

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

GABRIEL BALDO BALDACIM

ESTUDOS SOBRE O USO DO PENTACLORETO DE NIÓBIO NA SÍNTESE  
DE DERIVADOS DE TETRA-ARIL-1,4-DI-HIDROPIRROL[3,2-B]PIRROLES

BAURU

2017

ESTUDOS SOBRE O USO DE PENTACLORETO DE NIÓBIO NA SÍNTESE  
DE DERIVADOS DE TETRA-ARIL-1,4-DI-HIDROPIRROL[3,2-B]PIRROLES

Monografia apresentada ao  
Departamento de Química da  
Universidade Estadual Paulista “Júlio  
de Mesquita Filho” – UNESP, como  
pré-requisito para obtenção de  
Licenciatura em Química, orientado  
pelo Prof. Adj. Luiz Carlos da Silva  
Filho

Aluno: Gabriel Baldo Baldacim

Orientador: Prof. Adj. Luiz Carlos da Silva Filho

BAURU

2017

Baldacim, Gabriel Baldo.

Estudos sobre o uso do pentacloro de nióbio na síntese de derivados de tetra-aril-1,4-dihidropirrol[3,2-b]pirroles / Gabriel Baldo Baldacim, 2017

35 f. : il.

Orientador: Luiz Carlos da Silva Filho

Monografia (Graduação)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2017

1. Pentacloro de nióbio. 2. Reação multicomponente.  
3. Corantes orgânicos. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pelo imenso carinho que tem por mim e por todo zelo me dado durante minha graduação, por nunca ter me desamparado na hora que eu mais precisava.

A minha família, meus pais Antônio Claudio e Sueli e meu irmão, Felipe, por todo o carinho e suporte que todos vocês têm me dado desde o momento que saí de casa. O amor de vocês foi de imensa importância para minha caminhada até o presente momento.

Às minhas avós Maria de Lourdes e Sebastiana (que Deus à tenha) por toda preocupação, conselhos e orações por mim feitas.

Aos meus familiares, tios e primos: tia Rose, Tio Hélio, tio Dione, tia Gilda, tio Sandro, tia Cristina, tia Márcia, tio Jura, tia Célia, tia Marisa, tio Sérgio, Guilherme, Murilo, Leonardo, Matheus, Mayara, João Antonio, Luquinha, Anderson e Camila, por todos os momentos especiais que tiveram comigo quando para casa eu voltava.

Ao meu orientador, Prof. Luiz Carlos, por toda a paciência e sabedoria que tem compartilhado comigo ao longo desses dois anos.

Aos meus companheiros e amigos de laboratório: Bruno, Giovanny, Willian, José, Mayara e Paula, pela amizade e todo conhecimento dividido comigo. Ao meu co-orientador, Lucas, um muito obrigado por toda sabedoria compartilhada.

De todo coração, aos meus grandes amigos e irmãos da república Farwest: Mateus, Tomás, Del e Gustavo por todos os momentos de felicidade e tristeza que passaram comigo por todos esses anos de universidade. A minha vida em Bauru foi de imenso aprendizado graças a todos vocês. Muito obrigado por todos os conselhos me dado.

Aos meus companheiros e amigos da antiga república Penumbra: João, Marcão, Guma, Túlio, Takeshi e Navarro, por todos as horas de descontração que passamos juntos.

A todos os meus amigos de sala: Karen, Paola, Laura, Aniele, Vanessa, Beatriz, Amanda, Lucas João, Pâmela, Hermmann, Leon, Diego Sanches, Felipe, Glorinha e Martin, muito obrigado por esse tempo gostoso que tivemos na graduação.

Aos irmãos de caminhada, Vitor e Wallison, um muito obrigado por tudo que passaram comigo nessa jornada e que possamos manter esse contato que tivemos por muito tempo.

Aos meus grandes amigos de Rancharia: Giovane, Jonathan, Nathan, Bruno, André, Gabriel, Tassi e Willian, um muitíssimo obrigado por tudo que passamos desde pequenos. Cada risada e momentos especiais que tivemos estarão comigo por toda minha vida.

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

A FAPESP pelo auxílio financeiro.

A CBMM pelo  $\text{NbCl}_5$  utilizado neste trabalho.

“Todo aquele que se dedica ao estudo da ciência chega a convencer-se de que nas leis do Universo se manifesta um Espírito sumamente superior ao do homem, e perante o qual nós, com os nossos poderes limitados, devemos humilhar-nos.”

*Albert Einstein*

## RESUMO

O estudo principal deste trabalho foi avaliar a utilização do pentacloreto de nióbio, o qual elemento central, o Brasil possui as maiores reservas mundiais, em reações multicomponentes para o desenvolvimento de compostos orgânicos com potencial aplicação como corantes sensibilizadores em dispositivos fotovoltaicos híbridos, investigando a aplicação do  $\text{NbCl}_5$  como ácido de Lewis em reações multicomponente entre derivados de benzaldeído, anilina e dicetonas vicinais para a síntese de derivados tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles substituídos, verificando detalhadamente o efeito da concentração molar de  $\text{NbCl}_5$ . A análise dos resultados obtidos, em comparação com os dados encontrados na literatura, nos permitiu demonstrar a eficiência do pentacloreto de nióbio na reação multicomponente. Dados obtidos através de caracterizações fotofísicas nos mostram a eficácia dos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirrol como corantes sensibilizadores em dispositivos eletrônicos.

Palavras-chave: Pentacloreto de nióbio, reações multicomponentes, corantes orgânicos.

## ABSTRACT

The main objective of this work was to evaluate the use of niobium pentachloride, element which Brazil has the world's largest reserves, in multicomponent reactions for the synthesis of organic compounds with potential application as sensitizing dyes in hybrid photovoltaic devices, investigating the application of  $\text{NbCl}_5$  as a Lewis acid in multicomponent reactions between benzaldehyde derivatives, aniline and vicinal diketones for the synthesis of substituted tetra-aryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles derivatives, verifying the effect of the molar concentration of  $\text{NbCl}_5$ . The analysis of the obtained results, and the comparison with the data found in the literature, allowed us to demonstrate the efficiency of niobium pentachloride in the multicomponent reaction. Data obtained through photophysical characterizations showed us the efficacy of tetra-aryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles derivatives as sensitizing dyes in electronic devices.

Keywords: Niobium pentachloride, multicomponent reactions, organic dyes.



## LISTA DE ABREVIações

EMAR	Espectrometria de massas de alta resolução
RMC	Reação multicomponente
RMN	Ressonância magnética nuclear
T. A.	Temperatura ambiente

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura dimérica do pentacloreto de nióbio.....	3
<b>Figura 2:</b> Modelo esquemático de uma RMC. ....	4
<b>Figura 3:</b> Princípio de funcionamento de uma célula sensibilizada a corante .....	11
<b>Figura 5:</b> Estrutura do derivado <b>4aca</b> .....	17
<b>Figura 6:</b> RMN de $^1\text{H}$ obtido do composto <b>4aca</b> , em $\text{CDCl}_3$ na frequência de 400 MHz. .....	17
<b>Figura 7:</b> RMN de $^{13}\text{C}$ obtido do composto <b>4aca</b> , em $\text{CDCl}_3$ na frequência de 100 MHz. .....	18
<b>Figura 8:</b> RMN de $^{13}\text{C}$ obtido do composto <b>4aca</b> (DEPT 135), em $\text{CDCl}_3$ na frequência de 100 MHz. ....	18
<b>Figura 9:</b> Espectrometria de alta resolução para o composto <b>4aca</b> .....	19
<b>Figura 10:</b> espectros de absorção UV-vis para os derivados de tetra-aril- 1,4-dihidropirroló[3,2-b]pirroles. ....	20
<b>Figura 11:</b> espectro de absorção para os derivados de tetra-aril- 1,4-dihidropirroló[3,2-b]pirroles. ....	22

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1:</b> Reação pentacomponente para a síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles .....	6
<b>Esquema 2:</b> Proposta mecanística para a síntese dos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles por catalise ácida. ....	7
<b>Esquema 3:</b> Reação Multicomponente de Mannich na presença de diferentes catalisadores. ....	8
<b>Esquema 4:</b> Modelo reacional utilizado para otimização dos procedimentos reacionais. ....	13
<b>Esquema 5:</b> RMC estudada variando-se os derivados de anilina, benzaldeído e a-dicarbonílico, na presença de 25 mol % de NbCl <sub>5</sub> . ....	14
<b>Esquema 6:</b> RMC estudada variando-se os derivados benzaldeído, na presença de 25 mol % de NbCl <sub>5</sub> . ....	15
<b>Esquema 7:</b> Proposta mecanística para a não formação dos produtos reacionais. ....	16

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Dados obtidos na RMC entre anilina, toluidina e butanodiona na presença de NbCl <sub>5</sub> .....	13
<b>Tabela 2:</b> Resultados obtidos na síntese de derivados de tetra-aril-1,4-dihidropirroló[3,2-b]pirroles. ....	15
<b>Tabela 3:</b> tabela comparativa entre máximo de absorção e emissão, suas intensidades e deslocamento de Stokes. ....	23

## Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	1
1.1. Sobre o Nióbio .....	1
1.2 . Pentacloreto de nióbio .....	2
1.3. Reações Multicomponentes.....	3
1.4. Derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles.....	5
1.5. Fontes alternativas para geração de energia elétrica .....	8
1.6. Células solares como fontes geradoras de energia .....	10
<b>2. Objetivos</b> .....	12
<b>3. Resultados e discussão</b> .....	13
3.1. Síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles .....	13
3.2. Caracterizações Estrutural e Fotofísica dos Compostos. ....	16
<b>4. Parte Experimental</b> .....	24
4.1. Procedimento geral para a síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles através da reação pentacomponente promovida pelo NbCl <sub>5</sub> . ....	24
4.2. Procedimento geral para a síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles através da reação pentacomponente promovida pelo NbCl <sub>5</sub> utilizando derivados de benzaldeído, que contém heteroátomos em sua estrutura. ....	25
4.3. Experimentos de UV-Vis e Fluorescência dos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles. ....	26
4.4. Dados espectroscópicos dos compostos .....	26
<b>5. Conclusão</b> .....	29
<b>6. Referências bibliográficas</b> .....	30

## 1. Introdução

### 1.1. Sobre o Nióbio

O Brasil é o detentor das maiores reservas mundiais de nióbio, além de ser o maior produtor mundial desse elemento, possuindo 98% das *reservas*, estimadas em torno de  $1,1 \times 10^7$  t. A produção brasileira de nióbio é em torno de 88,78 t/ano, 94% da produção mundial. Outros países produtores de nióbio são Canadá, Austrália, Nigéria, Ruanda, Moçambique, República Democrática do Congo e Etiópia. Estes dados mostram uma extraordinária supremacia do Brasil nesses aspectos (JÚNIOR, 2014).

Parece-nos, assim, que nada seria mais natural que a química do nióbio fosse desenvolvida por brasileiros.

O nióbio é um metal de número atômico 41, massa atômica relativa 92,906, pertencendo ao mesmo grupo, na tabela periódica, do tântalo e do vanádio, este último com tantas aplicações bem conhecidas em Síntese Orgânica (HIRAO, 1997).

O nióbio pode facilmente acomodar um grande número de ligantes apresentando diferentes números de coordenação (BROWN, 1973; HUBERT-PFALZGRAF, 1996). Por esta razão sua química de organometálicos é muito rica (HIRAO, 1997) e um grande número de novos complexos de nióbio tem sido relatado em várias publicações. (CARDIN, 1995; WIGLEY, 1996). O nióbio apresenta diferentes números de oxidação que variam de + 5 até - 3, sendo que sua química é dominada pelos estados de oxidação maiores, especialmente + 5 (HUBERT-PFALZGRAF, 1996).

Primeiramente chamado Columbium (Cb) por Hatchett em 1802, foi renomeado para Niobium por Rose em 1844, depois Niobe. Finalmente, mais

de um século depois, em 1949, a IUPAC adotou oficialmente o nome Niobium (GREENWOOD, 2003).

O nióbio nunca ocorre na natureza na sua forma livre de metal, e sim como uma mistura de óxidos metálicos como as columbitas  $(\text{Fe/Mn})(\text{Nb/Ta})_2\text{O}_6$  e o pirocloro  $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$ . Já o  $\text{NbCl}_5$  pode ser preparado de várias maneiras diferentes, mas a mais fácil é a cloração direta do nióbio metálico a  $300\text{-}350^\circ\text{C}$  (SCHLEWTIZ, 1996). Este composto é disponível comercialmente.

Muitos pesquisadores concentram suas atenções nas aplicações industriais de nióbio e seus compostos, para produção de catalisadores industriais (TANABE; OKAZAKI, 1995; DA SILVA, 1997; NOWAK; ZIOLEK, 1999) e muitas outras. Devido à sua alta resistência à corrosão e alta condutividade elétrica, o nióbio é ideal para aplicações químicas e metalúrgicas (SCHLEWTIZ, 1996). Contudo, de 85-90% da produção mundial de nióbio é aplicada na indústria do aço na forma de ligas de ferro-nióbio, que podem conter de 40 a 70% de nióbio (ECKERT; STARCK, 1996)

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

## **1.2. Pentacloreto de nióbio**

O pentacloreto de nióbio é um sólido de cor amarelo-limão e pode ser obtido através da cloração do nióbio a altas temperaturas. É altamente reativo e na presença de água hidrolisa facilmente em ácido clorídrico e óxidos de nióbio. (SCHLEWTIZ, 1996). Por ser solúvel em diversos solventes orgânicos, como acetonitrila e diclorometano, tem um grande potencial para a utilização em síntese orgânica (FAIRBROTHER, 1967).

O Pentacloroeto de nióbio é encontrado na forma de um dímero em sua forma cristalina, onde o metal é circundado por octaedro distorcido de átomos de cloro (ANDRADE, 2006) (Figura 3).

**Figura 1:** Estrutura dimérica do pentacloroeto de nióbio



Diversos compostos que são sintetizados através de substância com o nióbio como catalisador são descritos na literatura. Alguns tipos de reações estudadas sobre a aplicação dos compostos de nióbio em síntese orgânica são: Preparação de  $\beta$ -Mercaptanas, Síntese de 3,4-di-hidropirimidinonas (reação de Biginelli), Síntese de  $\beta$ -ceto ésteres, Acilação de Friedel-Crafts, Acilação de alcoóis e fenóis, Reações de Diels-Alder e aza-Diels Alder, Alilação de aldeídos e iminas, adições nucleofílicas a íons N-acil-imínio, reações aldólicas e aza-aldólicas, (SILVA-FILHO et al., 2004; ANDRADE; ROCHA, 2006; LACERDA et al., 2012).

Diversos grupos no mundo todo tem voltando o estudo do pentacloroeto de nióbio em reações orgânicas devido ao seu forte caráter eletrofílico, se comportando como um ácido de Lewis, se tornando um ótimo catalisador (ANDRADE; ROCHA, 2006).

### 1.3. Reações Multicomponentes

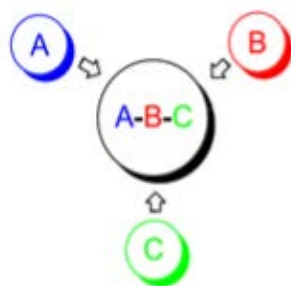
Nos dias atuais, não somente um alto grau de pureza e altos rendimentos são os únicos pontos a serem colocados como objetivo em uma síntese química. A preocupação ambiental, na chamada química verde, vem



sendo colocada como um outro fator importante quando esse assunto é chamado à tona. Tendo em vista a necessidade desses processos se tornarem mais “limpos”, as reações multicomponentes (RMC) têm entrado em ação para ajudar nesse quesito. Apresentando um alto rendimento dos produtos reacionais e, utilizando menos etapas para a obtenção de um composto e conseqüentemente menos etapas de purificação, as RMCs cumprem bem esse objetivo, tendo um grande papel no fator ambiental e econômico (ROCHA et al., 2008)

Reações multicomponentes têm em sua definição reações que utilizam três ou mais materiais de partida para a formação de um produto com as características de todos os reagentes iniciais, o qual é formada em apenas uma etapa (HORVÁTH; ANASTAS, 2007)

**Figura 2:** Modelo esquemático de uma RMC.



As RMCs tem várias vantagens sobre a síntese passo a passo que são divergentes. Um destes benefícios é o menor número de etapas reacionais, pois sendo convergentes propiciam uma economia de materiais reagentes, ao contrário de uma síntese com um maior número de etapas que leva a uma maior perda de material devido à necessidade de purificação em cada fase. Essas características levam a outras vantagens que também tem destaque como: a diminuição do número de processos de tratamento e purificação, pois, não é necessário isolar um intermediário e a possibilidade de formação de produtos com alta complexidade a partir de materiais de partida simples que podem ser obtidos comercialmente, além disso, não é preciso mudar as condições experimentais e são ecologicamente corretas. (BATALHA, 2007)

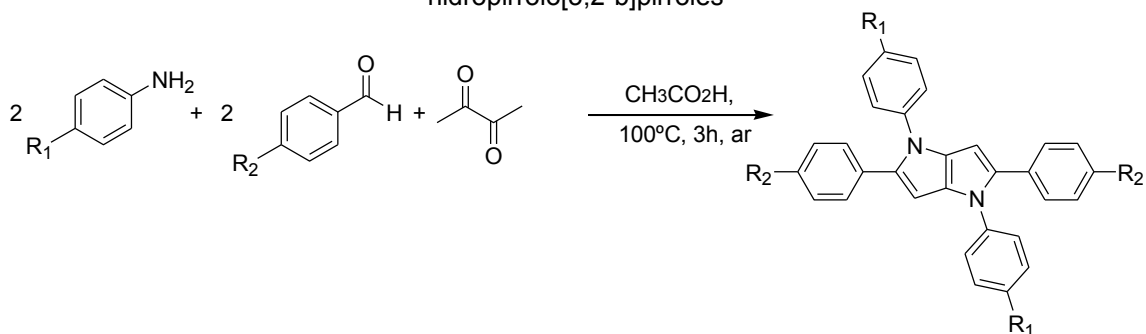
Outro fator interessante, já citado acima, é a grande flexibilidade que esse método apresenta. Além da capacidade de gerar produtos com variados grupos funcionais, a produção de diferentes compostos pode ser feita através de uma variação sistemática de reagentes, levando a diferentes variações estruturais e que acarretam variadas aplicações para estas moléculas. (HORVÁTH; ANASTAS, 2007; BATALHA, 2007)

A descrição das RMC na literatura, juntamente com sua evolução começa em 1850 com a reação de Strecker (STRECKER, 1850). A partir daí, outros diversos tipos de reações importantes foram descobertas, como as reações de Hantzsch em 1882 (HANTZSCH, 1882), Biginelli em 1891 (BIGINELLI, 1891), Mannich em 1917, (MANNICH; KROSCHE, 1912) entre outras.

#### **1.4. Derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles**

Compostos com diversos elétrons- $\pi$  em sua estrutura possuem ótimas características fotofísicas, que permitem a aplicação destes como corantes sensibilizadores de dispositivos corantes eletrônicos (TAKANA et al., 1981) Recentemente, Janiga e colaboradores descreveram a síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles através de uma RMC utilizando derivados de anilina, derivados de aldeído e butanodiona, na presença de ácido acético, obtendo rendimentos muito baixos, de 5 a 34% (JANIGA et al., 2013)

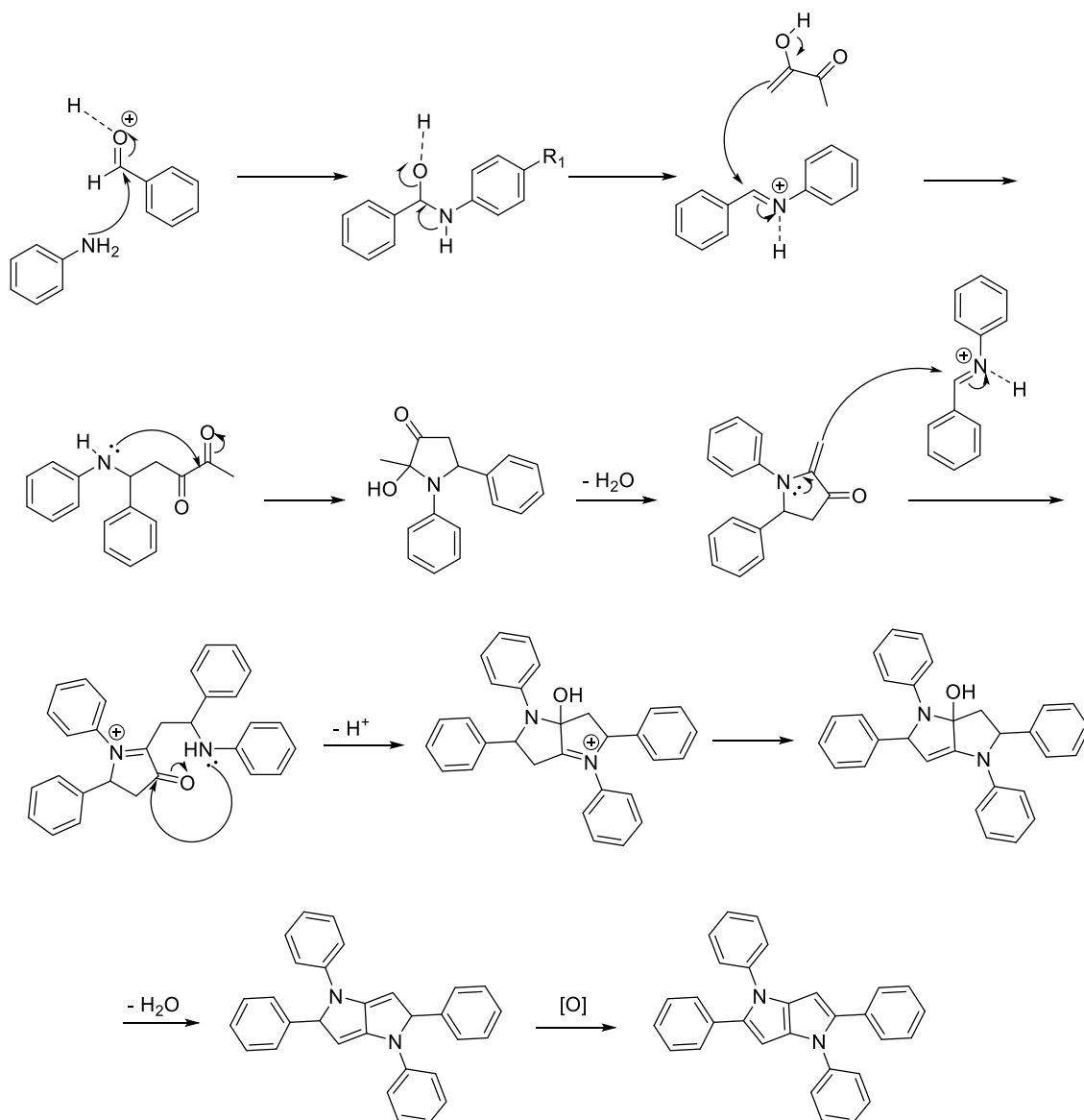
**Esquema 1:** Reação pentacomponente para a síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrolo[3,2-b]pirroles



Com base nas propriedades fotoquímicas e fotofísicas apresentados pelos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles (JANIGA et al., 2013), foi proposto nesse trabalho a utilização do pentacloroeto de Nióbio como catalisador da reação multicomponente descrita por Janiga *et al.* para a síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrolo[3,2-b]pirroles utilizando derivados de anilina, derivados de aldeído e dicetonas vicinais a fim de obter melhores rendimentos, assim como estudar suas características fotofísicas dos derivados sintetizados em nosso estudo.

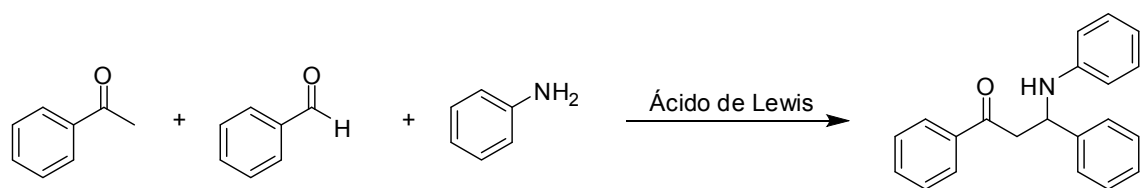
A síntese dos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles ocorre através de uma reação multicomponente de Mannich, onde é gerado *in situ* uma base de Schiff, proveniente da reação de condensação entre o derivado de aldeído e o derivado de anilina utilizados. A base de Schiff sofre o ataque da forma enolizada da butanodiona, seguida da reação de ciclização para a formação de uma enamina como intermediário. A enamina formada reage com um segundo equivalente da base de Schiff, seguida de uma nova ciclização e finalmente uma oxidação (Janiga et al., 2013) (Esquema 2).

**Esquema 2:** Proposta mecanística para a síntese dos derivados de tetra-aryl-1,4-dihidropirrol[3,2-b]pirroles por catalise ácida.



Optou-se por realizar este estudo também, pois, na Literatura é descrito que apenas o  $\text{NbCl}_5$  promove a ocorrência da RMC de Mannich entre derivados de benzaldeído, anilina e acetofenona (Esquema 3), realizando a reação em um bom tempo reacional com um ótimo rendimento, visto que, a mesma reação não se processa na presença de  $\text{AlCl}_3$ , um catalisador reconhecidamente forte (WANG et al., 2007).

**Esquema 3:** Reação Multicomponente de Mannich na presença de diferentes catalisadores.



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

### 1.5. Fontes alternativas para geração de energia elétrica

O grande avanço do mercado no setor eletrônico tem impulsionado o estudo e desenvolvimento de novos materiais que possam integrar variadas propriedades físicas de forte interesse tecnológico. Para tal processo é necessário à busca de novas fontes de energia renováveis e sustentáveis, levando vários países à criação de processos que ajudem na criação dessas fontes, como tem acontecido no Brasil. O PROINFRA, criado em 2002, tem como objetivo aumentar a participação de fontes alternativas renováveis (empreendimentos termelétricos a biomassa, usinas eólicas e pequenas centrais hidrelétricas) para a produção de energia elétrica. Dentre outras formas de energia alternativa podemos citar o vento (energia eólica), sol (energia solar), mar, geotérmica (calor existente no interior do planeta Terra), os quais vêm de recursos naturais e são naturalmente reabastecidos. Estes tipos de energia são de grande importância, pois permitem uma redução na dependência de energia não renovável, como o petróleo, carvão e combustíveis fósseis, que correspondem a uma alta taxa de demanda mundial, chegando aos 80%, e que contribuem pela emissão de grande parte dos gases

causadores do efeito estufa e pode causar sérios problemas na saúde dos seres humanos (CRABTREE; LEWIS, 2007).

Dentre as fontes de energia citadas acima, a energia solar vem se destacando no mundo todo, despertando interesse de diversos pesquisadores. Mesmo tendo um crescimento constante de cerca de 2.000% entre 1996 e 2006, sua expressão ainda é baixa na matriz energética mundial, porém se torna uma promissora fonte de energia renovável e sustentável devido a sua enorme capacidade de expansão (JANUZZI et al., 2009).

Segundo estudos feitos pela Photovoltaic Power Systems Programme, da IEA, em 2015, a potência total instalada atingiu um total de 227 GW, sendo 30 GW só no ano de 2015. Em comparação com a capacidade instalada da usina hidrelétrica de Itaipu, 98,5 mil GWh em 2013, corresponde a pouco mais de 18% da capacidade (MASSON, 2015).

O Brasil é um país privilegiado quando a questão é energia solar, ou seja, sua irradiação é extremamente alta. Santa Catarina, um estado localizado no sul do país e que contém o menor índice de radiação solar, contém 30% há mais de irradiação se comparado ao país com maior número de sistemas fotovoltaicos instalados, a Alemanha, o que torna o Brasil apto ao crescimento de produção de energia e um grande potencial ao uso de energia solar. Os países com maior potência acumulada de sistemas fotovoltaicos instalados no mundo são a Alemanha, Japão, EUA e Espanha. As principais motivações para o desenvolvimento de pesquisa em células solares são a preocupação com o meio ambiente, tendo em vista a diminuição da taxa de emissão de CO<sub>2</sub>; o incentivo à indústria de equipamentos fotovoltaicos; a diversificação das fontes de energia tradicionalmente utilizadas (segurança no suprimento); e o barateamento da tecnologia (JANUZZI et al., 2009).

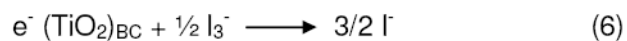
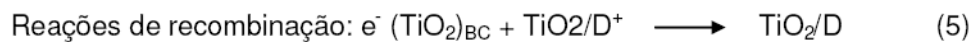
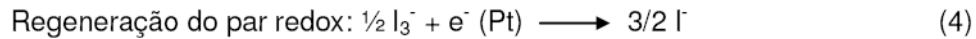
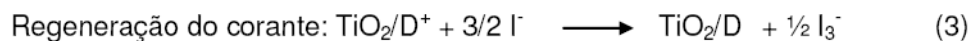
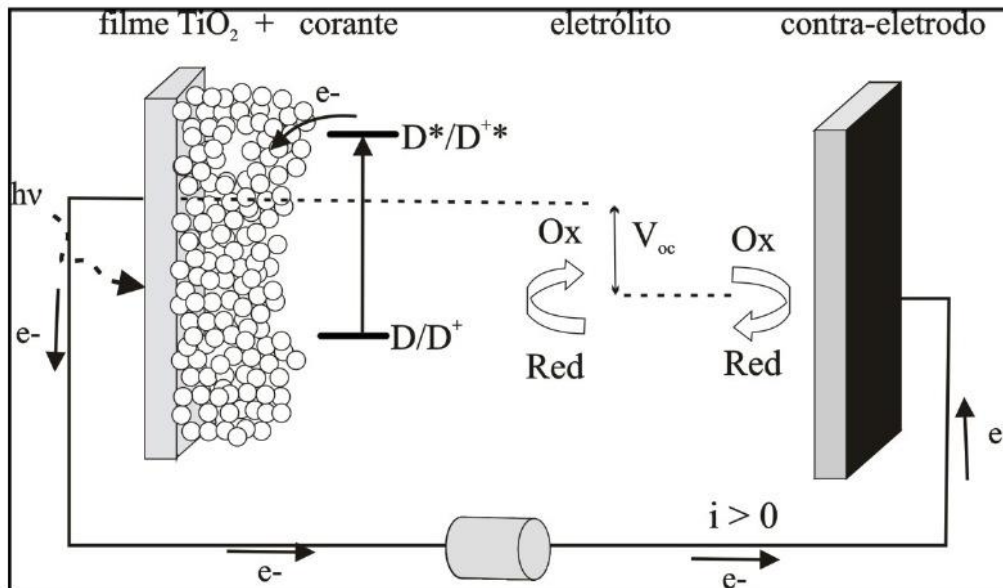
Visando o aproveitamento de energia solar no Brasil, atualmente há vários projetos, em curso ou em operação, particularmente por meio de sistemas fotovoltaicos de geração de eletricidade, objetivando o atendimento de comunidades isoladas da rede de energia elétrica e o desenvolvimento regional. Segundo dados da Aneel, a energia fotovoltaica representa hoje 0,02% da matriz elétrica brasileira e, até 2018, 3,3 GW em usinas solares estão

previstas para serem instaladas no Brasil. O Plano Decenal de Energia estima que a fonte chegue a 3,3% da matriz ou 7 GW em 2024 (SAUAIA, 2016).

### **1.6. Células solares como fontes geradoras de energia**

Como uma das diversas funções dos derivados estudados nesse trabalho é sua utilização em células solares para a conversão de energia luminosa em energia elétrica, abaixo estará a explicação sucinta desse tipo de mecanismo, as chamadas células fotoeletroquímicas, as chamadas células de Grätzel. (GRATZEL, 2003)

Quando o corante absorve a radiação em forma de luz visível, este é passado para um estado excitado e injeta esses elétrons na banda de condução do semicondutor de dióxido de titânio nanoparticulado, permanecendo o corante no estado excitado. Os elétrons são levados para o contraeletrodo através de um circuito externo e injetados no eletrólito, reagindo com um par oxi-redutor (iodeto/triodeto, por exemplo) e em seguida com o corante oxidado, regenerando a célula. Com esse efeito, a energia elétrica pode ser continuamente extraída, desde que haja uma carga conectada ao sistema. Tem-se, então, a conversão da radiação luminosa diretamente em energia elétrica (Figura 3), sem passar por outra forma de energia (NAZEERUDDIN et al., 1993; O'REAGAN, 1991; GRATZEL, 2003).

**Figura 3:** Princípio de funcionamento de uma célula sensibilizada a corante

Fonte: NOGUEIRA et al., 2004

O eletrodo semiconductor tem sua fotossensibilidade aumentada pela adsorção de um corante em sua superfície e este fato confere a uma célula solar fotoeletroquímica sensibilizada por corante este nome, tendo este corante um espectro de absorção luminosa compreendido no intervalo de comprimento de onda da radiação visível.

A grande presença de duplas ligações conjugadas nos corantes sensibilizadores é o grande fator que confere a estes compostos orgânicos a capacidade de absorção da radiação na luz do visível para a conversão de energia solar em energia elétrica.



## 2 Objetivos

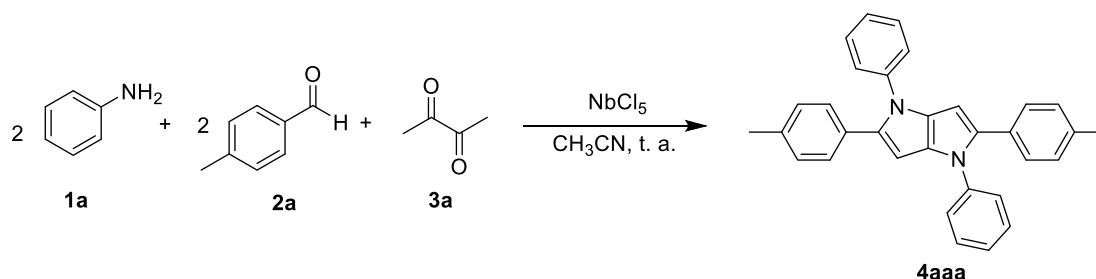
O objetivo deste trabalho é a utilização do  $\text{NbCl}_5$ , como catalisador, em reações multicomponentes (RMCs) entre derivados de benzaldeído, derivados de anilina e dicetonas vicinais, promovendo a síntese de derivados de pirrol[3,2-*b*]pirroles,. Neste trabalho descrevemos os nossos estudos para a caracterização fotofísica e fotoquímica dos derivados de pirrol[3,2-*b*]pirroles sintetizados.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles

Inicialmente realizamos estudos de otimização dos procedimentos reacionais a serem empregados, utilizando a reação entre o tolualdeído, anilina e a butanodiona como modelo reacional. Foram inicialmente utilizadas diferentes proporções do pentacloreto de nióbio, 10, 25, 50 e 100 % em mol em relação a anilina, em acetonitrila anidra como solvente reacional. (Esquema 4 e Tabela 1)

**Esquema 4:** Modelo reacional utilizado para otimização dos procedimentos reacionais.



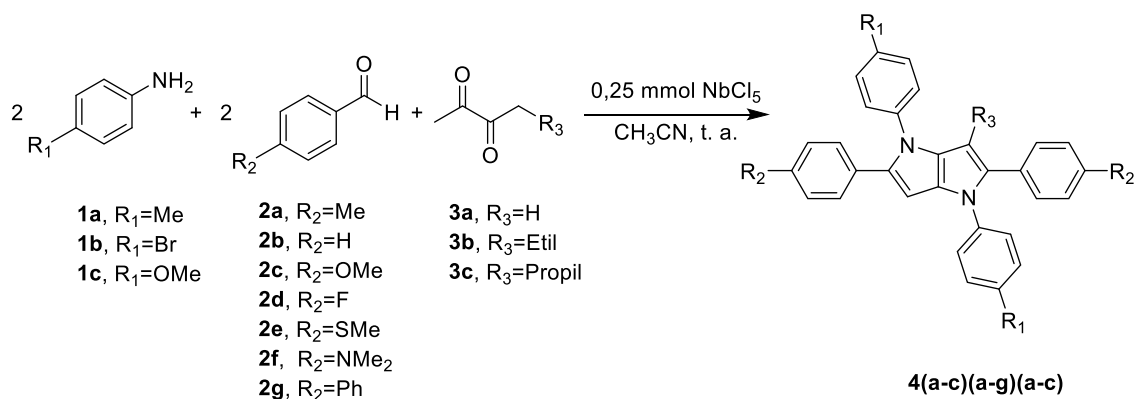
**Tabela 1:** Dados obtidos na RMC entre anilina, toluidina e butanodiona na presença de NbCl<sub>5</sub>.

Proporção NbCl <sub>5</sub> (% em mol)	Tempo reacional (min)	Rendimento (%)
10	180	39
25	20	82
50	20	85
100	15	83

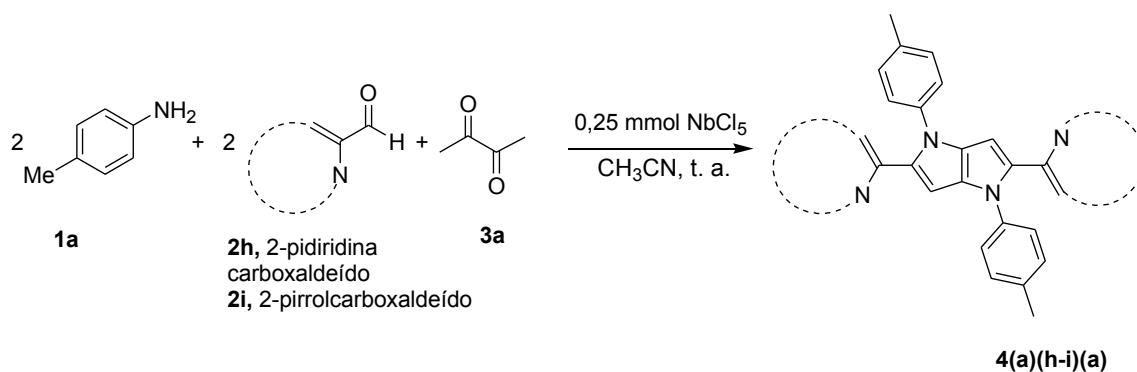
Observando a tabela 1, pode-se notar que em 10% o rendimento obtido foi relativamente baixo, menores que 40%, além do tempo de 3 horas reacionais. Com variações entre 25 e 50%, houve rendimentos maiores que 82% com tempos favoráveis de 20 minutos. A variação da proporção de NbCl<sub>5</sub> (25 mol% para 50 mol%) na reação, não apresentou diferença significativa no rendimento reacional e no tempo reacional. Ao utilizarmos 100 mol % de NbCl<sub>5</sub>, não foi verificado uma diminuição significativa do tempo reacional ou um grande aumento do rendimento reacional, portanto, optou-se por usar 25 mol% do pentacloreto de nióbio para a síntese dos derivados de pirrol[3,2-*b*]pirroles. utilizando outros derivados de anilina e de benzaldeído.

Dando continuidade ao desenvolvimento de nossos estudos, foram realizados testes com variações nos derivados de benzaldeído, de anilina e do composto  $\alpha$ -dicarbonílico utilizado. (Esquema 5, Esquema 6 e Tabela 2). A obtenção de diferentes tipos de substituições nos derivados tetra-aril-1,4-dihidropirrol[3,2-*b*]pirroles substituídos também é justificada pelo fato de que com a alteração dos tipos de substituintes, as propriedades fotoquímicas e fotofísicas podem ser alteradas intensificando ou diminuindo o caráter fluorescente e também podem deslocar batocromicamente o comprimento de onda máximo de absorção ( $\lambda$  max) para diferentes regiões do espectro da luz visível. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos através dos testes realizados.

**Esquema 5:** RMC estudada variando-se os derivados de anilina, benzaldeído e  $\alpha$ -dicarbonílico, na presença de 25 mol % de NbCl<sub>5</sub>.



**Esquema 6:** RMC estudada variando-se os derivados benzaldeído, na presença de 25 mol % de NbCl<sub>5</sub>.



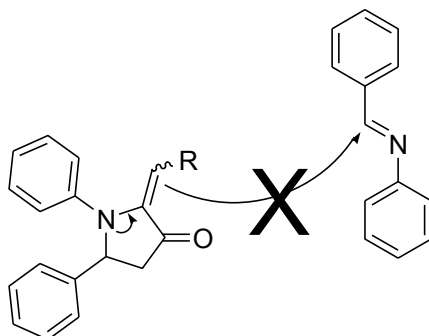
**Tabela 2:** Resultados obtidos na síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrolo[3,2-b]pirroles.

Anilina	Aldeído	Dicetona	Tempo Reacional (min)	Rendimento (%)
<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	20	82
<b>1a</b>	<b>2b</b>	<b>3a</b>	20	85
<b>1a</b>	<b>2c</b>	<b>3a</b>	20	98
<b>1a</b>	<b>2d</b>	<b>3a</b>	90	96,
<b>1a</b>	<b>2e</b>	<b>3a</b>	30	76
<b>1a</b>	<b>2f</b>	<b>3a</b>	40	98
<b>1a</b>	<b>2g</b>	<b>3a</b>	120	62
<b>1b</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	50	80
<b>1c</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	40	77
<b>1c</b>	<b>2d</b>	<b>3a</b>	50	59
<b>1a</b>	<b>2h</b>	<b>3a</b>	50	75
<b>1a</b>	<b>2i</b>	<b>3a</b>	50	70
<b>1a</b>	<b>2d</b>	<b>3b</b>	40	-
<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3c</b>	30	-
<b>1a</b>	<b>2g</b>	<b>3b</b>	60	-
<b>1b</b>	<b>2a</b>	<b>3b</b>	40	-
<b>1b</b>	<b>2d</b>	<b>3c</b>	20	-

Os dados da tabela 2 mostram que as reações ocorreram em ótimos tempos reacionais e com ótimos rendimentos quando utilizado a butanodiona (**3a**) como composto  $\alpha$ -dicarbonílico. Também observamos que não foi verificada nenhuma influência significativa dos grupos substituintes nos derivados de benzaldeído e de anilina em relação aos rendimentos obtidos.

A utilização dos compostos **3b** e **3c** nas RMCs estudadas não levou a formação dos respectivos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrolo[3,2-b]pirroles. Uma das possibilidades para a não formação dos produtos reacionais é que no momento do ataque à segunda base de Schiff, o impedimento estérico proporcionado pelo grupo alquil presente impeça a ocorrência da reação e conseqüentemente a formação dos produtos reacionais (Esquema 7).

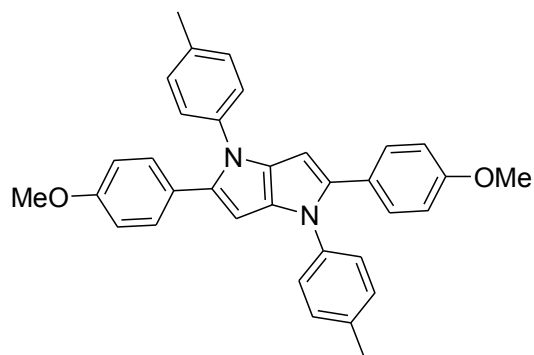
**Esquema 7:** Proposta mecanística para a não formação dos produtos reacionais.



### 3.2. Caracterizações Estrutural e Fotofísica dos Compostos.

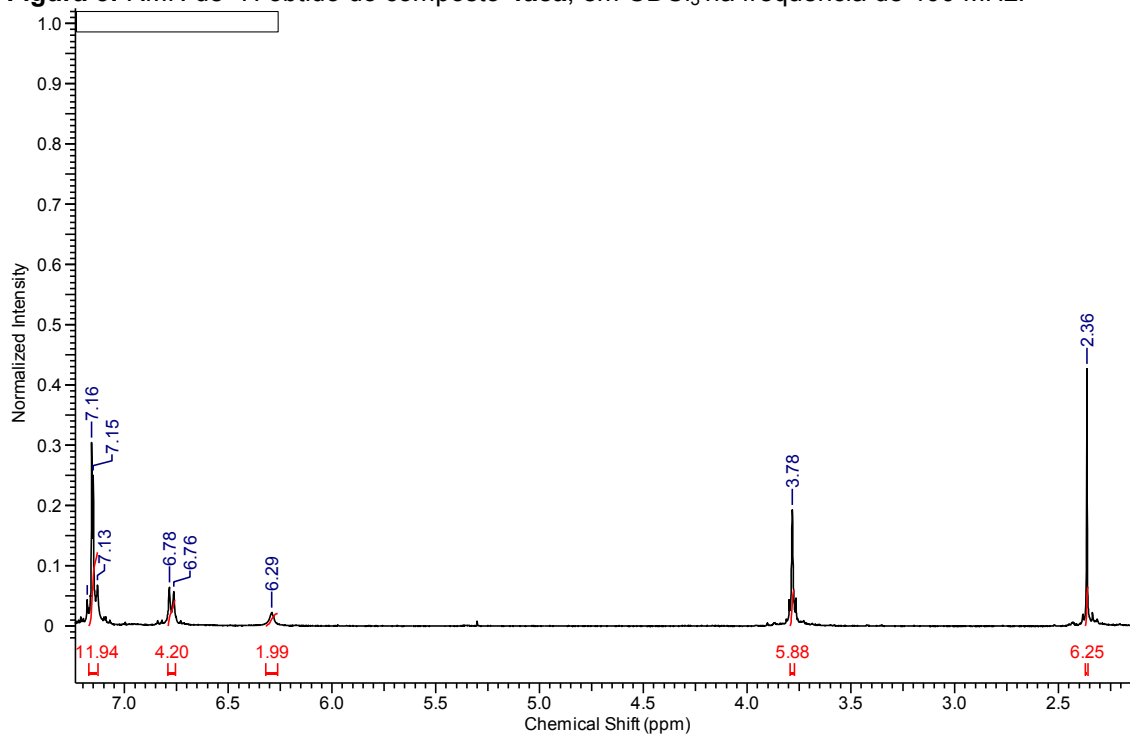
Os derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrolo[3,2-b]pirroles sintetizados foram caracterizados por métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , IV e EMAR), e devido a grande similaridade nos espectros obtidos para todos os compostos, descreveremos neste texto apenas a caracterização do derivado **4aca** (Figura 5), pois os demais derivados são similares.

**Figura 4:** Estrutura do derivado **4aca**



Nas figuras 6, 7 e 8 são apresentados os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para o composto **4aca** (2,5-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-di-p-tolyl-1,4-dihydro-pyrrolo[3,2-b]pyrrole), seguido de seu detalhamento.

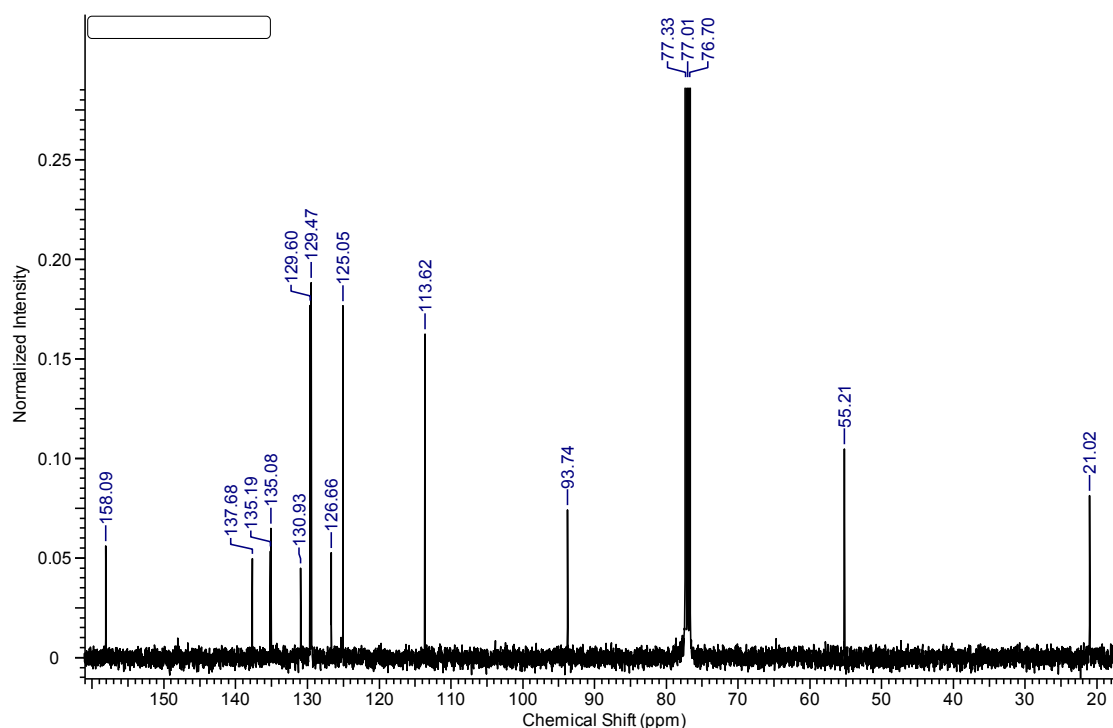
**Figura 5:** RMN de  $^1\text{H}$  obtido do composto **4aca**, em  $\text{CDCl}_3$  na frequência de 400 MHz.



No espectro de RMN- $^1\text{H}$  (figura 7), o sinal com deslocamento químico de 6,29 ppm sinaliza os dois hidrogênios centrais da molécula. Os sinais em 7,16

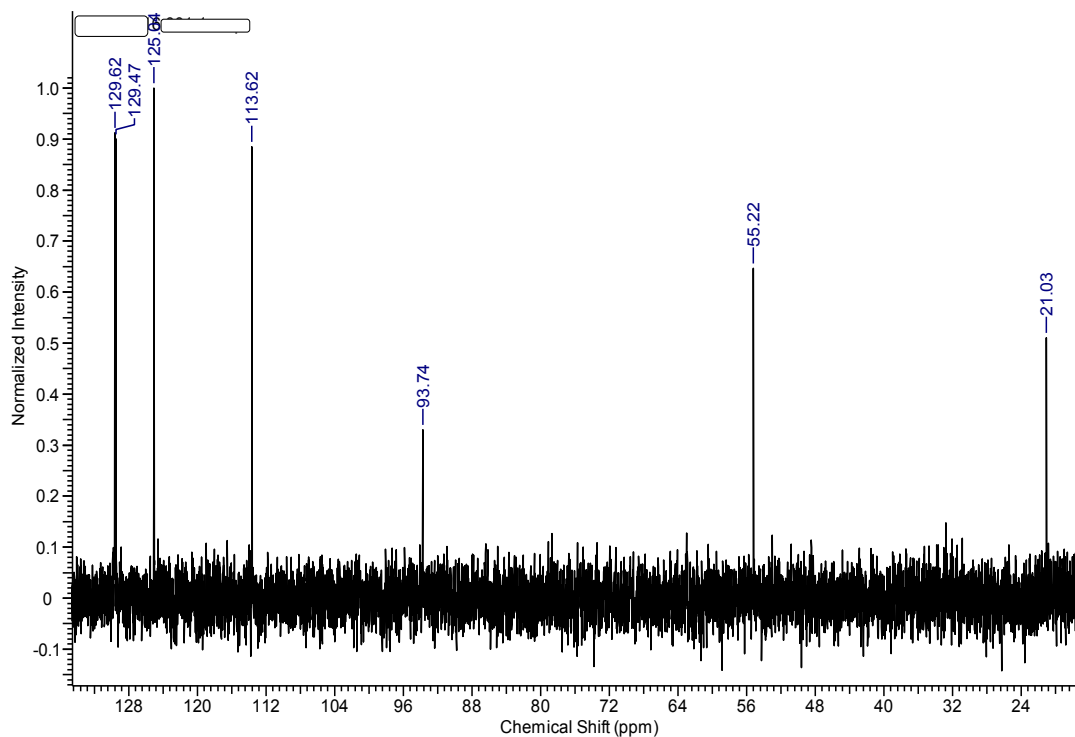
e 6,77 ppm representam os hidrogênios aromáticos. Analisando os deslocamentos em campo mais alto, o sinal com deslocamento em 3,78 ppm representa os seis hidrogênios dos grupos metoxila e o sinal em 2,36 ppm pertence aos grupos metila provenientes da toluidina.

**Figura 6:** RMN de  $^{13}\text{C}$  obtido do composto **4aca**, em  $\text{CDCl}_3$  na frequência de 100 MHz.



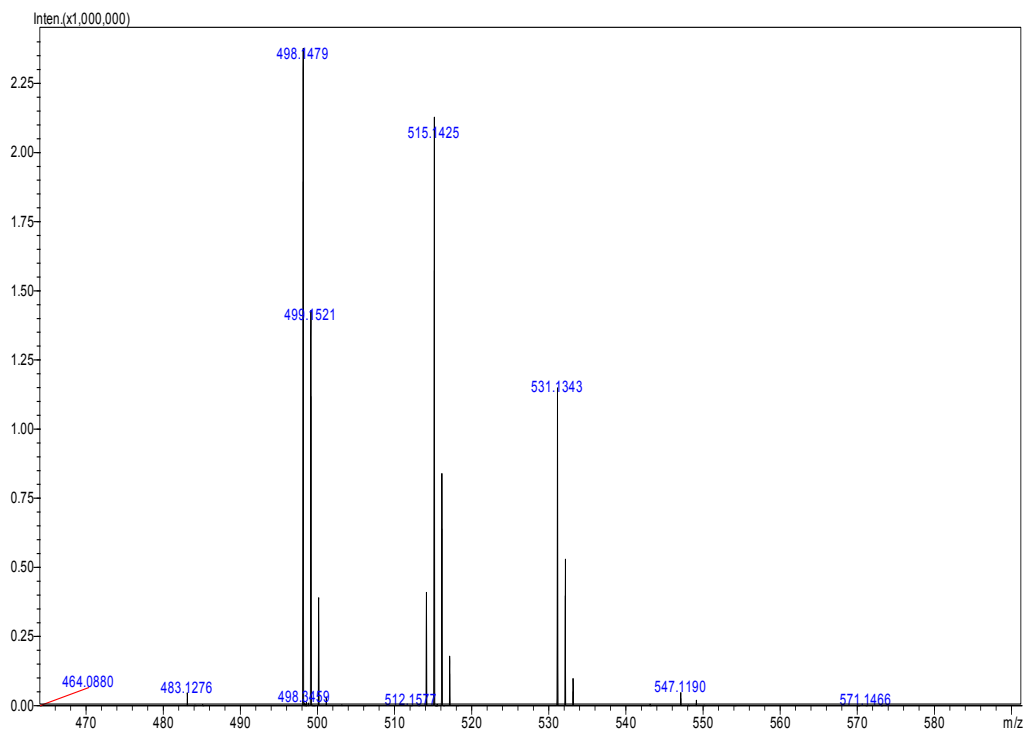
Quanto ao RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 4), os sinais em 55,2 e 21,0 ppm representam, respectivamente, os carbonos metílicos. Os sinais localizados entre 158,0-130,9 e 126,7 representam os carbonos quaternários do composto analisado, demonstrado pelo espectro de DEPT 135 (Figura 6). Os sinais em 129,6, 129,5, 120,0 e 113,6 são referentes aos carbonos aromáticos primários, juntamente com o sinal em 93,7.

**Figura 7:** RMN de  $^{13}\text{C}$  obtido do composto **4aca** (DEPT 135), em  $\text{CDCl}_3$  na frequência de 100 MHz.



Na figura 9 abaixo é apresentado a espectrometria de massas de alta resolução para o composto **4aca**.

**Figura 8:** Espectrometria de alta resolução para o composto **4aca**

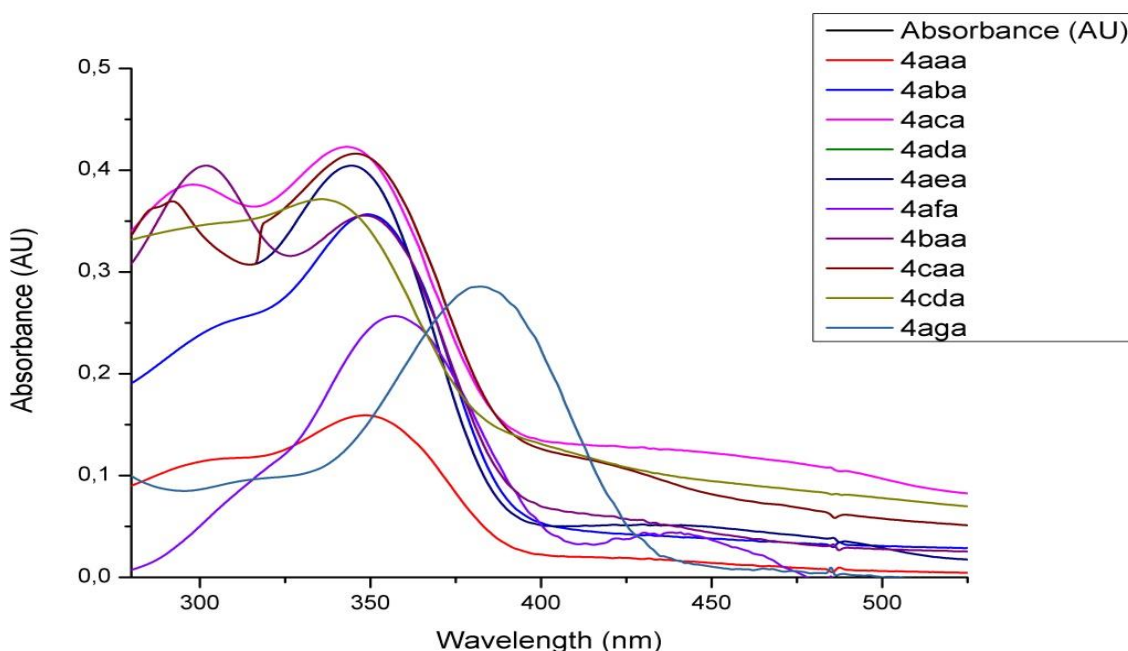




O espectro de massas de alta resolução do composto **4aca** foi feito em um equipamento com fonte de ionização por eletrospray e detector de tempo de voo em modo positivo. Podemos ver no espectro que o valor obtido para o íon molecular  $[M]^+$  do composto foi 498,1479m/z, e o calculado para a molécula era de 498,23073 m/z, assim o resultado obtido foi o esperado, auxiliando na caracterização do composto.

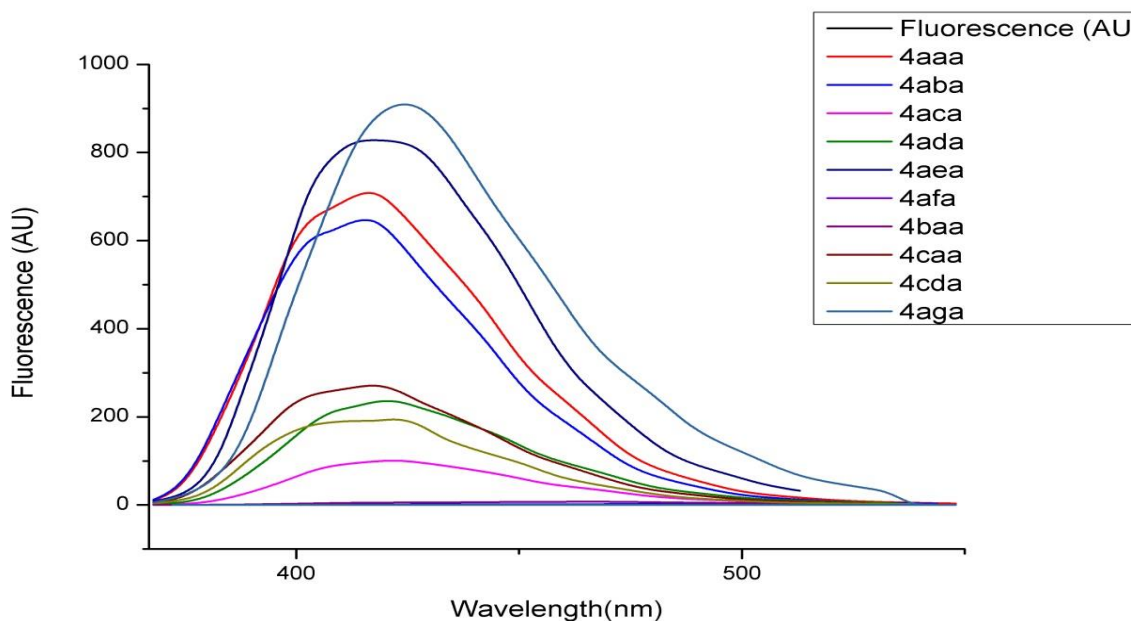
A próxima etapa do projeto foi voltada ao estudo da caracterização fotofísica dos produtos. Para a análise das amostras na região do UV-vis, utilizou-se solução em diclorometano com concentrações entre  $1 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> e  $3 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>. Os espectros demonstrados através das figuras 10 e 11 abaixo demonstram a intensidade de absorbância vs comprimento de onda e a intensidade de emissão vs comprimento de onda dos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrolo[3,2-b]pirroles.

**Figura 9:** espectros de absorção UV-vis para os derivados de tetra-aril- 1,4-di-hidropirrolo[3,2-b]pirroles.



Os compostos apresentaram taxas de absorbância compatíveis para serem utilizados como corantes sensibilizadores em dispositivos eletrônicos, com absorções na faixa de 344nm à 382nm, conforme listado na tabela 3. Os dois picos de absorção apresentados em cada composto sinalizam a presença de sistemas aromáticos e compostos contendo ligações  $\pi$ . Notou-se também que utilizando diferentes substituintes, as propriedades em relação à absorção foram alteradas. Tomando o composto **4aba** como referência, o produto **4aga** foi o que apresentou maior comprimento máximo de absorção em relação aos compostos estudados, característica essa conferida pela presença de fenis em suas substituições, pois aumenta a conjugação da molécula. Nota-se também a importância do grupo metila como doador nessa molécula. Quando há a troca por um grupo metoxi (**4aaa-4aca**), houve um menor valor comparando os máximos de absorção, pois mesmo o metila sendo um doador mais fraco que o metóxi, esses deslocamento não acontece devido à posição da substituição desse substituinte ser em um fenil ligado direto no carbono do pirrol, resultando nessa diferença, que também é vista entre os compostos **4ada** e **4cda**. Efeitos dos substituintes halogenados (**4baa**, **4ada**) também foram notados. O fluor, por ser mais eletronegativo, “segura” mais os elétrons, acarretando na não distribuição de carga na molécula, gerando uma absorção menor que o bromo, que apesar de ser bastante eletronegativo, pode doar por indução.

**Figura 10:** espectro de absorção para os derivados de tetra-aril- 1,4-di-hidropirrolo[3,2-b]pirroles.



A técnica de espectroscopia de fluorescência envolve o resultado da absorção de energia radiante e emissão de parte desta energia na forma de luz de baixa energia, normalmente, mas não necessariamente luz visível. A emissão de luz se dá pela excitação de elétrons nas moléculas de certos compostos, normalmente usando luz ultravioleta. Utiliza-se solução de baixa concentração do produto para haver uma melhor emissão, sem que outras partículas possam absorvê-las. Todos os produtos apresentaram alta taxa de fluorescência, principalmente o **4aga**, devido à presença do grupo fenil como substituinte, aumentando a conjugação do sistema. Já os compostos **4afa** e **4baa** apresentaram baixíssimas emissões, em comparação aos demais. Átomos mais pesados, como o bromo, por exemplo, acabam acarretando a diminuição da intensidade de fluorescência. Interessante citar que o composto **4afa** apresentou o maior comprimento de onda de emissão dos compostos estudados. Esse valor pode ser checado na tabela 3. Esse deslocamento de emissão, maior se comparados aos demais produtos, acontece devido ao nitrogênio apresentar elétrons deslocalizados ligado a duas metilas ativadoras.

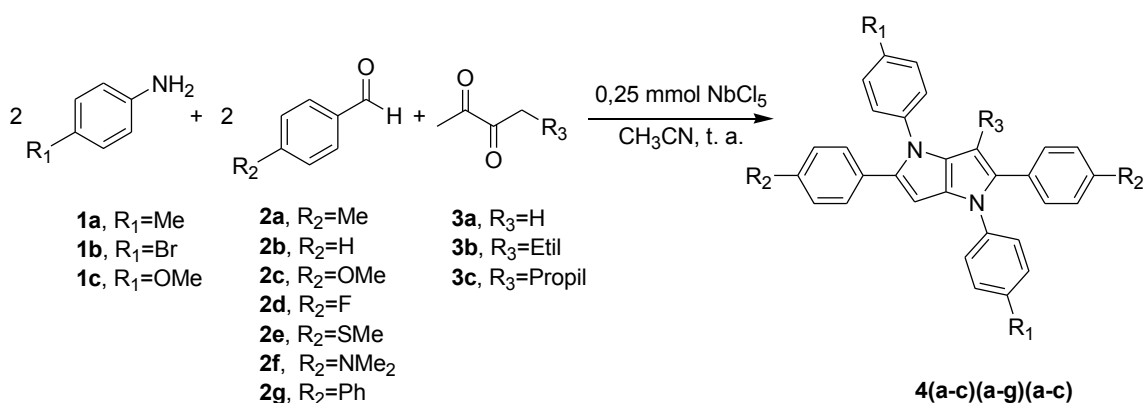
Essa característica confere uma maior ressonância desses elétrons e, conseqüentemente, um aumento do campo de absorção do composto.

**Tabela 3:** tabela comparativa entre máximo de absorção e emissão, suas intensidades e deslocamento de Stokes.

<b>Composto</b>	<b>Máximo de absorção (nm)</b>	<b>Intensidade de absorção no máximo (ua)</b>	<b>Máximo de emissão (nm)</b>	<b>Intensidade de emissão no máximo (ua)</b>	<b>Deslocamento de Stokes (nm)</b>
<b>4aaa</b>	348	0,159251	418	714,858	70
<b>4aba</b>	349	0,356716	418	650,43	69
<b>4aca</b>	343	0,422672	418	101,743	75
<b>4ada</b>	344	0,404479	419	236,534	75
<b>4aea</b>	364	0,404479	434	828,619	70
<b>4afa</b>	357	0,256547	517	0,255	160
<b>4baa</b>	358	0,355401	460	7,478	102
<b>4caa</b>	347	0,415866	417	274,152	70
<b>4cda</b>	336	0,371567	415	197,179	79
<b>4aga</b>	382	0,285518	457	913,693	75

## 4. Parte Experimental

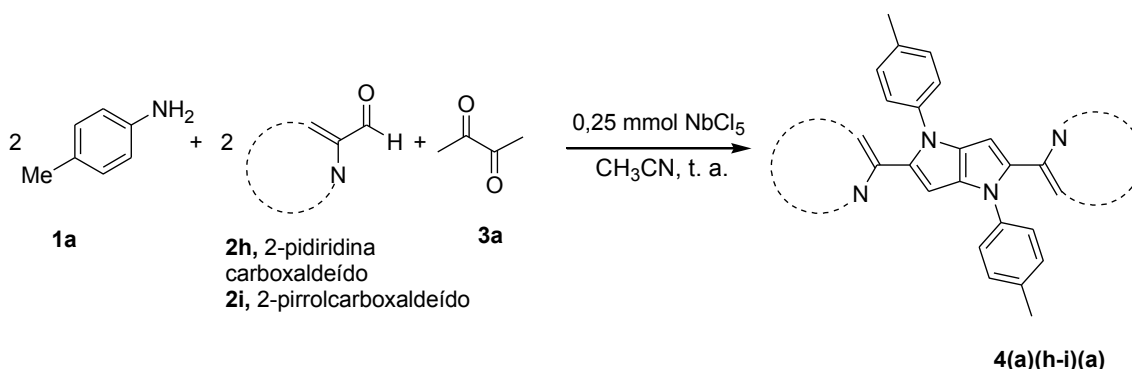
### 4.1. Procedimento geral para a síntese de derivados de tetra-aril-1,4-dihidropirrolo[3,2-b]pirroles através da reação pentacomponente promovida pelo NbCl<sub>5</sub>.



**Procedimento:** Para uma solução de NbCl<sub>5</sub> (0,250 mmol, 0,0675 g) dissolvido em 1,0 mL de acetonitrila anidra (CH<sub>3</sub>CN) foi adicionado uma solução contendo 2,0 mmols dos correspondentes derivados de anilina utilizados (**1a-c**), 2,0 mmol do respectivo derivado de aldeído (**2a-g**) e 1,0 mmol da dicetona vicinal correspondente (**3a-c**) dissolvidos em 5 mL de acetonitrila anidra (CH<sub>3</sub>CN). A reação foi realizada em frasco fechado, a temperatura ambiente e em constante agitação. Os tempos reacionais variaram de 20 a 120 minutos, dependendo dos derivados de anilina e aldeídos utilizados. Com a utilização das dicetonas **3b** e **3c** não foi possível a purificação dos produtos. O termino da reação foi verificado monitorando o consumo dos intermediários formados por cromatografia em camada delgada. A reação foi cessada pela adição de água destilada, e extraída com diclorometano (3 x 20 mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica lavada com soluções saturadas de NaHCO<sub>3</sub> (1 x 10 mL) e

NaCl (1 x 10 mL). A fase orgânica foi evaporada, e o produto (**4a-c,a-g,a-c**) foi isolado ou por coluna cromatográfica (sílica gel), utilizando como eluente hexano:diclorometano 1:1 ou por recristalização, utilizando o solvente acetato de etila.

**4.2. Procedimento geral para a síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b]pirroles através da reação pentacomponente promovida pelo NbCl<sub>5</sub> utilizando derivados de benzaldeído, que contém heteroátomos em sua estrutura.**



**Procedimento:** Para uma solução de NbCl<sub>5</sub> (0,250 mmol, 0,0675 g) dissolvido em 1,0 mL de acetonitrila anidra (CH<sub>3</sub>CN) foi adicionado uma solução contendo 2,0 mmols de *p*-toluidina (**1a**), 2,0 mmol do respectivo derivado de aldeído (**2h-i**) e 1,0 mmol de butanodiona (**3a**) dissolvidos em 5 mL de acetonitrila anidra (CH<sub>3</sub>CN). A reação foi realizada em frasco fechado, a temperatura ambiente e em constante agitação. Os tempos reacionais variaram de 20 a 120 minutos, dependendo dos derivados de anilina e aldeídos utilizados. O término da reação foi verificado monitorando o consumo dos intermediários formados por cromatografia em camada delgada. A reação foi cessada pela adição de água destilada, e extraída com diclorometano (3 x 20 mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica lavada com soluções saturadas de NaHCO<sub>3</sub> (1 x 10 mL) e NaCl (1 x 10 mL). A fase orgânica foi evaporada, e o produto (**4a,h-i,a**) foi isolado ou por coluna cromatográfica (sílica gel), utilizando como eluente

hexano:diclorometano 1:1 ou por recristalização, utilizando o solvente acetato de etila.

#### 4.3. Experimentos de UV-Vis e Fluorescência dos derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrolo[3,2-b]pirroles.

Em suas respectivas caracterizações de UV-vis e fluorescência, foi utilizado como solvente o diclorometano nas concentrações entre  $1,0 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> e  $3,0 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> para a primeira caracterização e  $1 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> para a fluorescência. Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos com um espectrômetro da Agilent Technologies (Cary 8454). Já os espectros de emissão foram obtidos através do espectrômetro SpectraMax M2, da Molecular Devices. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e utilizando uma cubeta de quartzo com 10mm de caminho óptico.

#### 4.4. Dados espectroscópicos dos compostos

Composto 4aba - **2,5-Diphenyl-1,4-di-p-tolyl-1,4-dihydro-pyrrolo[3,2-b]pyrrole**

<sup>1</sup>H - NMR (400 mHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ(ppm): 7,22(d, J = 4,5Hz, 10H); 7,16 (d, J = 3,3Hz, 9H); 6,38(s,2H); 237 (s,6H). <sup>13</sup>C - NMR (100 mHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ(ppm): 137,6(2C); 135,7(2C); 135,3(2C); 133,8(2C); 131,6(2C); 129,7(4CH); 128,2(4CH); 128,1(4CH); 126,0(2CH); 125,1(4CH); 94,5(2CH); 21,1(2CH<sub>3</sub>)

Composto 4aca - **2,5-Bis-(4-methoxy-phenyl)-1,4-di-p-tolyl-1,4-dihydro-pyrrolo[3,2-b]pyrrole**

<sup>1</sup>H - NMR (400 mHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ(ppm): 7,18-7,13(m, 12H); 6,77(d, J = 8,6Hz, 4H); 6,29(s, 2H); 3,78(s, 6H); 2,36(s, 6H). <sup>13</sup>C - NMR (100 mHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ(ppm): 158,1 (2C); 137,7(2C); 135,2(2C); 135,1(2C); 130,9(2C); 129,6(4CH);

129,5(4CH); 126,7(2C); 125,1(4CH); 113,6(4CH); 93,7(2CH); 55,2(2CH<sub>3</sub>); 21,0(2CH<sub>3</sub>)

ESI-HRMS:  $m/z$  calc para C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 498,23073; encontrada: 498,1479

Composto 4ada - **2,5-Bis-(4-fluoro-phenyl)-1,4-di-p-tolyl-1,4-dihydro-pyrrolo[3,2-b]pyrrole**

<sup>1</sup>H - NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ(ppm): 7,19-7,15(m, 8H); 6,94-6,90(m, 8H); 6,32(s, 2H); 2,37(s; 6H)

Composto 4baa - **1,4-Bis-(4-bromo-phenyl)-2,5-di-p-tolyl-1,4-dihydro-pyrrolo[3,2-b]pyrrole**

<sup>1</sup>H - NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ(ppm): 7,46(d, J= 8,8Hz, 4H); 7,14(d, J = 8,59Hz, 4H); 7,11-7,05(m, 8H); 6,34(s, 2H); 2,33(s, 6H). <sup>13</sup>C - NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ(ppm): 139,2(2C); 136,3(2C); 135,9(2C); 132,2(4CH); 131,0(2C); 130,4(2C); 129,1(4CH); 128,2 (4CH); 126,6(4CH); 118,9 (2C); 94,9 (2CH); 21,2(2CH<sub>3</sub>)

Composto 4caa - **1,4-Bis-(4-methoxy-phenyl)-2,5-di-p-tolyl-1,4-dihydro-pyrrolo[3,2-b]pyrrole**

<sup>1</sup>H - NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ(ppm): 7,10(d, J = 8,3Hz, 4H); 7,02(d, J = 8,3Hz, 4H); 6,88(d, J = 8,8Hz, 4H); 6,30(s, 2H); 3,82(s, 6H); 2,30(s, 6H). <sup>13</sup>C - NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ(ppm): 157,5 (2C); 135,9(2C); 135,7(2C); 133,4(2C); 131,5(2C); 131,0(2C); 128,9(4CH); 128,1(4CH); 126,6(4CH); 114,3(4CH); 93,5(2CH); 55,5(2CH<sub>3</sub>); 21,1(2CH<sub>3</sub>).



Composto 4cda - **2,5-Bis-(4-fluoro-phenyl)-1,4-bis-(4-methoxy-phenyl)-1,4-dihydro-pyrrolo[3,2-b]pyrrole**

$^1\text{H}$  - NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ (ppm): 7,20-7,15(m, 8H); 6,91-6,88(m, 8H); 6,29(s, 2H); 3,83(s, 6H).  $^{13}\text{C}$  - NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ (ppm): 161,5( $J_{\text{cf}} = 246,6\text{Hz}$ ) 157,7(2C); 133,0(2C); 131,4(2C); 129,9(2C); 129,7(4CH); 126,6(4CH); 115,2(4CH); 114,4(4CH); 93,6(2CH); 55,5(2 $\text{CH}_3$ ).

Composto 4aha - **2,5-Di-pyridin-2-yl-1,4-di-p-tolyl-1,4-dihydro-pyrrolo[3,2-b]pyrrole**

$^1\text{H}$  - NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ (ppm): 8,37(s, 2H) 7,18-7,16(m, 8H); 6,89-6,88(m, 6H); 6,29(s, 2H); 2,24(s, 6H).

## 5. Conclusão

Após analisados todos os resultados obtidos, concluímos que o pentacloreto de nióbio ( $\text{NbCl}_5$ ) é um ótimo catalisador para a reação de síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrolo[3,2-b]pirroles através de reações multicomponentes, com rendimentos entre 59 e 98% e tempos reacionais variando entre 20 a 120 minutos.

Notou-se também que a variação dos substituintes provocam mudanças nas características fotofísicas dos produtos formados, apresentando comportamentos diferentes na absorção e emissão de luz, sendo plausível sua utilização como corantes sensibilizadores em dispositivos eletrônicos orgânicos com valores de absorção na faixa de 344 a 382nm e de emissão entre 415 a 517nm.

## 6. Referências bibliográficas

**Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel)** – disponível em [www.aneel.gov.br](http://www.aneel.gov.br). Acesso em 05 dez. 2016

ANDRADE, C. K. Z. **Curr. Org. Synth.** 2004

ANDRADE, C. K. Z.; Rocha, R. O. **Mini-Rev. Org. Chem.** 2006, 3, 271.

BATALHA, P. N. Recentes avanços em reações multicomponentes: uma perspectiva entre os anos de 2008 e 2011. **Revista Virtual de Química** 2012, 4, 13.

BIGINELLI, P. The urea-aldehyde derivatives of acetoacetic esters. *Gazzetta Chimica Italiana* 1893, 23, 360.

BROWN, D. In “The Chemistry of Niobium and Tantalum”, **Comprehensive Inorganic Chemistry**, vol. 3, p. 553, 1973.

CARDIN, D. J. In “Niobium”, **Dictionary of Organometallic Compounds**, 2nd Ed., vol. 3, Chapman and Hall, 1995.

CRABTREE, G.; LEWIS, N. **Phys. Today** 2007, 60, 37.

DA SILVA, C. L. T. , “**Síntese e Caracterização de Óxido de Nióbio Ancorado Sobre Alumina e Avaliação de suas Propriedades como Suporte de Catalisadores de HDT**”, Tese de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 1997 (orientador: Prof. Dr. Arnaldo C. Faro Jr.).

ECKERT, J.; STARCK, H. C. In “Niobium and Niobium Compounds”, **Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 5th Ed., vol A17, p. 251, 1996.

FAIRBROTHER, F. The Chemistry of Niobium and Tantalum, **Elsevier Publishing Company**: Amsterdam, London, New York, 1967.

GREENWOOD, N. N. **Catal. Today** 2003, 78, 5.

GRÄTZEL, M. **Nature** 2011, 14, 338;

GRÄTZEL, M. J. Photochem. Photobiol. C: **Photochem. Rev.** 2003, 4,145.

HANTZSCH, A. Synthesis of pyridine derivatives from acetoacetic ester and aldehydeammoniak. **Justus Liebigs Annalen der Chemie** 1882, 215, 1.

HATCHETT, C. **Phil. Trans.** 1802, 49.

HIRAO, T. **Chem. Rev.** 1997, 97, 2707-2724.

HORVÁTH, I. T.; Anastas, P. T.; Innovations and Green Chemistry. **Chemical Reviews** 2007, 107, 2169.

HUBERT-PFALZGRAF, L. G. In "Niobium and Tantalum: Inorganic and Coordination Chemistry", **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, vol. 3 p. 2444, 1996.

JANIGA, A.; GLODKOWSKA-MROWKA, E.; STOKLOSA, T.; GRYCO, D. T. **Asian J. Org. Chem.** 2013, 2, 411.

JANIGA, A.; GLODKOWSKA-MROWKA, E.; STOKLOSA, T.; GRYKO, DANIEL T.; Synthesis and Optical Properties of Tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo-[3,2-b]pyrroles. **Asian J. Org. Chem**, 2013.

JANUZZI, G. M.; VARELLA, K. O. M.; GOMES, R. D. M.; Sistemas Fotovoltaicos Conectados à Rede Elétrica no Brasil: Panorama da Atual Legislação. 2009. **International Energy Initiative para a América Latina (IEI-LA)**;

JUNIOR, R.F.P. Nióbio. In: BRASIL. Departamento Nacional De Produção Mineral. **Economia Mineral do Brasil**. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/niobio-sumario-mineral-2014>.

Acesso em 10 dez. 2016

LACERDA JR., V.; DOS SANTOS, D. A.; SILVA-FILHO, L. C.; GRECO, S. J.; DOS SANTOS, R. B. **Aldrichim. Acta** 2012, 45, 19

MANNICH, C.; KRÖSCHE, W. Ueber ein Kondensations produkt aus Formaldehyd, Ammoniak und Antipyrin. **Archiv der Pharmazie** 1912, 250, 647

MASSON, G “**2015 Snapshot of Global Photovoltaic Markets – Survey report of selected IEA countries between 1992 and 2015**” – disponível em <http://www.ieapvps.org/> Acesso em 05 dez 2016

NAZEERUDDIN, M. K.; RODICIO, A.; KAY, I; HUMPHRY-BAKER, R.; MULLER E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRÄTZEL, M. J. **Am. Chem. Soc.** 1993, 115, 6382

NOGUEIRA, A. F.; LONGO, C.; DE PAOLI, M. **Coord. Chem. Rev.** 2004, 248, 1455.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. **Chem. Rev.** 1999, 99, 3603-3624.

O’reagan, B.; Grätzel, M. **Nature** 1991, 353, 737.

PAYTON, P. H. in **Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology** Vol. 15 (Wiley-Interscience, New York, 3rd ed., 1981) pp 820-840; em especial, pg 827.

ROCHA, D. R.; FERREIRA, V. F.; SANTOS, W. C. Aspectos da síntese orgânica no desenvolvimento de métodos e de moléculas biologicamente ativas. **Revista Processos Químicos** 2008, 2, 9.

ROSE, H. **Pogg. Ann.** 1844, 63, 317.

SAUAIA, R. **Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica (ABSOLAR)**. Disponível em: <http://www.absolar.org.br/noticia/noticias-externas/solar-criara-ao-menos-60-mil-empregos-no-brasil.html>. Acesso em 08 set. 2016.

SCHLEWTIZ, J. H. In "Niobium and Niobium Compounds", **Encyclopedia of Chemical Technology**, vol. 17, p. 43, 1996

SILVA-FILHO, L. C.; CONSTANTINO, M. G.; CUNHA NETO, A.; HELENO, V. C. G.; DA SILVA, G. V. J.; LOPES, J. L. C. **Spectrochimica Acta Part A** 2004, 61, 171.

SILVA-FILHO, L. C.; CONSTANTINO, M. G.; LACERDA JR.; V., DA SILVA, G. V. J. **Lett. Org. Chem.** 2004, 1, 360

SUN, W. C.; GEE, K. R.; KLAUBERT, D. H.; HAUGLAND, R. P., Synthesis of Fluorinated Fluoresceins. **J. Org. Chem.** 1997, 62, 6469.

TAKANA, S.; KUMAGAI, T.; MUKAI, T.; KOBAYASHI, T., 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 60, 1981, (1987).

TANABE, K.; OKAZAKI, S. **Appl. Catal. A: Gen.** 1995, 133, 191-218

WANG, R.; LI, B.; HUANG, T.; SHI, L.; LU, X. **Tetrahedron Lett.** 2007, 48, 2071

WIGLEY, D. E. In "Niobium and Tantalum: Organometallic Chemistry",  
**Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, vol. 3, p. 2462, 1996.