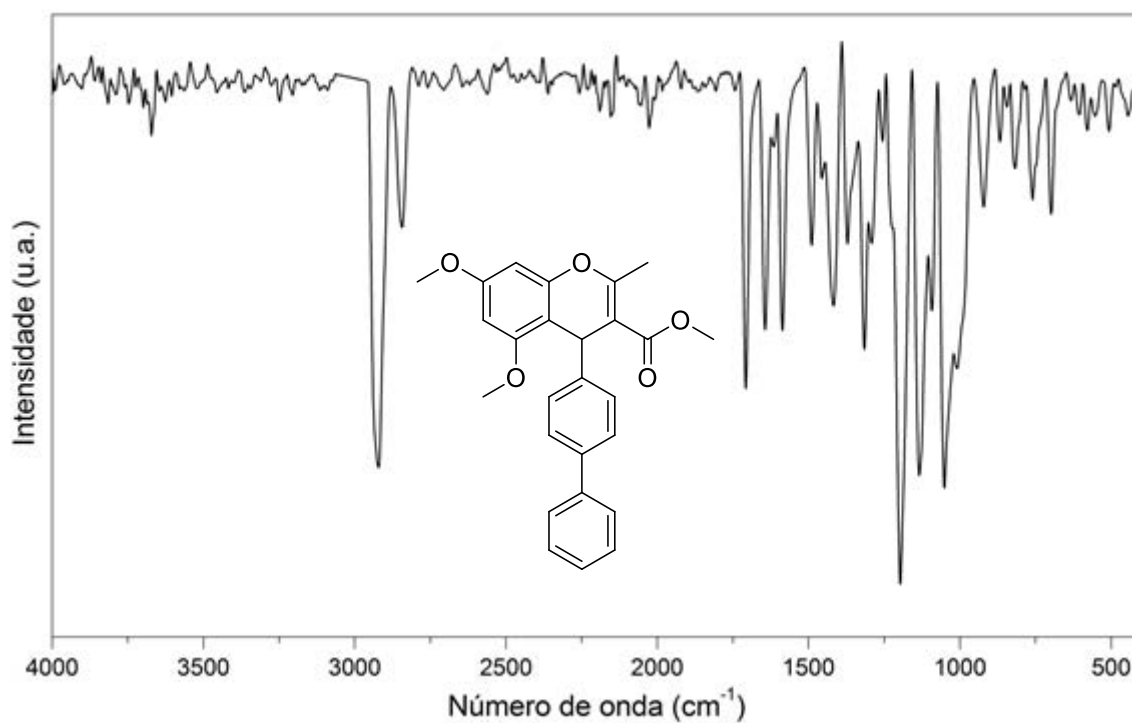
RMN ^1H do composto **9t**.



Espectro de RMN ^{13}C do composto **9t**.



Espectro de RMN DEPT 135 do composto **9t**.



Espectro de IV do composto **9t**.