



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
JÚLIO DE MESQUITA FILHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS - POSMAT

GIOVANNY CARVALHO DOS SANTOS

**ESTUDOS SOBRE A SÍNTESE DE DERIVADOS QUINOLÍNICOS PROMOVIDA
PELO PENTACLORETO DE NÍÓBIO PARA UTILIZAÇÃO COMO CORANTES
SENSIBILIZADORES EM DISPOSITIVOS FOTOELETROQUÍMICOS DE
GRATZEL**

Bauru
2015

GIOVANNY CARVALHO DOS SANTOS

**ESTUDOS SOBRE A SÍNTESE DE DERIVADOS QUINOLÍNICOS PROMOVIDA
PELO PENTACLORETO DE NIÓBIO PARA UTILIZAÇÃO COMO CORANTES
SENSIBILIZADORES EM DISPOSITIVOS FOTOELETROQUÍMICOS DE
GRATZEL**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

Bauru

2015

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de GIOVANNY CARVALHO DOS SANTOS, 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 14:00 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. VALDECIR FARIAS XIMENES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. MARCO ANTONIO BARBOSA FERREIRA do(a) Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de GIOVANNY CARVALHO DOS SANTOS, intitulado "Estudos sobre a síntese de derivados quinolínicos promovida pelo pentacloreto de nióbio para utilização como corantes sensibilizadores em dispositivos fotoeletroquímicos de grätzel.". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora


Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO


Prof. Dr. VALDECIR FARIAS XIMENES


Prof. Dr. MARCO ANTONIO BARBOSA FERREIRA

Santos, Giovanni Carvalho dos.

Estudos sobre a síntese de derivados quinolínicos promovida pelo pentacloroeto de nióbio para utilização como corantes sensibilizadores em dispositivos fotoeletroquímicos de Gratzel / Giovanni Carvalho dos Santos - Bauru: [s.n], 2015. 178 f.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015

1. Pentacloroeto de Nióbio. 2. Reações Multicomponentes. 3. Derivados Quinolínicos. 4. Corantes sensibilizadores I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que sempre me acompanha e guia meus passos nas escolhas, nas dificuldades e em todos os momentos de minha vida fortalecendo minha fé para que eu possa passar pelas diversas etapas. À santo Expedito a quem sou devoto e creio que intercede junto a Deus para ajudar nas minhas conquistas.

Ao meu pai Wilson (Geléia) e minha mãe Laura, minha prima Angela (Na) e toda a família pelo amor, carinho, por me compreender, estar sempre comigo e dar o indispensável apoio necessário todos os dias da minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho pelas conversas, idéias, sugestões, bom humor e pela paciência nos ensinamentos passados.

Aos meus amados amigos e irmãos Marquinhos e Vanessa que me acolheram para dividir a moradia, dar risadas e permitir um maravilhoso convívio, me fazendo rir em momentos difíceis, dando apoio e aconselhando nas diversas escolhas e situações vividas.

Aos amigos do laboratório, Aloisio (Vagal), Paula (Boshiro), Willian (Monstro), Brunão, Lucas, Mayara (Santos), Fran, Karla (Chata), Paula (Peladinha), Renan (Mexirico), pela companhia, pelos maravilhosos momentos que passamos juntos, pela ajuda, pelos churrascos e pela amizade.

Aos meus insubstituíveis amigos-irmãos Adriano (Gordinho) e Ricardo (Garzim) e os outros grandes amigos mais que especiais, Adriana (Coisinha), Mayara (Anã), Bruno (Bocão), Ton (Loko), Marcio Pacheli (Carinha), Milena (Mi), Valquíria (Valzona), Angela (Mãe preta), que sempre me apoiam, consolam, aconselham e estão comigo nos melhores e piores momentos, fazendo com que cada dia junto a eles seja inesquecível.

Aquelas pessoas especiais que apesar da distância sempre estão presentes no meu coração, meu eterno amigo de infância Anderson (Carrapicho) e a Barbara Arantes (Bar) pelas longas conversas e carinho não importa a hora, sempre com seu sorriso e bom humor contagiante. E também aqueles que conheci durante a graduação com quem sempre ainda mantenho contato e hoje continuam sendo grandes amigos, Renan (Peder), Leticia (Privilégio), Jéssica (Macaca) e Sarah (Bailarina).

Ao professor Manoel pelos conselhos, pela amizade e pela prazerosa convivência no laboratório e ao professor Valdecir pelos ensinamentos na caracterização ótica dos compostos e colaboração com o laboratório.

E todas aquelas pessoas que passaram pela minha vida e que de certo modo contribuíram para minhas conquistas e minha formação como pessoa.

Agradeço também a FAPESP pela bolsa concedida e incentivo á pesquisa.

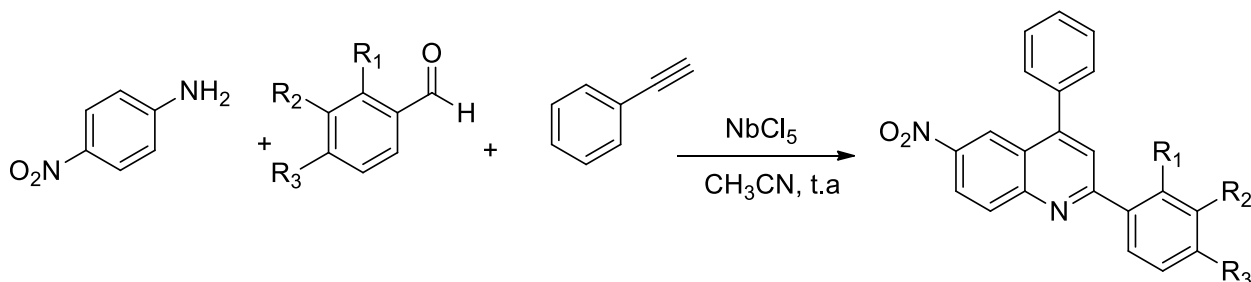
Agradeço a FAPESP, CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro e a CBMM pelo NbCl₅.

“Tudo posso naquele que me fortalece.”

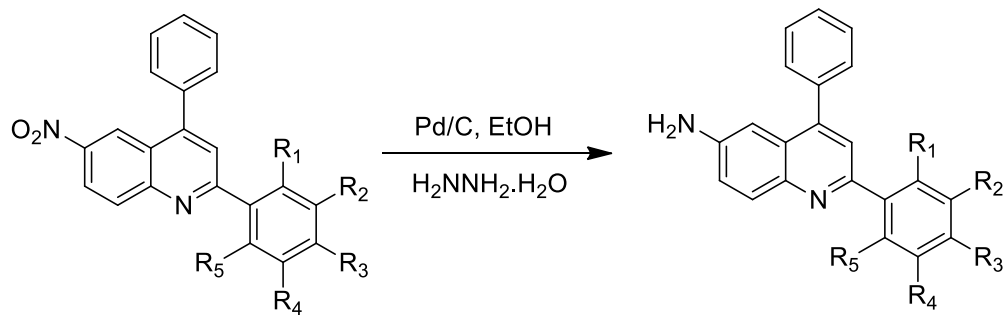
(Filipenses, 4:13)

RESUMO

O desenvolvimento de novas estratégias sintéticas para uma eficiente produção de compostos orgânicos é de grande importância. Dentre estes compostos, os derivados quinolínicos apresentam uma variedade de aplicações em diversas áreas e estão presentes em diversos produtos naturais e drogas. Assim, neste trabalho estudamos a síntese desses derivados utilizando o pentacloroeto de nióbio como promotor em reações multicomponentes realizadas entre *p*-nitroanilina, fenilacetileno e derivados de benzaldeído, a temperatura ambiente, onde obtiveram-se bons rendimentos (54–98%) em um bom tempo reacional. Analisamos também a eficácia do pentacloroeto de nióbio comparado a outros catalisadores, que demonstrou então que este é um bom promotor nesta reação.



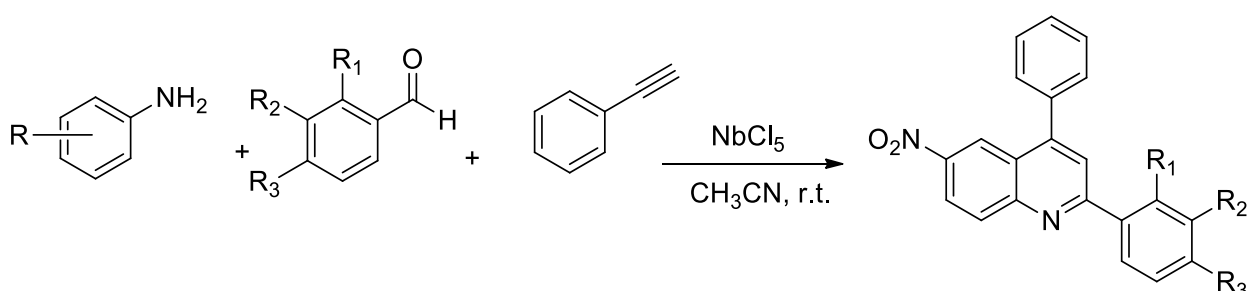
Foi realizada em seguida a redução do grupo nitro presente nos derivados quinolínicos sintetizados. Todos os compostos sintetizados foram submetidos a análises de caracterização estrutural, fotoquímica e fotofísica e os derivados aminoquinolínicos apresentaram maior potencial para aplicação como corantes sensibilizadores de dispositivos fotoeletroquímicos de Grätzel e para utilização em outros dispositivos eletrônicos orgânicos.



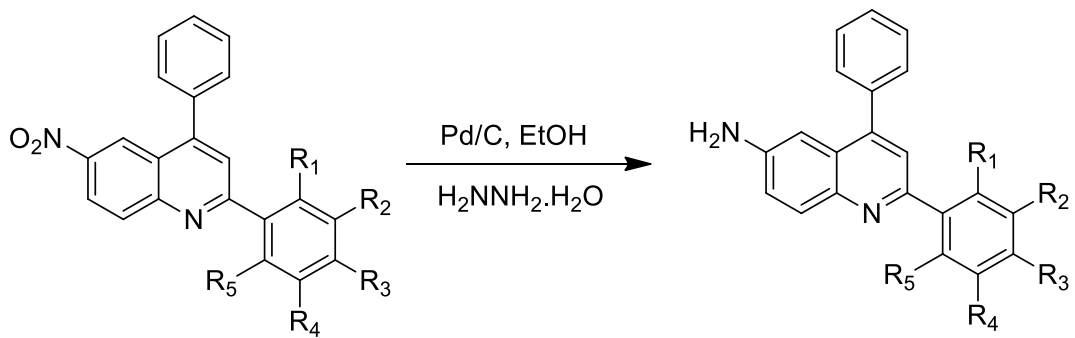
Palavras-chave: Pentacloroeto de níobio; Reações multicomponentes; Derivados quinolínicos; Corantes sensibilizadores.

ABSTRACT

The development of new synthetic strategies for an efficient production of organic compounds is very important. Among these compounds, quinolines show a variety of applications in various areas and are present in many natural products and drugs. Thus, in this work we have studied the synthesis of such derivatives by using niobium pentachloride as promoter in multicomponent reactions carried out between *p*-nitroaniline, phenylacetylene and benzaldehyde derivatives, at room temperature, which were obtained good yields (54-98%) in a good reaction time. We also analyze the effectiveness of niobium pentachloride compared to other catalysts, which showed that the NbCl₅ is a good promoter in this reaction.



We then carried the reduction of the nitro group present in the synthesized quinolines. All the synthesized compounds were submitted to analysis of structural, photochemistry and photophysics characterization, aminoquinolines derivatives showed the highest potential for application as sensitizing dyes in photoelectrochemical devices of Grätzel and for use in other organic electronic devices.



Keywords: Niobium pentachloride; Multicomponent reactions; Quinoline derivatives; dyes sensitizers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura dimérica de NbCl ₅	8
Figura 2: Reação do tricloreto de alumínio com amônia.....	13
Figura 3: Estrutura básica das quinolinas	15
Figura 4: Montelucaste de sódio.....	16
Figura 5: Clioquinol.	17
Figura 6: Brequinar sódico.	17
Figura 7: Produtos naturais que apresentam o núcleo quinolínico em sua constituição: papaverina (A), criptolepina (B) e camptotecina (C) luotonina F (D) e cloroquina (E).	19
Figura 8: a) Síntese de Skraup; b) Síntese de Doebner-von-Miller; c) Síntese de Combes; d) Síntese de Friedländer e) Síntese de Conrad-Limpach.....	20
Figura 9: Representação esquemática de uma RMC	25
Figura 10: Transições eletrônicas possíveis em compostos orgânicos.....	31
Figura 11: Representação dos estados eletrônicos	34
Figura 12: Diagrama de Jablonski.	36
Figura 13: Célula sensibilizada por corante	49
Figura 14: Exemplo de composto organometálico	52
Figura 15: Exemplos de corantes orgânicos	53
Figura 16: Esquema estrutural de um corante eficiente	54
Figura 17: Exemplo de molécula com estrutura desejável para aplicação como corantes em DSSC.....	55
Figura 18: Mecanismo para RMC de formação dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina catalisado pelo NbCl ₅	62
Figura 19: Derivados de benzaldeídos usados nas reações multicomponentes.....	64
Figura 20: Espectro de RMN de H ¹ do composto 4g (2-(4-fluorofenil)-6-nitro-4-fenilquinolina) em CDCl ₃	69
Figura 21: Espectro de RMN de C ¹³ do composto 4g (2-(4-fluorofenil)-6-nitro-4-fenilquinolina) em CDCl ₃	71
Figura 22: Espectro de FTIR do composto 4g	73
Figura 23: Espectro de RMN de H ¹ do composto 5c (2-(2-bromofenil)-6-amino-4-fenilquinolina) em CDCl ₃	76

Figura 24: Espectro de RMN de C^{13} do composto 4c (2-(2-bromofenil)-6-amino-4-fenilquinolina) em $CDCl_3$	78
Figura 25 - Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda da 6-nitro-2,4-difenilquinolina em etanol.....	81
Figura 26: Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina em etanol.....	82
Figura 27: Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda da 6-nitro-2,4-difenilquinolina em clorofórmio.....	85
Figura 28: Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina em clorofórmio.	86
Figura 29: Gráfico de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda da 6-nitro-2,4-difenilquinolina em etanol.....	90
Figura 30: Gráfico de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina em etanol.....	91
Figura 31: Gráfico de absorvância em função do comprimento de onda da quinolina em vários solventes.....	92
Figura 32: Gráfico de absorvância em função do comprimento de onda da 6-nitro-2,4-difenilquinolina em vários solventes.....	94
Figura 33: Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda da 6-amino-2,4-difenilquinolina em etanol.....	99
Figura 34: Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda dos derivados de 6-amino-2,4-difenilquinolina em etanol.....	100
Figura 35: Gráfico de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda da 6-amino-2,4-difenilquinolina em etanol.....	104
Figura 36: Gráfico de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda dos derivados de 6-amino-2,4-difenilquinolina em etanol.....	105
Figura 37: Soluções 5×10^{-5} dos derivados aminoquinolinicos 5a-v irradiadas por radiação UV.....	108

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reação de preparo de NbCl ₅	7
Esquema 2: Reação de Diels-Alder	9
Esquema 3: Reação de acilação de Friedel-Crafts.....	9
Esquema 4: Reação de condensação de Knoevenagel.....	9
Esquema 5: Reação multicomponente de Povarov na síntese de derivados furano e pirano-quinolínicos.	10
Esquema 6: Reação multicomponente para síntese de di-hidrocumarinas.....	10
Esquema 7: Mecanismo da síntese de Skraup.....	21
Esquema 8: Reação de Povarov	24
Esquema 9: Síntese da alanina de Strecker.	26
Esquema 10: RMC para síntese de compostos β-amino carbonil	27
Esquema 11: RMC para a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolinas na presença de NbCl ₅	28
Esquema 12: RMC para a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolinas na presença de NbCl ₅	59
Esquema 13: Formação da base de Schiff entre <i>p</i> -nitroanilina e derivados de benzaldeído....	61
Esquema 14: Reação multicomponente catalisada por NbCl ₅	62
Esquema 15: Redução do(s) grupo(s) nitro dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina	74
Esquema 16: RMC para a síntese dos derivados quinolínicos com a utilização de NbCl ₅ como catalisador.....	112
Esquema 17: Redução do(s) grupo(s) nitro dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina. ...	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reações do nióbio metálico.....	2
Tabela 2: Principais compradores de nióbio brasileiro.	4
Tabela 3: Características e exemplos de ácidos duros e moles.	14
Tabela 4: Transições eletrônicas em várias classes de compostos orgânicos.....	32
Tabela 5: Tipo de transições nas moléculas e seus valores de absorvidade molar.	33
Tabela 6: Reação Multicomponente entre <i>p</i> -nitroanilina, benzaldeído e fenilacetileno catalisada por NbCl ₅	60
Tabela 7: Resultados obtidos pela reação multicomponente catalisada por NbCl ₅	65
Tabela 8: Comparação entre os dados descritos na literatura e os produtos obtidos na síntese de derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolinas entre a <i>p</i> -nitroanilina, o benzaldeído e o fenilacetileno.	68
Tabela 9: Dados espectrais de RMN de ¹ H do composto 4g (CDCl ₃).	70
Tabela 10: Dados espectrais de RMN de ¹³ C do composto 4g (CDCl ₃).	72
Tabela 11: Redução do grupo nitro dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina.	75
Tabela 12: Dados espectrais de RMN de ¹ H do composto 5c (CDCl ₃).....	77
Tabela 13: Dados espectrais de RMN de ¹³ C do composto 5c (CDCl ₃)	79
Tabela 14: Comprimento de onda máximo de absorção (λ_{max}) para os derivados quinolínicos em etanol.	82
Tabela 15: Comprimento de onda máximo de absorção (λ_{max}) para os derivados quinolínicos em clorofórmio.	87
Tabela 16: Comprimentos de onda máximos da quinolína em função dos solventes em ordem crescente de constante dielétrica.....	93
Tabela 17: Comprimentos de onda máximos da 6-nitro-2,4-difenilquinolína em função dos solventes em ordem crescente de constante dielétrica.....	95
Tabela 18: Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência da 6-nitro-2,4-difenilquinolina	96
Tabela 19: Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-vis e emissão de fluorescência dos derivados de 6-nitro-difenilquinolina.	97
Tabela 20: Comprimento de onda máximo de absorção (λ_{max}) para os derivados aminoquinolínicos em etanol.....	101

Tabela 21: Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência da 6-amino-2,4-difenilquinolina.....	105
Tabela 22: Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência dos derivados de 6-amino-difenilquinolina.....	106

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ϵ - Absortividade molar (coeficiente de extinção molar)

δ - Deslocamento químico em relação ao tetrametilsilano (em ppm)

η - Índice de refração

$\Delta\lambda_{st}$ - Deslocamento de Stokes

CBMM - Companhia Brasileira de Mineralogia e Mineração

CCD - Cromatografia de camada delgada

d - Duplete

dd - Duplo duplete

ddd - Duplo duplete de duplete

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

DSSC - Dye-sensitized solar cells - Células solares sensibilizadas por corantes

FC - Franck-Condon

FTIV - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

h ν - Fótons de luz

HOMO - Highest occupied molecular orbital - Orbital molecular ocupado de maior energia

IC - Internal conversion - Conversão interna

ISC - Intersystem crossing - Cruzamento intersistemas

IV - Infravermelho

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada.

J - Constante de acoplamento

LHC - Large Hadron Collider

LUMO - Lowest unoccupied molecular orbital - Orbital molecular desocupado de menor energia

m - Multiplete

MO - Irradiação micro-ondas

EM - Espectrometria de massas.

OLED - Organic light-emitting diodes - Diodos orgânicos de emissão de luz

P.F - Ponto de fusão

ppm - Partes por milhão

RMC - Reação multicomponente

RMN ¹³C - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13

RMN ¹H - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton

RMN - Ressonância magnética nuclear.

RV - Relaxação vibracional

S₀ - Singlete fundamental

S₁ - Singlete primeiro

S₂ - Singlete segundo

t - Tripleto

t. a. - Temperatura ambiente

UV-vis - Ultravioleta-visível

λ_{abs} - Comprimento de onda de absorção

λ_{em} - Comprimento de onda de emissão

Φ_f - Rendimento quântico de fluorescência

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 O NIÓBIO.....	2
1.1.1 Aplicações do nióbio.....	5
1.1.2 Pentacloro de nióbio.....	7
1.2 ÁCIDOS DE LEWIS.....	12
1.3 QUINOLINAS.....	15
1.4 REAÇÕES MULTICOMPONENTES (RMCS).....	25
1.4.1 Reações multicomponentes de quinolinas.....	28
1.5 PROCESSOS FOTOFÍSICOS.....	30
1.5.1 Espectro de absorção.....	31
1.5.2 Estado eletrônico de singlete e triplete.....	34
1.5.3 Diagrama de Jablonski e princípio de Franck-Condon.....	35
1.5.4 Deslocamento de Stokes.....	38
1.5.5 Compostos solvatocrômicos: Efeito hipsocrômico e batocrômico.....	39
1.5.6 Efeitos dos solventes no espectro de absorção.....	40
1.5.7 Efeito do solvente no espectro de emissão.....	42
1.5.8 Rendimento quântico de fluorescência.....	44
1.6 CÉLULAS SOLARES.....	46
1.6.1 As células solares sensibilizadas por corante.....	48
1.6.2 Funcionamento das células solares sensibilizadas por corante.....	49
1.6.3 Corantes organometálicos.....	51
2. OBJETIVOS.....	56
3. ATIVIDADES REALIZADAS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	58
3.1. SÍNTESE DE DERIVADOS 2,4-DIFENILQUINOLÍNICOS.....	59
3.2 REAÇÕES DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO PARA PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE 6-AMINO-2,4-DIFENILQUINOLINAS.....	74
3.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS SINTETIZADOS.....	80
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	109

4.1. PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES MULTICOMPONENTES PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE 6-NITRO-2,4-DIFENILQUINOLINAS, UTILIZANDO NBCL ₅ COMO CATALISADOR	112
4.2. PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO PARA PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE 6-AMINO-2,4-DIFENILQUINOLINAS.	120
5. CONCLUSÕES	125
6. REFERÊNCIAS	128
APÊNDICE	147

1. INTRODUÇÃO

1.1 O nióbio

No século XIX o britânico Charles Hatchett realizou a descoberta do nióbio (Nb) (HATCHETT, 1802), um metal de transição do grupo 5 (vanádio, nióbio, tântalo e dúbnio) de baixa concentração na crosta terrestre, com ponto de fusão de 2468°C, ponto de ebulição de 4744°C e densidade de 8,57g/cm³. Apresenta grau de dureza 6 na escala de Mohs e tem número atômico 41 (JUNIOR, 2009; LEE, 1999). Quando atestou-se pela primeira vez sua existência ele recebeu o nome de Colúmbio, mas após mais de cem anos de controvérsias sobre sua nomenclatura a IUPAC oficialmente deu nome ao metal de nióbio em 1949 (GREENWOOD, 2003). Em sua forma pura ele é moderadamente dúctil e mole. Assim como os metais de transição também exibe uma cor prateada.

O nióbio apresenta estados de oxidação de -I à +V (LEE, 1999). Esse metal reage com haletos, oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio, entre outros. Através da Tabela 1 podem-se conhecer alguns resultados destas reações (LEE, 1999).

Tabela 1: Reações do nióbio metálico.

Reagente	Produto
Halogênios	NbX ₅
Oxigênio em altas temperaturas	Nb ₂ O ₅
Nitrogênio	Nitretos intersticiais
Carbono	Carbetos intersticiais
H₂ (com aquecimento)	Hidretos não estequiométricos

O nióbio é considerado um metal raro, onde na crosta terrestre apresenta uma proporção de 20 ppm. Com esta quantidade ele divide com o lítio o posto de 20º elemento em ordem decrescente de abundância (WILEY, 2004). Na natureza o nióbio quando encontrado nas maiorias da rochas está associado com o tântalo pois eles possuem uma alta afinidade geoquímica. Dentre as principais fontes de nióbio no Brasil e no mundo destacam-se a columbita-tantalita $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta}_2)\text{O}_6$ e o pirocloro $(\text{Na}_3,\text{Ca})_2(\text{Nb,Ti})(\text{O,F})_7$, com teor máximo de 76% e 71% de Nb_2O_5 , respectivamente (JUNIOR, 2009).

Sobre as reservas de nióbio no mundo, o Brasil e o Canadá possuem as três maiores, sendo que o Brasil é o maior produtor de nióbio, posto este conquistado por conter algo próximo de 94% da quantidade total mundial conhecida, enquanto que o Canadá apresenta em torno de 6%, uma quantidade mínima é encontrada e produzida em outros países. As reservas medidas de nióbio estão concentradas em sua maioria no estado de Minas Gerais, na cidade de Araxá e totalizam 400.700.000 de toneladas na forma de pirocloro, com teores que variam em média de 0,23% a 1,85% de Nb_2O_5 (DNPM, 2013).

Aproximadamente 93% da produção de Nióbio brasileiro foi exportada em 2012, os principais compradores podem ser vistos na Tabela 2 (DNPM, 2013).

Tabela 2: Principais compradores de nióbio brasileiro.

	Liga ferro-nióbio	Óxido de nióbio
Holanda	30 %	----
China	22 %	----
Cingapura	16 %	----
Estados Unidos	14 %	58 %
União europeia	-----	26 %
Japão	9%	16 %

O produto mais exportado pelo país é o Ferro-Nióbio e contabilizou em 2011 um total de 70.000 toneladas, o que propiciou uma receita de US\$ 1,8 bilhões segundo dados da ALICEWEB (BRASIL, 2012).

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) que fica em Araxá é uma das duas únicas empresas brasileiras que fazem a extração, beneficiamento e elaboração do produto final do nióbio. Esta empresa tem previsão de crescimento de 60 % nas vendas de nióbio até 2015 (IBRAM, 2012), visto que muitos países mais desenvolvidos tecnologicamente dedicam esforços para aumentar o uso significativo deste metal nas ligas com aço, com objetivo de aumentar a qualidade, durabilidade, resistência e diminuir o peso do material sem que altere suas outras propriedades desejáveis, todas estas características tornam o nióbio ideal para aplicações siderúrgicas, metalúrgicas e químicas (SCHLEWTIZ, 1996).

As adições de nióbio em ligas são baixas, normalmente na faixa de 0,04% do total de uma peça. Quando comparado ao vanádio e o tântalo que também são usados em ligas, ele possui a vantagem de ser mais resistente (JUNIOR, 2009). Além desta aplicação em ligas o nióbio é empregado em outras áreas que serão abordadas no próximo tópico.

1.1.1 Aplicações do nióbio

Em geral por suas apreciáveis características o nióbio vem substituindo metais como vanádio, níquel, cobre e titânio em vários setores industriais como aeronáutica, aeroespacial, nuclear, etc (JUNIOR, 2009; LEE, 1999).

Pesquisadores brasileiros do departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo (USP) através do desenvolvimento de diagramas de fases mostraram que boro, cromo e nióbio são elementos que podem ser combinados para que assim sejam melhoradas as propriedades de materiais para a obtenção de superligas. O cromo confere resistência à oxidação de peças metálicas ao criar uma camada protetora sobre a superfície, o boro auxilia na regeneração da camada protetora no metal e o nióbio é interessante para essas aplicações industriais por possuir um elevado ponto de fusão (IBRAM, 2012; DNPM, 2013).

Algumas propriedades do nióbio como sua supercondutividade em temperaturas próximas ao zero absoluto fizeram com que ele fosse escolhido para uso no acelerador de partículas LHC (Large Hadron Collider) na construção de magnetos de ligas nióbio-titânio. Na indústria automobilística e aeroespacial é grande o uso para garantir resistência a altas temperaturas e a corrosão, como consequência tem-se o aumento da durabilidade das peças (JUNIOR, 2009).

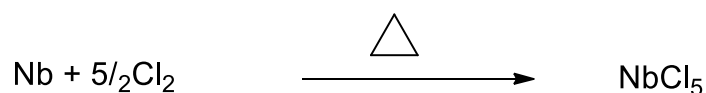
O óxido de nióbio de alta pureza (99,9%) tem uso na produção de cerâmicas finas como lentes óticas, condensadores e capacitores cerâmicos. Esse composto quando altamente puro também é usado na produção de monocristais de niobato de lítio (LiNbO_3) em filtros especiais de receptores de TV (JUNIOR, 2009).

Não é conhecida nenhuma aplicação ou função biológica para o nióbio, apesar disso o corpo humano apresenta quantidades mensuráveis desse metal, por volta de 1,5 mg (GREENWOOD, 2003).

1.1.2 Pentacloro de nióbio

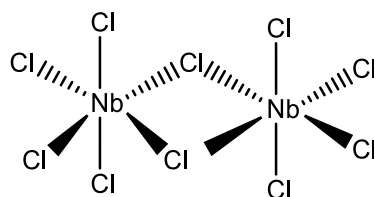
Nos últimos anos pode-se observar que diversos grupos de pesquisa tem investido em trabalhos de síntese orgânica envolvendo o nióbio, isso pôde ser observado principalmente no ano de 2012 quando várias publicações puderam ser encontradas sobre compostos contendo esse metal (FULTON, 2013). O composto mais visado pela comunidade científica nesse período foi o pentacloro de nióbio que é sólido a temperatura ambiente, tem cor amarelo-limão e é facilmente hidrolisável quando em contato com o ar gerando HCl e NbOCl₃ ou ácido nióbico (Nb₂O₅.nH₂O). O preparo do NbCl₅ se dá através do aquecimento do metal (300 – 350 °C) na presença de gás cloro (Esquema 1) (FAIRBROTHER, 1967; ANDRADE, 2004).

Esquema 1: Reação de preparo de NbCl₅



Em solventes orgânicos polares observa-se a boa solubilidade do NbCl₅ que no estado sólido existe como unidades diméricas em que cada metal é rodeado por átomos de cloro formando um octaedro distorcido (Figura 1) (FAIRBROTHER, 1967; ANDRADE, 2004).

Figura 1: Estrutura dimérica de NbCl₅

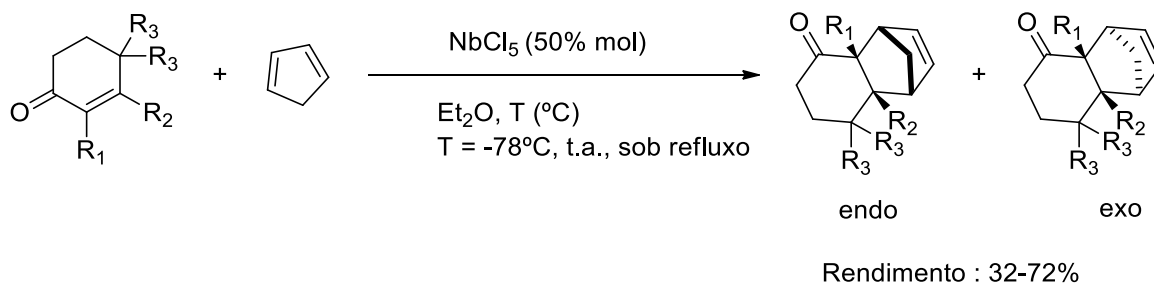


Esse amplo uso do pentacloroeto de nióbio na síntese orgânica se deve ao fato desse composto ser fortemente eletrofílico, portanto pode atuar como ácido de Lewis e mediar diversos tipos de reações. Um primeiro relato mostra que o primeiro uso do NbCl₅ em reações orgânicas data de 1937 em uma alquilação de Friedel-Craft (GROSSE, IPATIEFF, 1937).

É notável que por sua atuação como ácido de Lewis existam inúmeras aplicações do pentacloroeto de nióbio como catalisador ou promotor na síntese orgânica em reações de grande importância. Algumas dessas aplicações resumidamente são mostradas a seguir.

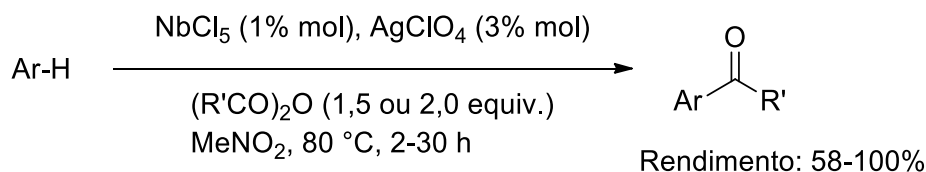
Premiada com o Nobel da Química em 1950, a cicloadição de Diels-Alder é uma das ferramentas mais utilizadas na síntese orgânica, o NbCl₅ pode atuar neste tipo de síntese. A reação entre cicloenonas e o ciclopentadieno foi feita usando 50% em mol de pentacloroeto de nióbio em três condições de temperatura, resultando em bons rendimentos, menores tempos reacionais e uma alta estereoseletividade quando realizada em baixa temperatura (Esquema 2) (SILVA-FILHO et al., 2005; ANDRADE, 2006).

Esquema 2: Reação de Diels-Alder



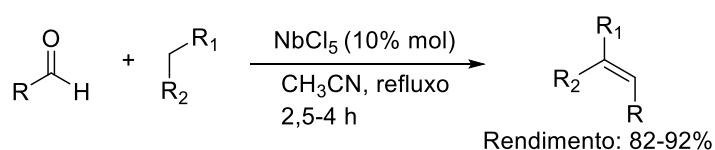
O NbCl_5 também é um eficiente catalisador na reação de acilação de Friedel-Crafts e pode ser combinado com aditivos como AgClO_4 que aumentam a ação catalítica do nióbio (Esquema 3) (LACERDA et al., 2012).

Esquema 3: Reação de acilação de Friedel-Crafts



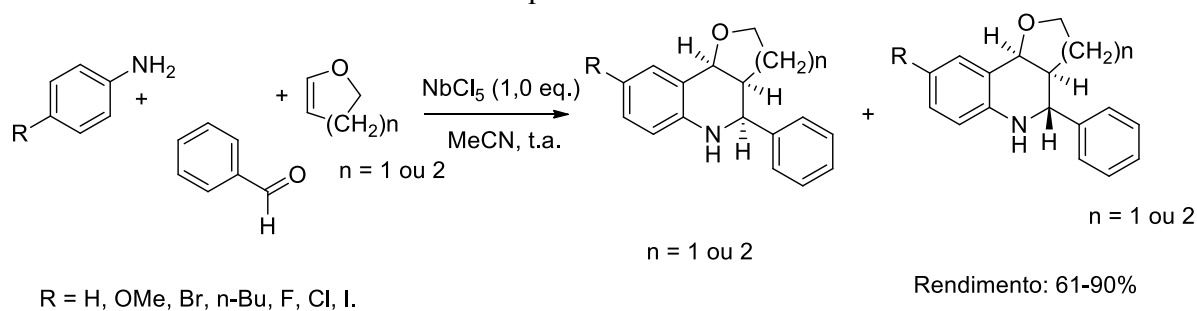
Com quantidades catalíticas de NbCl_5 (10% mol) uma eficiente condensação de Knoevenagel entre aldeídos e compostos com metileno ativo sobre condições reacionais brandas foi reportada com excelentes rendimentos e uma alta estereoseletividade, obtendo-se apenas o estereoisômero *E* como produto reacional (Esquema 4) (ANDRADE, 2006).

Esquema 4: Reação de condensação de Knoevenagel

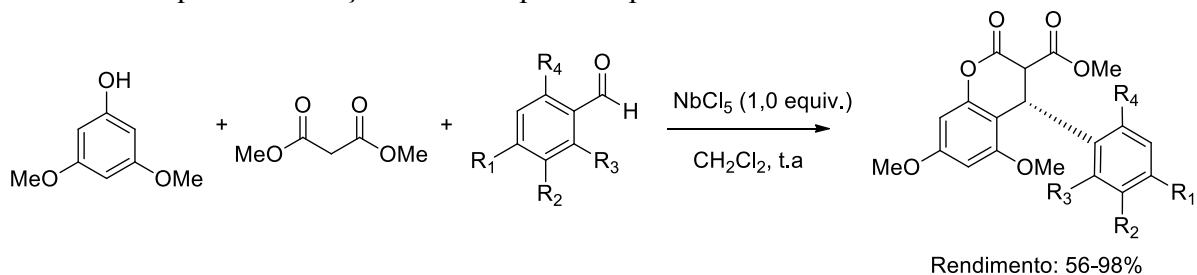


Podem ser citados outros exemplos de trabalhos publicados com o pentacloreto de nióbio como catalisador: hidrogenação de frutose para 5-hidroximetilfurfural (MITTAL, NISOLA, CHUNG, 2012), cicloadição intermolecular de alcinos com aril-nitrilas resultando em derivados pirimidínicos substituídos (SATO, YASUDA, OBORA, 2012), catálise de desproteção de ditioacetais com 30% de peróxido de hidrogênio na presença de iodeto de sódio (KIRIHARA et al., 2012). Outros exemplos podem ser encontrados em nosso grupo de pesquisa: reações multicomponentes de Povarov entre derivados de anilina, benzaldeídos e éter enólicos na síntese de derivados de furano- e pirano-quinolínicos (Esquema 5) (SILVA, MARTINS, SILVA-FILHO, 2012) e também as reação multicomponente entre 3,5-dimetoxifenol, malonato de dimetila e benzaldeídos na síntese de 4-aryl-3,4-di-hidro-cumarinas (Esquema 6) (SANTOS, SILVA-FILHO, 2012).

Esquema 5: Reação multicomponente de Povarov na síntese de derivados furano e pirano-quinolínicos.



Esquema 6: Reação multicomponente para síntese de di-hidro-cumarinas.



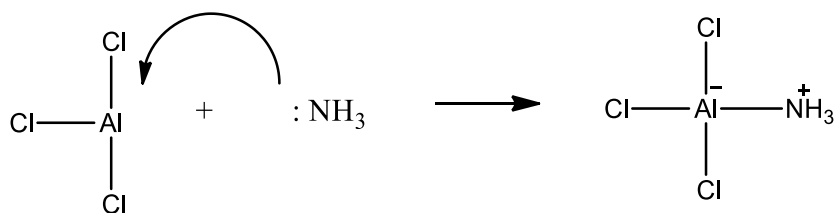
Esta variedade de publicações envolvendo o pentacloro de nióbio, reforça a importância do mesmo na síntese orgânica e mostra como houve um período de grande interesse da comunidade científica em torno deste.

1.2 Ácidos de Lewis (SMITH, 2002; CONSTANTINO, 2004; SILVA-FILHO, 2006)

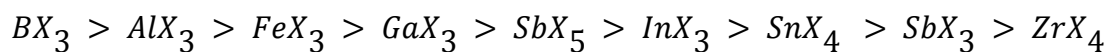
Ao longo dos anos a comunidade científica apresentou diversas teorias a respeito dos ácidos, com o objetivo de explicar suas características para que deste modo pudesse chegar à compreensão de sua reatividade. Em 1884 Arrhenius definiu ácido como compostos que em solução aquosa liberam íons positivos de hidrogênio (H^+), enquanto as bases liberam hidroxilas, íons negativos (OH^-). No mesmo ano Brønsted e Lowry propuseram outra teoria onde ácido seria uma espécie que doa prótons e base a espécie que recebe prótons. Como nem todas as substâncias apresentavam especificamente estes íons para que fossem liberados em solução foi necessária uma definição mais abrangente, então em 1938 Lewis propôs uma definição baseada na mobilidade eletrônica, essa definição não exclui as anteriores, nela ácidos são espécies receptoras de pares eletrônicos e bases são doadoras destes pares. Dessa forma qualquer espécie que tenha um orbital vazio em nível de energia adequado para receber um par eletrônico e formar uma ligação é um ácido e não apenas aquelas capazes de doar um próton, com esta definição mais ampla pode-se falar de ácidos como $NbCl_5$, $AlCl_3$ e $FeCl_3$ por exemplo.

As reações ácido-base sem dúvida são de extrema importância na química. Neste contexto, com exceção das reações radicalares ou pericíclicas, a definição de Lewis abrange praticamente todas as reações que envolvam transferência de pares de elétrons. Muitas reações orgânicas, apesar de serem complexas quando observados apenas os reagentes e produtos, ao analisar mecanisticamente os passos envolvidos podem ser localizadas várias reações ácido-base. No exemplo da Figura 2, o tricloreto de alumínio ($AlCl_3$) atua como ácido de Lewis aceitando um par de elétrons da base de Lewis (NH_3) para formar uma ligação covalente com o nitrogênio.

Figura 2: Reação do tricloreto de alumínio com amônia



A medida quantitativa da força de um ácido de Lewis não é algo trivial de se fazer e tabelar como no caso dos ácidos de Arrhenius e Brønsted-Lowry. Em geral existe uma sequência básica para medição aproximada da força de alguns ácidos de Lewis comuns, esta série pode ser vista abaixo:



É obvio que essa sequência deixa de mostrar vários outros ácidos de grande importância, além de não ser muito precisa. Por esse motivo Pearson em 1963 propôs uma classificação alternativa para entender o comportamento dos ácidos e bases em reações, esta classificação é uma característica distinta da força, mas mostra uma tendência das ligações para ácidos de Lewis. Ele dividiu os ácidos em duros e moles, onde ácidos duros tem preferência em ligar-se a bases duras e ácidos moles preferem bases moles. Na Tabela 3 criada por Pearson pode-se conhecer as características e exemplos de ácidos e bases duras e moles.

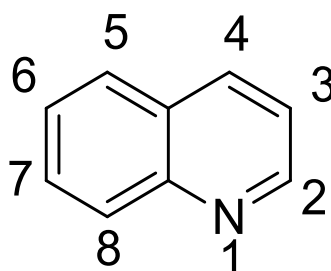
Tabela 3: Características e exemplos de ácidos duros e moles.

	Duros	Intermediários	Moles
Características	-alto caráter positivo -baixa polarizabilidade -átomos pequenos -pouco oxidáveis	Características intermediárias	-baixo caráter positivo -alta polarizabilidade -átomos grandes -muito oxidáveis
Ácidos	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Sn ²⁺ Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , La ³⁺ Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺ , Ir ³⁺ Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Pu ⁴⁺ VO ²⁺ UO ₂ ²⁺ , (CH ₃) ₂ Sn ²⁺ BeMe ₂ , BF ₃ , BCl ₃ , B(OR) ₃ Al(CH ₃) ₃ , Ga(CH ₃) ₃ , In(CH ₃) ₃ RPO ²⁺ , ROPO ²⁺ RSO ²⁺ , ROSO ²⁺ , SO ₃ I ⁷⁺ , I ⁵⁺ , Nb ⁵⁺ , Cl ⁷⁺ R ₃ C ⁺ , RCO ⁺ , CO ₂ , NC ⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , B(CH ₃) ₃ , SO ₂ , NO ⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ , Cs ⁺ Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ Tl ³⁺ , Tl(CH ₃) ₃ , BH ₃ RS ⁺ , RSe ⁺ , RTe ⁺ I ⁺ , Br ⁺ , HO ⁺ , RO ⁺ I ₂ , Br ₂ , ICN, etc. Trinitrobenzeno, etc. Cloranil, quinonas, etc. Tetracianoetileno, etc. O, Cl, Br, I, R ₃ C

1.3 Quinolinas

Os derivados de 2,4-difenilquinolina são compostos que possuem como estrutura básica a quinolina (1-aza-naftaleno ou benzo[b]piridina), um heterocíclico aromático que apresenta um anel benzênico fundido nas posições 2 e 3 de um anel piridínico (Figura 3). As propriedades das quinolinas são combinadas de piridina e naftaleno, é um composto líquido com forte odor e incolor, se mostra miscível com a maioria dos solventes orgânicos e tem uma grande utilidade como solvente para experimentos usando temperaturas elevadas por ter um alto ponto de ebulição (237°C) (ACHESON, 1977). Este composto pode ser encontrado na natureza em plantas da família Rutaceae (MICHAEL, 2008) e foi extraído a partir de alcatrão de carvão em 1834 por Runge (PANDEYA, TYAGI, 2011).

Figura 3: Estrutura básica das quinolinas

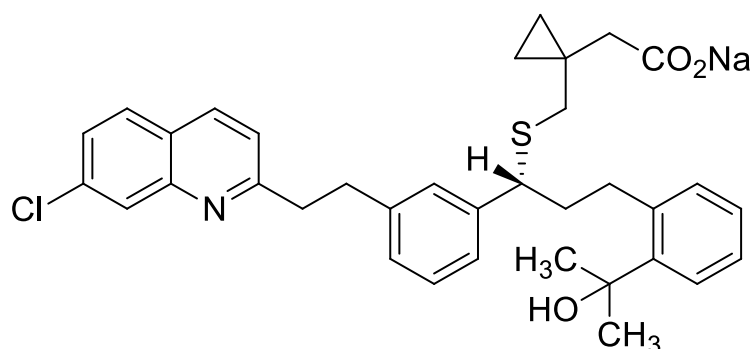


São inúmeras as aplicações dos derivados quinolínicos. Compostos que derivam da 2- e 4-metilquinolina tem uso na síntese de corantes de cianina, um corante orgânico empregado na camada de gravação de CD-R e DVD-R (PANDEYA, TYAGI 2011). Os derivados quinolínicos também constituem uma classe de grande importância de produtos naturais (MICHAEL, 2008) e drogas (CAMPBELL, HARDSTONE, PALMER, 1988), pois possuem

diversas atividades biológicas importantes, entre elas: agente antimicrobiano (MOHAMMED, SUBRAHMANYAM, 2009), antituberculose (UPADHAYAYA et al., 2009), anti-inflamatório (PELLERANO et al., 1990; ROMA et al., 2000), antileishmaniose (FOURNET et al., 1993; TEMPONE et al., 2005), antimalárico (CHARRIS et al., 2007; HANS et al., 2010), anticancerígeno (HEINIGER et al., 2010; STAUFFER et al., 2008), anticonvulsivante e anti-hipertensivo (MURUGANANTHAM et al., 2004; FERRARINI et al., 2000), citotóxico (LAMAZZI et al., 2000), inibidor da enzima integrase do vírus HIV-1 (LUO et al., 2009), antitumoral (FUJIMOTO, 2007), antibacteriano (PAREKH et al., 2011) antifúngico (MUSIOL et al., 2006; RYU et al., 2009), antidepressivo (PALIT et al., 2009), antiasmático (SPRECHER et al., 1998), etc. Com essa ampla gama de aplicações não é de se estranhar que existam um grande número de fármacos comercialmente disponíveis contendo o núcleo quinolínico, entre esses podemos destacar alguns que serão mostrados a seguir.

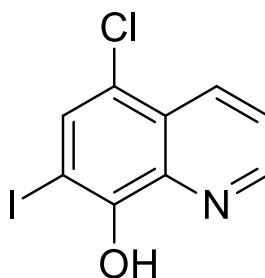
O montelucaste de sódio é o único anti-inflamatório indicado hoje para o tratamento simultâneo da asma crônica e rinite alérgica (Figura 4) (PINHEIRO, BISPO, SOUZA, 2010; KNORR et al., 2001).

Figura 4: Montelucaste de sódio.



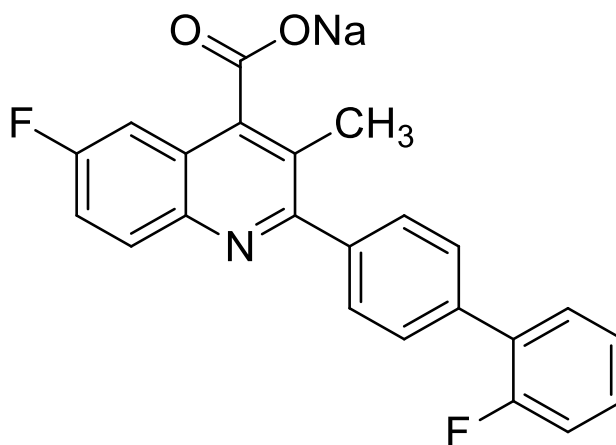
O clioquinol é utilizado em várias infecções fúngicas de pele (Figura 5) (PINHEIRO, BISPO, SOUZA, 2010; MAO et al., 2008).

Figura 5: Clioquinol.



O brequinar sódico que inicialmente foi desenvolvido para tratamento de câncer, tem hoje seu uso como agente imunossupressor no controle da rejeição de órgãos transplantados (Figura 6) (PINHEIRO, BISPO, SOUZA, 2010; XU et al., 1998)

Figura 6: Brequinar sódico.

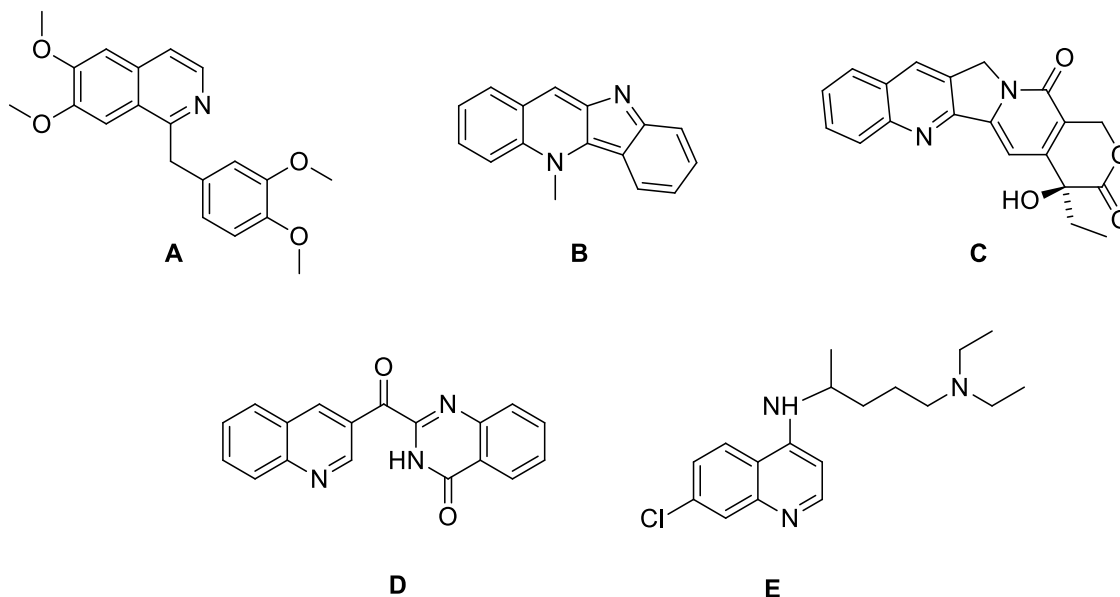


Além dessa grande aplicabilidade biológica, existem também vários estudos sobre o emprego dos derivados quinolínicos na química de polímeros, na eletrônica e optoeletrônica orgânica, visando tirar proveito de suas excelentes propriedades mecânicas e eletrônicas como a existência de insaturações, a planaridade da molécula e sua rigidez estrutural (DUMOUCHEL et al., 2003; NEDELTCHEV, HAN, BHOWMIK, 2010). Essas propriedades são essenciais para o surgimento de características fotoluminescentes nesses compostos que deste modo

podem apresentar aplicação também como corantes (WANG et al., 2007). Dentre essas aplicações podemos destacar: aminoquinolinas que atuam como fluoróforos (BRIDHKOTI et al., 2011) com potencial atuação como semicondutores orgânicos (NEDELTCHEV, HAN, BHOWMIK, 2010), alguns derivados de quinolinas substituídas que têm sido utilizados como ligantes para preparação de complexos de OLEDs fosforescentes (KIM, SHIN, LEE, 2005), existem também estudos para preparação de compostos quinolínicos objetivando seu uso em sondas fluorescentes para estudo de diagnósticos por bioimagem (JUNG et al., 2009; LARAS et al., 2012). As difenilamino-quinolinas têm mostrado ser um material orgânico luminescente promissor quanto a emissão na faixa do azul (RAUT, DHOBLE, PARK, 2013). Outros derivados apresentam propriedades para serem potenciais candidatos no uso em dispositivos optoeletrônicos, fibras ópticas, fotônica e diodos emissores de luz (GONDEK et al., 2004).

Os derivados quinolínicos também podem ser encontrados na natureza, entre eles podemos citar a 1-[(3,4-dimetoxifenil)metil]-6,7-dimetoxi-isoquinolina (**A**), que é conhecida por papaverina, obtido através de extratos da papoula (*Papaver somniferum L.*) e atua como relaxante de ação direta na musculatura lisa, sendo utilizado no tratamento da disfunção erétil e como vasodilatador (HAN et al., 2010). Outros exemplos são os alcaloides indol-quinolínicos, presentes em um grande número de produtos naturais, destacando-se os alcalóides tipo criptolepina (indolo[2,3-b]quinolina) (**B**) e camptotecina (indolo[2,3-c]quinolina) (**C**). Outros exemplos são Luotonina F (**D**) e Cloroquina (**E**) (Figura 7).

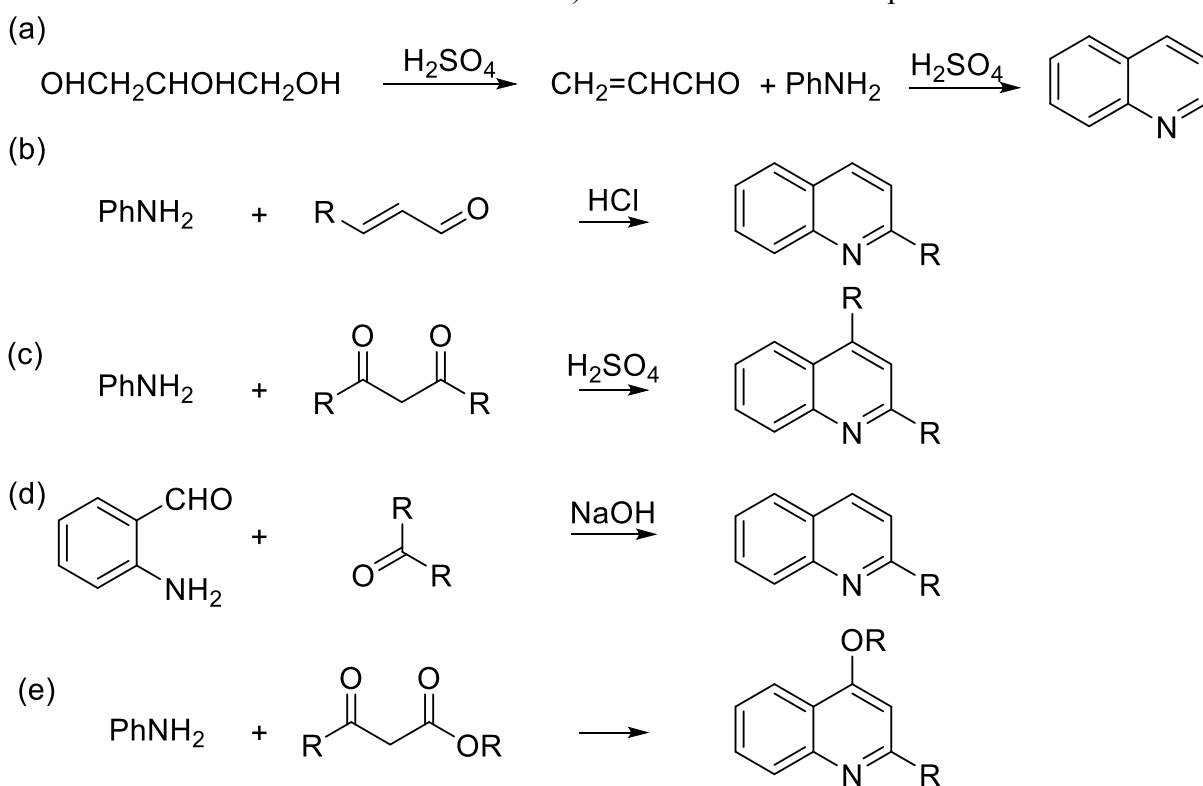
Figura 7: Produtos naturais que apresentam o núcleo quinolínico em sua constituição: papaverina (A), criptolepina (B) e camptotecina (C) luotonina F (D) e cloroquina (E).
 Produtos naturais que apresentam o núcleo quinolínicos em sua constituição: papaverina (A),
 criptolepina (B) e camptotecina (C) Luotonina F (D) e Cloroquina (E).



Devido a esse potencial de aplicabilidade apresentado pelos derivados de quinolinas, ao longo dos anos diversos grupos de pesquisas tem empenhado esforços em desenvolver novos métodos sintéticos para sua eficiente obtenção com baixo custo. Como essa classe de compostos possui uma variedade de metodologias sintéticas, falaremos apenas de alguns considerados mais importantes por servirem de modelo para inovações e pela eficiência da síntese. Em geral os métodos clássicos envolvem processos de ciclização onde os anéis benzênicos substituídos são os materiais de partida e o núcleo heteroaromático é sintetizado de maneira eficaz (PINHEIRO, BISPO, SOUZA, 2010). Alguns métodos considerados tradicionais para esta síntese são descritos na literatura (NASSERI, ALAVI, ZAKERINASAB, 2013) e dentre eles podem ser citados: Combes (LONG, SCHOFIELD, 1953; COMBES, 1888), Conrad-Limpach-Knorr (HEINDEL, BRODOF, KOGELSCHATZ, 1966), Pfitzinger (PFITZINGER, 1886; CALAWAY, HENZE, 1939), Friedländer (FRIEDLÄNDER, 1882; RYABUKHIN et al., 2011), Skraup (SKRAUP, 1880; RANU et al., 2003), Skraup-Doebner-

von-Miller (DENMARK, VENKATRAMAN, 2006; WU et al., 2006), Povarov (ZHAO et al., 2007; RICHTER, MANCHENO, 2011), Morita-Baylis-Hillman (HAN, KIM, LEE, 2009; LU et al., 2004) e a reação de dimerização (SAKAI, ANNAKA, KONAKAHARA, 2006), alguns métodos clássicos são mostrados na Figura 8.

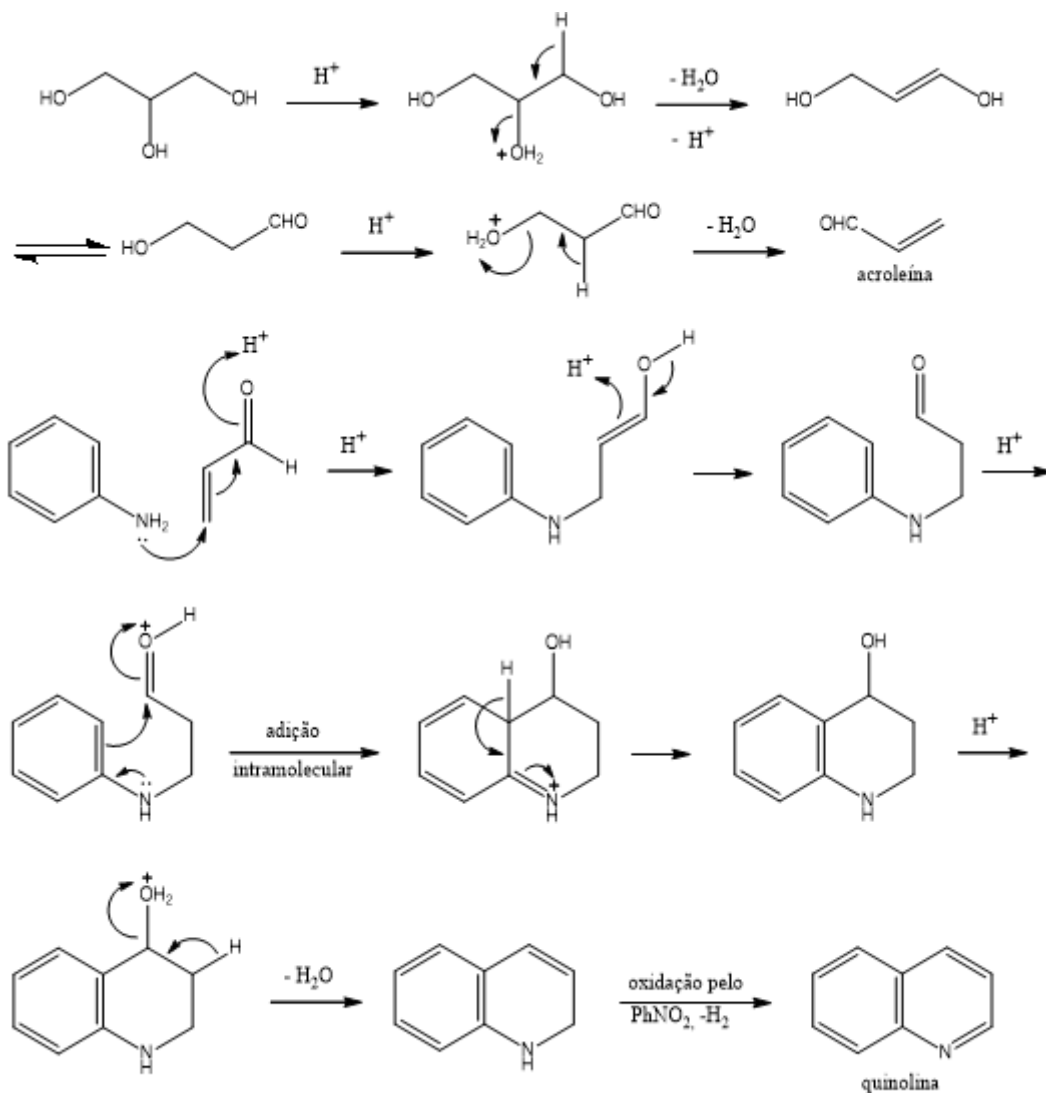
Figura 8: a) Síntese de Skraup; b) Síntese de Doebner-von-Miller; c) Síntese de Combes; d) Síntese de Friedländer e) Síntese de Conrad-Limpach



Dentre estes métodos, a síntese de Skraup é conhecida por ser o primeiro método e o mais importante. Em meados de 1880 Skraup descreveu esse processo que utiliza ácido sulfúrico como catalisador e consiste na reação entre uma anilina e glicerol, sob condições térmicas. O mecanismo da síntese de Skraup pode ser visto no Esquema 7, onde o glicerol é desidratado à acroleína *in situ*, que sofre uma adição conjugada da anilina, levando a formação de um intermediário aberto. Em seguida o intermediário é ciclizado através de uma adição

intramolecular e após a desidratação um novo intermediário é formado. Por fim a oxidação deste novo intermediário pelo nitrobenzeno presente no meio resulta no produto quinolínico.

Esquema 7: Mecanismo da síntese de Skraup



Anos mais tarde após a síntese de Skraup, surgiu a síntese de Doebner-von-Miller, onde os pesquisadores que nomeiam a reação conseguiram através de determinadas mudanças melhorar o processo idealizado por Skraup, tornando-o mais eficiente e ainda substituindo o

ácido sulfúrico, que poderia restringir o uso de alguns substratos por conta da alta reatividade, por HCl ou ZnCl₂ (KOUZNETSOV, MÉNDEZ, GÓMEZ, 2005).

Na síntese de Conrad-Limpach ocorre uma condensação entre derivados de anilinas com β-cetoésteres para produzir a 4-hidroxiquinolina substituída (CONRAD, LIMPACH, 1887). Analogamente, na síntese de Combes utiliza-se uma 1,3-dicetona ao invés dos β-cetoésteres, em meio ácido, para a formação de uma quinolina substituída (COMBES, 1888). Grande parte desses métodos sintéticos requerem uso de reagentes instáveis e apresentam uma baixa eficiência das reações, também como desvantagens temos que alguns deles ainda necessitam utilizar condições de altas temperaturas, elevados tempos reacionais, irradiação de micro-ondas e apesar de aperfeiçoados ao longo dos tempos alguns ainda usam catalisadores caros e apresentam rendimentos relativamente baixos (LEARDINI et al., 1992; SARMA, PRAJAPATI, 2008; ANVAR et al., 2002; LEKHOK, PRAJAPATI, BORUAH, 2008; KULKARNI, TÖRÖK, 2010; NEDELTCHEV, HAN, BHOWMIK, 2010; YAO et al., 2012; DAS et al., 2011; ZHANG et al., 2013). A síntese através da reação de Friedländer datada de 1882 é a que mais tem sido utilizada e tem a vantagem de que pode ser realizada na ausência de catalisador, mas mesmo assim é necessário um alto tempo reacional e aquecimento a temperaturas entre 150-220°C (GLALDIALI et al., 2001). Portanto, o desenvolvimento de novos métodos para síntese de quinolinas, com grupos em posições favoráveis a aplicações específicas, tem sido sempre um desafio, uma vez que a instalação de grupos em posições desejadas frequentemente requer condições especiais que ainda vem sendo estudadas.

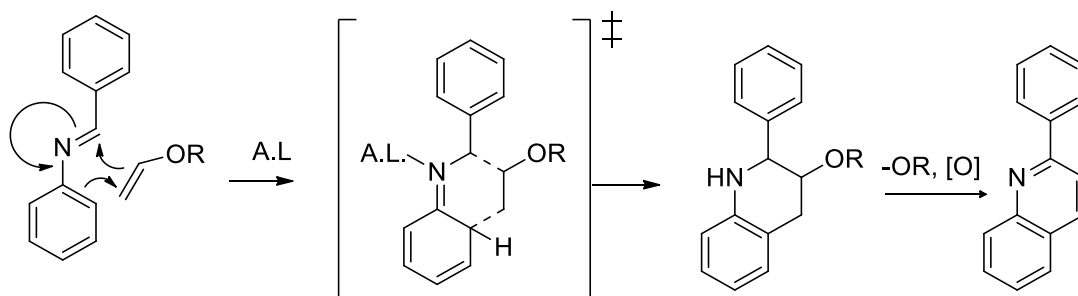
Os derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina podem ser facilmente sintetizados por reações multicomponentes entre derivados de fenilacetileno, aldeído e anilina, conforme descrito na literatura, que serão abordadas no próximo tópico, pois são de grande interesse na síntese de compostos heterocíclicos (PERICHERLA, KHUNGAR, KUMAR, 2012; KUMAR,

RAO, 2011), a vista disso apresentam uma maior eficiência e diversas vantagens em comparação com a síntese linear feita passo a passo, como por exemplo a economia de átomos e a redução de resíduos (FOSTER, WILLIS, 2013).

É incontestável o uso de catalisadores na síntese orgânica, sendo que muitas reações nem ocorrem ou demandam longos períodos reacionais. Nessa busca de uma eficácia maior na síntese de derivados quinolínicos tem sido reportado que os catalisadores ácidos são superiores aos básicos para alguns tipos de reações (FEHNEL, 1966), desse modo certos catalisadores vem sendo estudados preferencialmente, como ácidos de Brønsted (YADAV et al., 2005; WANG, JIA, DONG, 2006; NARASIMHULU et al., 2007; DABIRI, BAGHBANZADEH, NIKCHEH, 2007; GHASSAMIPOUR, SARDARIAN, 2009), ácidos de Lewis (BARBERO et al., 2010; ZOLFIGOL et al., 2007; GENOVESE et al., 2011), líquidos iônicos (PALIMKAR et al., 2003) e outros compostos (ATECHIAN et al., 2007; DAS et al., 2004). Em geral para a síntese de derivados quinolínicos diversos tipos de catalisadores podem ser utilizados (WU, ZHANG, DIAO, 2005; VARALA, ENUGALA, ADAPA, 2006), dentre eles podemos citar diversos sais inorgânicos (ZHANG et al., 2011) como FeCl_3 (CAO et al., 2009), $\text{AuCl}_3/\text{CuBr}$ (XIAO et al., 2008), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaF , $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SnCl_2 , AlCl_3 , Ag_3PO_4 , cloretos de metais terras-raras (GU et al., 2012; CAI et al., 2011; ZHANG et al., 2013), $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, além dos triflatos (KOBAYASHI et al., 2002), $\text{Bi}(\text{OTf})_3$, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Y}(\text{OTf})_3$ e o Iodo (ZOLFIGOL et al., 2007).

Os catalisadores do tipo ácido de Lewis (A.L.) foram de extrema importância para o início das Reações Multicomponentes. Sabendo do poder catalítico desses ácidos, Povarov desenvolveu um método para a síntese de quinolinas que consistia em utilizar iminas como substratos para reações do tipo aza-Diels-Alder (Esquema 8) (KOUZNETSOV, 2009).

Esquema 8: Reação de Povarov

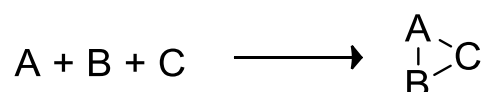


Como a partir de aldeído e anilina é possível obter a imina e no próprio meio reacional utilizar um catalisador e um agente oxidante, pensou-se em outro tipo de método para o preparo dos derivados quinolínicos com menor número de etapas, a síntese multicomponente.

1.4 Reações multicomponentes (RMCs)

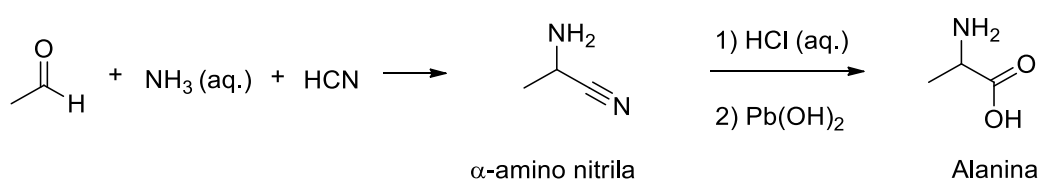
As Reações Multicomponentes despertam grande interesse na síntese de compostos heterocíclicos (PERICHERLA, KHUNGAR, KUMAR, 2012; KUMAR, RAO, 2011; VALGHAN, JHA, 2009; HUANG, STANLEY-CAMERON, JHA, 2009; JHA, BEAL, 2004; JHA et al., 2007). Esse processo consiste em adicionar três ou mais reagentes em um mesmo frasco reacional para que possam formar um produto com características estruturais de todos reagentes adicionados (Figura 9). 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 muitas vezes simples que podem ser obtidos comercialmente, além disso, em alguns casos não é preciso mudar as condições experimentais e são ecologicamente corretas (ZHU, BIENAYME, 2006).

Figura 9: Representação esquemática de uma RMC



As RMCs costumam apresentar um alto rendimento global dos produtos formados e uma certa facilidade de execução (OKANDEJI, SELLO, 2009). Os primeiros relatos de uso das RMCs vem do século XIX, onde foi reportada a descoberta acidental da reação de síntese de α -amino nitrilas pelo químico alemão Adolph Strecker (1850) (Esquema 9).

Esquema 9: Síntese da alanina de Strecker.

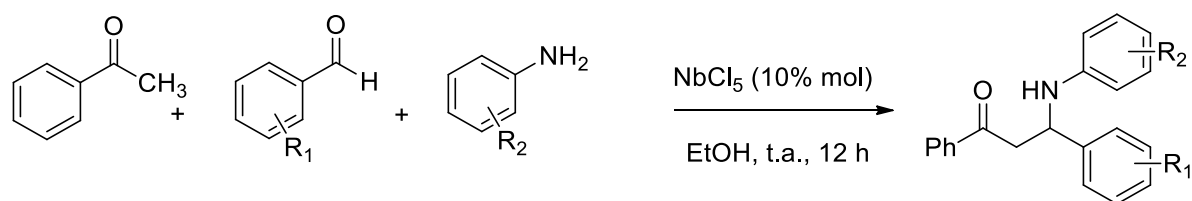


Essa importante ferramenta na síntese de moléculas complexas ganhou destaque em 1917 por Robinson na síntese de produtos naturais (ROBINSON, 1917) e assim atraiu o interesse na química orgânica. À partir dos anos 90 essas reações tiveram destaque para a química medicinal (ARMSTRONG et al., 1996; WEBER, et al., 1999; DÖMLING, UGI, 2000; HULME, GORE, 2003; ZHU, BIENAYME, 2006), onde apresentam importância na construção de bibliotecas combinatórias de compostos para triagem de atividade biológica. (SCHREIBER, 2000; SPANDL, BENDER, SPRING, 2008; ROLFE et al., 2011). É notória a evolução do uso da síntese multicomponente, em uma rápida pesquisa em qualquer conjunto de base de dados, como o Web of Science, é possível observar o aumento do uso dessa metodologia a cada ano.

Nas RMCs com utilização de nióbio, vemos que em 2007 foi descrita uma RMC para síntese de compostos β -amino carbonil com obtenção de altos rendimentos usando NbCl_5

como catalisador na reação entre acetofenona, derivados de benzaldeído e de anilina (Esquema 10) (WANG et al., 2007).

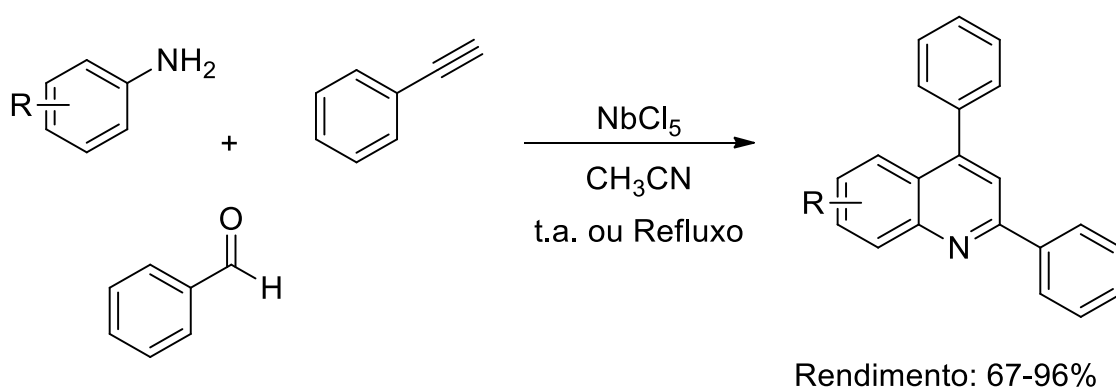
Esquema 10: RMC para síntese de compostos β -amino carbonil



1.4.1 Reações multicomponentes de quinolinas

Uma ampla gama de estratégias multicomponentes são reportadas na literatura. Estas estratégias utilizam catalisadores como FeCl_3 , In/HCl , YCl_3 , entre outros (TU et al., 2009; LEARDINI, et al., 1992; SARMA, PRAJAPATI, 2008; ANVAR et al., 2002; LEKHOK, PRAJAPATI, BORUAH, 2008; KULKARNI, TÖRÖK, 2010; NEDELTCHEV, HAN, BHOWMIK, 2010; YAO et al., 2012; DAS et al., 2011; ZHANG et al., 2013), assim recentemente nosso grupo de pesquisa demonstrou que o NbCl_5 promove a RMC entre derivados da anilina, benzaldeído e fenilacetileno levando a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolina com bons rendimentos e bons tempos reacionais (Esquema 11) (ANDRADE, SANTOS, SILVA-FILHO, 2014). Esta síntese serviu de base para a proposta do trabalho apresentada nesta dissertação.

Esquema 11: RMC para a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolinas na presença de NbCl_5 .



Assim, as RMCs são vistas como metodologias ideais para a síntese desses derivados quinolínicos, pois promovem a formação de múltiplas ligações através de uma rota sintética mais econômica.

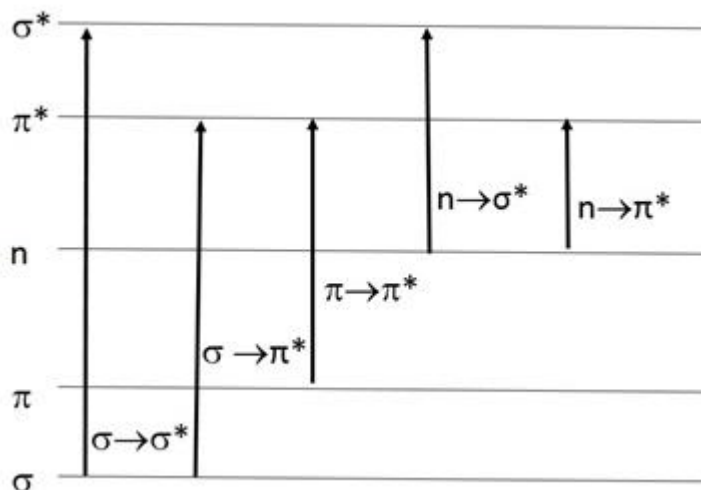
1.5 Processos fotofísicos

Certas propriedades de um composto podem ser compreendidas e exploradas quando entende-se sua fotofísica e fotoquímica. Para isso é necessário conhecer alguns aspectos teóricos que serão abordados nos próximos itens.

1.5.1 Espectro de absorção


Um espectro de absorção mostra a quantificação de radiação contínua que passa ou é absorvida por uma matéria. Na radiação ultravioleta e visível a energia absorvida (fótons de luz - $h\nu$) é capaz de causar uma transição do estado fundamental para um estado excitado da molécula, ou seja, é fornecida uma energia capaz de fazer com que haja uma promoção eletrônica de um orbital de mais baixa energia para outro de mais alta. Algumas transições são possíveis dependendo o tipo de molécula (Figura 10). Entre essas transições, um exemplo são as que ocorrem entre o orbital de mais alta energia ocupado (HOMO) e o orbital de mais baixa energia desocupado (LUMO) e (PAVIA; LAMPAMN; KRIZ, 2001).

Figura 10: Transições eletrônicas possíveis em compostos orgânicos.



Alguns exemplos dessas transições podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4: Transições eletrônicas em várias classes de compostos orgânicos

Faixa de energia	Transição eletrônica	Exemplos de compostos
 Aumento de energia	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Alcanos
	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Compostos carbonílicos
	$\pi \rightarrow \pi^*$	Alcenos, alcinos, iminas, compostos carbonílicos, azo compostos
	$n \rightarrow \sigma^*$	Oxigênio, nitrogênio, enxofre, halogênios
	$n \rightarrow \pi^*$	Compostos carbonílicos

A lei de Lambert-Beer nos mostra o quanto de luz (energia) que uma espécie absorve em função de propriedades intrínsecas como o caminho óptico (l), a absorvidade molar (ϵ) e a concentração (c) (Equação 1) (SKOOG et al., 2006).

Equação 1: Lei de Lambert-Beer

$$A = \epsilon cl$$

Os valores de absorvidade molar nos dão informações importantes a respeito do tipo de transição que ocorre na molécula (Tabela 5).

Tabela 5: Tipo de transições nas moléculas e seus valores de absorvidade molar.

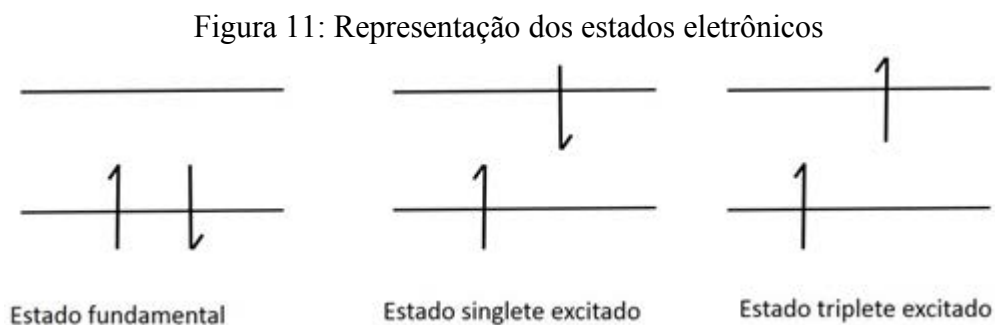
Transição	Absortividade molar (ϵ)
Transições π-π^*	10^3 - 10^5 M ⁻¹ .cm ⁻¹
Transições n-π^* ^a	$\sim 10^2$ M ⁻¹ .cm ⁻¹

a - proibidas por simetria

Quando fala-se sobre fotoquímica orgânica as transições abrangidas tem origem principalmente da sobreposição dos orbitais atômicos s e p e subdividem-se em três principais classes: orbitais ligantes (σ e π), antiligantes (σ^* e π^*) e os orbitais não-ligantes (n) (TURRO, 1991). Como já mencionado anteriormente, essas transições são aquelas promotoras de elétrons do HOMO para o LUMO.

1.5.2 Estado eletrônico de singlete e triplete

As moléculas podem apresentar dois tipos de estados eletrônicos. O estado eletrônico singlete excitado é quando os spins eletrônicos estão emparelhados após chegarem ao estado excitado. O estado triplete acontece quando a partir do estado singlete acontece o processo de cruzamento intersistemas, neste estado os spins estão desemparelhados. O estado triplete apresenta tempo de vida mais longo em comparação ao singlete (Figura 11). Estes estados ajudam a compreender os processos de fotoluminescência.



1.5.3 Diagrama de Jablonski e princípio de Franck-Condon

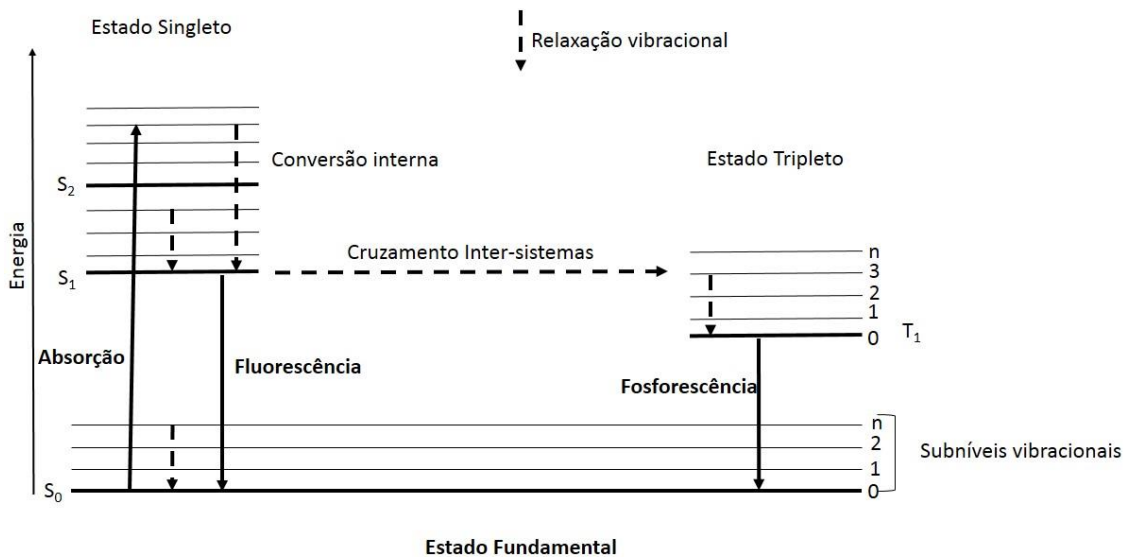
O diagrama de Jablonski (Figura 12) mostra os processos radiativos ou não-radiativos que ocorrem em uma molécula quando retorna do estado excitado, que é energeticamente instável, para o fundamental (GILBERT, BAGGOTT, 1991), nesse retorno há dissipação de energia e quando ocorre emissão de luz nesse processo acontece o que conhecemos por luminescência molecular. Este diagrama é o ponto inicial para qualquer discussão a respeito de absorção e emissão de luz (GILBERT, BAGGOTT; TURRO, 1991).

Pode-se falar em três principais categorias de processos físicos para a perda de energia e retorno da molécula ao seu estado fundamental (GILBERT, BAGGOTT, 1991):

- Processos de supressão (energia transferida à outra espécie);
- Processos não-radiativos (perda sem emissão de radiação);
- Processos radiativos (emissão de energia sob a forma de radiação).

Existem dois processos radiativos eletromagnéticos que fazem parte do fenômeno de luminescência e dependem da natureza do estado excitado envolvido no processo: a fluorescência e a fosforescência. No diagrama podemos ver que quando a transição acontece com estados de mesma multiplicidade (singlete), que como já citado é onde o spin do elétron no orbital excitado conserva sua orientação original, acontece à fluorescência que tem altas velocidades na ordem de 10^8 s^{-1} e é uma transição permitida por spin, por isso é mais comum que a fosforescência. O processo de fosforescência é uma transição proibida por spin porque é necessário um estado triplete próximo o bastante para que haja uma conversão entre sistemas e posteriormente um decaimento fosforescente, que tem lentas velocidades na ordem de 10^3 à 10^0 s^{-1} (LAKOWICZ, 2006).

Figura 12: Diagrama de Jablonski.



Através desse diagrama podemos observar o porquê das curvas de absorção e emissão aparecerem em diferentes regiões do espectro. As curvas de absorção são mais energéticas, assim apresentam comprimentos de onda menores e o inverso acontece com as curvas de emissão que são menos energéticas.

Como visto na Figura 12, o diagrama de Jablonski mostra os estados eletrônicos singlete fundamental (S_0), primeiro (S_1) e segundo (S_2). Os números 0, 1, 2, 3, etc. são os subníveis que representam os estados vibracionais que são desativados por processos de relaxação vibracional (RV). Além destes existem dois processos não radiativos que estão relacionados com a multiplicidade do spin dos estados participantes. O primeiro é a conversão interna (IC) que é uma transição entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin. O segundo processo é o cruzamento intersistemas (ISC) que envolve a transferência de elétrons entre dois níveis vibracionais isoenergéticos que pertencem a estados eletrônicos com diferentes multiplicidades (LAKOWICZ, 2006).

As linhas verticais indicam as transições eletrônicas. Os processos de absorção de radiação ocorrem num tempo muito pequeno quando comparado ao movimento nuclear (LAKOVIZC, 2006) e por isso provavelmente a transição vibrônica será aquela em que mudanças de coordenadas nucleares não estão envolvidas. Essa transição é conhecida como máximo de Franck-Condon (FC) que corresponde à superposição máxima entre a função de onda vibracional do estado fundamental e a função de onda vibracional do estado excitado (GILBERT, BAGGOTT, 1991). O máximo FC permite saber se a configuração nuclear média do estado eletrônico excitado é similar àquela do estado fundamental (McMILLIN, 1978).

1.5.4 Deslocamento de Stokes

Sabendo que existe uma diferença energética entre os processos de absorção e de emissão, o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{st}$) é um parâmetro que vai medir a diferença entre os comprimentos de onda máximo de absorção e do máximo de emissão para que assim se possa ter uma medida da perda de energia no estado excitado devido a rearranjos ou mudanças na estrutura da molécula. Foi uma das primeiras observações feitas por G. G. Stokes em 1852 (LAKOVIZC, 2006) que atribuiu esse deslocamento a uma rápida relaxação da estrutura para níveis vibracionais mais baixos a partir de S_1 e ainda são adicionados a esse efeito as interações do solvente com o estado excitado da molécula.

Equação 2: Calculo de deslocamento de Stokes

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

1.5.5 Compostos solvatocrômicos: Efeito hipsocrômico e batocrômico

Quando ocorre uma mudança na posição ou na intensidade da banda de absorção UV-visível em função da alteração na polaridade do meio tem-se o solvatocromismo. Basicamente espera-se que ao aumentar a polaridade do solvente aconteça o solvatocromismo negativo (deslocamento hipsocrômico), levando a banda para a região do azul. Existe também o solvatocromismo positivo que é quando há um deslocamento batocrômico, que leva a banda para a região do vermelho (LEROSEN, 1952).

Esses efeitos causados pelo solvente são complexos e algumas vezes sozinhos não são capazes de explicar certos comportamentos nos espectros, mas mesmo assim são de grande importância para conhecer o comportamento da molécula em seu estado fundamental e excitado. Um exemplo disso é que se com o aumento da polaridade do meio houver um deslocamento positivo para a região do vermelho (batocrômico) é indicio de que o momento dipolar do estado excitado da molécula é maior que o do estado fundamental. Quando houver um deslocamento negativo para a região do azul (hipsocrômico) o estado excitado é menos polar que o estado fundamental.

1.5.6 Efeitos dos solventes no espectro de absorção

Como resultado das interações físicas intermoleculares, os solventes podem modificar a posição, a largura e a intensidade da banda no espectro de absorção, isso porque podem alterar a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado das moléculas (LAKOVIZC, 2006; LEROSSEN, REID, 1952; PAINELLI, TEREZIANI, 1999).

Para entender a interação do soluto com o solvente podemos recorrer aos estudos feitos por Bayliss (1950) e McRae (1957). Eles afirmam que para as transições eletrônicas existem quatro situações relacionadas as soluções. A primeira quando há um soluto apolar em solvente apolar, a solvatação do soluto é feita apenas por forças de dispersão. No segundo caso pode-se ter um soluto apolar em solvente polar, então não existe uma orientação das moléculas do solvente em torno do soluto, somente se houver um momento dipolo do soluto. O terceiro caso é a presença de um soluto polar em solvente apolar onde forças dipolo-dipolo induzido e forças de dispersão colaboram com a solvatação, assim acontece um deslocamento batocrômico quando o estado excitado de FC é mais solvatado pela polarização dipolo-solvente e isso acontece por conta do maior momento de dipolo do soluto durante a transição eletrônica. Quando ocorre o inverso, ou seja, o estado excitado de FC é menos solvatado, ocorre um deslocamento hipsocrômico. Por último temos a presença de um soluto polar em solvente polar onde o solvente fica orientado em volta do soluto e isso estabiliza o estado fundamental da molécula, nesse caso ocorre também essa orientação no estado excitado de FC, mas somente quando o momento de dipolo do soluto aumenta, caso contrário há uma incorreta disposição para estabilizar este estado de maneira eficiente. No geral com o aumento da polaridade do solvente há uma maior estabilização do estado excitado e isso resulta em um deslocamento batocrômico.

Quando se fala de compostos fortemente solvatocrômicos não pode-se considerar apenas esses efeitos, pois existe uma interação das moléculas do soluto polar com o campo de reação induzido, isso por causa do momento de dipolo total das moléculas do solvente que causa uma mudança na estrutura eletrônica do cromóforo.

1.5.7 Efeito do solvente no espectro de emissão

Os espectros de fluorescência são apresentados normalmente como espectro de emissão, que nada mais é do que uma curva de intensidade de fluorescência (I) versus comprimento de onda (λ) em nanômetros ou número de onda (cm^{-1}).

Como explicado por Bayliss (1950) e McRae (1957) existem grandes interações entre o soluto e solvente, assim a polaridade do solvente é um fator que provoca intenso efeito na emissão (LAKOWICZ, 2006). Ao ver o diagrama de Jablonski é notado que o fluoróforo excitado ao primeiro estado singleto (S_1) libera o excesso de energia rapidamente para o solvente, pelo processo de conversão interna o fluoróforo que está excitado ao segundo estado singleto (S_2) decai rapidamente ao estado S_1 (LAKOWICZ, 2006). Deste modo o solvente consegue deslocar a emissão para um estado de mais baixa energia ao estabilizar a espécie excitada. Os dipolos do solvente conseguem relaxar ou reorientar-se ao redor da molécula para que a energia do estado excitado seja minimizada, isso faz com que o deslocamento de Stokes se torne maior conforme o aumento da polaridade do solvente, exceto em moléculas apolares que não geram grandes deslocamentos no espectro (LAKOWICZ, 2006).

Os espectros de emissão de fluoróforos mostram o estado da molécula relaxado pelo solvente, isso porque o tempo de relaxação pelo solvente é menor que o tempo de vida de fluorescência. É possível observar uma grande diferença de deslocamento entre o espectro de absorção e o de emissão. O espectro de emissão é menos energético e essa perda de energia é consequência de processos ocorridos a partir da absorção, como por exemplo: a interação entre solvente e fluoróforo onde no estado excitado a molécula se polariza e induz o alinhamento dipolar do solvente que a circunda, em suma esses processos envolvem a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental (LAKOWICZ, 2006).

Em suma as mudanças espectrais em meio solvatado são consequência de dois tipos de interações intermoleculares:

- Interações universais que são descritas pelo princípio de Franck-Condon e pela teoria de dielétricos (ONSAGER, 1936);
- Interações específicas como ligação de hidrogênio, complexos e exciplexos (LAKOWICZ, 2006).

1.5.8 Rendimento quântico de fluorescência

A primeira Lei da fotoquímica diz que só podem ocorrer processos fotoquímicos quando há absorção de um fóton pela molécula, assim uma conversão fotoquímica geral pode ser representada por:



Esse esquema nos leva a dizer que quando A absorve um quantum de radiação é convertido à B (GILBERT, BAGGOTT, 1991).

A eficiência dessas conversões ou transformações fotoquímicas são expressas pelo rendimento quântico. O rendimento quântico de fluorescência (Φ_f) pode ser definido como o número de moléculas que emitem como função do tempo e volume, em relação ao número de quanta absorvida no mesmo tempo e volume (Equação 3).

Equação 3: Rendimento quântico de fluorescência

$$\Phi_f = \frac{n_{em}}{n_{abs}}$$

O rendimento quântico de fluorescência (Φ_f) é importante para se ter uma comparação quantificada para análise de compostos que emitem luz pois vai medir o quanto de radiação absorvida por uma molécula foi emitida na forma de fluorescência que é uma importante propriedade dos compostos para aplicações na eletrônica e optoeletrônica orgânica.

Um dos métodos de cálculo do rendimento quântico de fluorescência é a comparação com um padrão adequado que já tem seu Φ_f conhecido. Os valores de rendimento quântico de fluorescência podem ser obtidos pela Equação 4.

Equação 4: Cálculo de rendimento quântico através de um padrão

$$\Phi_f = \Phi_{ref} \times \frac{A_{ref} F}{A F_{ref}} \times \frac{n^2}{n_{ref}^2}$$

Nessa equação usada para o cálculo, temos que Φ_f é o rendimento quântico da amostra, Φ_{ref} é o rendimento quântico do padrão, F e F_{ref} são as integrais das curvas de emissão de fluorescência da amostra e do padrão, respectivamente. A_{ref} e A são as absorbâncias do padrão e da amostra, n e n_{ref} são os índices de refração do solvente da amostra e do solvente utilizado com o padrão, respectivamente. Esses valores de índice de refração se cancelam quando utilizados os mesmos solventes na amostra e no padrão. Sobre a escolha do padrão deve-se observar para que tenha o comprimento de onda máximo de absorção dentro da faixa de valores de emissão da amostra (EATON, 1988; CROSBY, DEMAS, 1971).

1.6 Células solares

Nos dias atuais é grande a preocupação em relação ao consumo energético mundial, podemos observar que as fontes de energias renováveis aparecem como a alternativa mais viável para suprir a futura necessidade energética, além do mais existe uma grande inquietação a respeito de questões de cuidado ambiental em relação à obtenção energética. Atualmente é gasto 10 TeraWatts por ano em energia no mundo, o que torna ainda mais preocupante a questão: “por quanto tempo terá energia suficiente para suprir este alto consumo mundial?” (RAZYKOV et al., 2011).

A energia solar tem destaque entre as fontes renováveis, pois além de ser encontrada em quase todas as regiões do planeta, apresenta um grande potencial energético. Em cerca de 90 minutos o sol é capaz de disponibilizar energia suficiente para suprir a necessidade energética do planeta pelo período de um ano (LOBATO, 2007).

Desde 1839 quando o cientista francês Edmond Becquerel descobriu o efeito fotoelétrico, a comunidade científica se encantou pela possibilidade de poder conseguir energia elétrica através da luz (GRATZEL, 2001). O desenvolvimento de dispositivos para a conversão da energia solar em eletricidade tem tido assim grande destaque no cenário mundial na busca por baixos custos de produção, maior durabilidade e eficiência de conversão. Estes dispositivos para conversão recebem o nome de células solares, que geram energia através de processos fotovoltaicos (GRATZEL, 2001). Existem alguns tipos principais de células, são elas:

- Células que envolvem a tecnologia do silício cristalino que são as mais utilizadas no mercado;
- Células fotovoltaicas de filmes finos, que tem baixo custo de produção;

- Células de heterojunção orgânicas, feitas com polímeros conjugados (GRATZEL, 2011; SAUNDERS, 2012);
- Células fotoeletroquímicas, são as chamadas células de Gratzel, dentro desta categoria estão as células solares sensibilizadas por corante (DSSC - dye-sensitized solar cells).

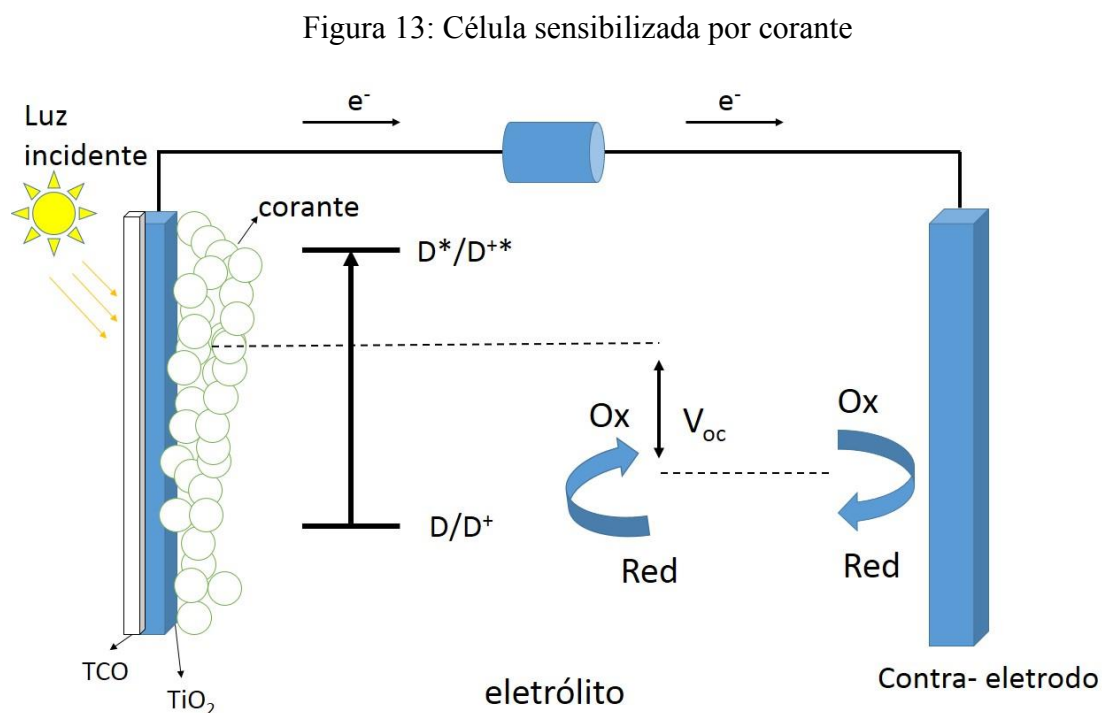
Nos últimos anos foram feitos diversos estudos de componentes individuais para o aumento da eficiência das células solares, principalmente as DSSCs. As DSSCs são constituídas por um fotoeletrodo de TiO₂ nanoporoso, contra-eletródo, eletrólito e corante, dentre estes componentes, dois apresentam um desafio para os pesquisadores, o primeiro é a substituição do eletrólito líquido de iodo por um menos volátil, menos corrosivo e com menor potencial de oxidação. O segundo desafio é aumentar a faixa de absorção dos corantes para uma região onde os fótons de menor energia possam ser absorvidos, aumentando assim a corrente gerada pelas células. O desenvolvimento de semicondutores do tipo-p e novos materiais orgânicos transportadores de buracos vem sendo alvo de pesquisa de diversos grupos, e a síntese orgânica se apresenta como uma importante ferramenta para o desenvolvimento de novos corantes e o aperfeiçoamento daqueles que já apresentam bons resultados (HASHMI et al., 2011).

1.6.1 As células solares sensibilizadas por corante

Em 1887 foi feita a primeira experiência com sensibilização de eletrodos gerando dispositivos que apresentavam eficiência na conversão de energia solar em elétrica na ordem de 1% (LEE, YANG, 2011). Mas foi em 1991 que esses dispositivos começaram a ganhar interesse após Michael Gratzel desenvolver um eletrodo feito com um filme de TiO_2 nanoporoso de grande área superficial, onde a eficiência obtida foi de 7,1 % (O'REGAN, GRATZEL, 1991).

1.6.2 Funcionamento das células solares sensibilizadas por corante

Quando a luz visível irradia sobre a célula solar fotoeletroquímica, as moléculas do corante absorvem a radiação e passam para um estado excitado, ou seja, os elétrons vão do HOMO para o LUMO. As moléculas excitadas injetam elétrons na banda de condução do semicondutor TiO_2 e são transportados para o contra-eletródo via circuito externo, esses elétrons são inseridos no eletrólito onde reagem com um par redox, na sequência o eletrólito reage com a molécula (corante) oxidada para completar o processo regenerativo da célula (Figura 13).



Os corantes são compostos orgânicos com diversas duplas ligações conjugadas em sua estrutura, o que possibilita a estes absorver radiação na faixa da luz visível, pois as

conjugações deixam elétrons π mais deslocalizados, tornando mais fácil a promoção dos elétrons para um nível de maior energia. Isso é possível também por que esses corantes podem conter cromóforos, ou seja, grupos funcionais ou conjuntos de átomos contendo elétrons de valência com energias de excitação relativamente baixas (ROUESSAC F, ROUESSAC A; 2007). Um corante deve preencher alguns requisitos como, por exemplo, não formar agregados, estabelecer uma ligação forte com o semicondutor, estabilidade eletroquímica e térmica e diante a exposição à luz o espectro de absorção deve abranger a faixa do visível e uma parte do infravermelho próximo (HAGFELDT et al., 2010). Esses corantes são divididos em dois grupos, os organometálicos e os orgânicos. Muitos corantes tem sido testados em células solares, entre eles tem destaque as cianinas, indolinas, cumarinas, trifenilaminas, perilenos, carbazol, entre outros (MISHRA et al., 2009; HAGFELDT et al., 2010; KANAPARTHI et al., 2012).

1.6.3 Corantes organometálicos

Os corantes organometálicos consistem em moléculas de corantes orgânicos complexadas a um íon metálico central, essas moléculas podem conter um ou mais grupos de ancoragem para que seja estabelecida a ligação com a superfície do semicondutor, os mais comuns são os grupos carboxílicos que também são aceptores de elétrons (HAGFELDT et al., 2010).

Esses compostos absorvem na faixa do visível em um processo onde o íon metálico trabalha como doador de elétrons e assim a molécula ligante no estado fundamental tem a densidade eletrônica localizada no nível HOMO, quando no estado excitado o íon metálico transfere carga para as moléculas ligantes que passam a ter a densidade eletrônica localizada no nível LUMO.

Os corantes organometálicos apresentam muitas vantagens como (MISHRA et al., 2009; HAGFELDT et al., 2010):

- Amplo espectro de absorção que vai do visível ao infravermelho próximo ;
- Níveis energéticos do estado fundamental e excitado que aumentam a velocidade de injeção eletrônica no semicondutor;
- Tempos de vida no estado excitado elevados;
- Boa estabilidade eletroquímica.

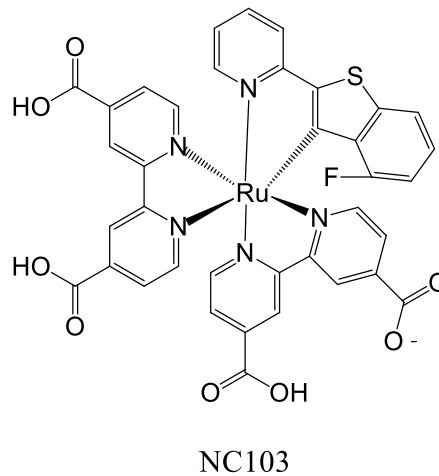
Mas também se tem desvantagens como (MISHRA et al., 2009):

- São necessários filmes espessos de TiO_2 por conta da baixa absorptividade molar;
- Síntese complexa com etapas de purificação complicadas;

- A presença do metal raro torna mais alto o custo do material.

O NC103 é um exemplo de um composto organometálico testado para utilização em dispositivos solares (Figura 14).

Figura 14: Exemplo de composto organometálico (LI et al., 2014)



Assim como os organometálicos, os corantes orgânicos também tem vantagens e desvantagens (MISHRA et al., 2009; HAGFELDT et al., 2010; MARTSINOVICH, TROISI, 2011). Como vantagens podem ser citadas:

- Estruturas moleculares facilmente sintetizadas e modificadas;
- Menor custo por não conter metais raros, o que causa também uma menor preocupação com toxicidade e poluição ambiental;
- Alta absorvidade molar.

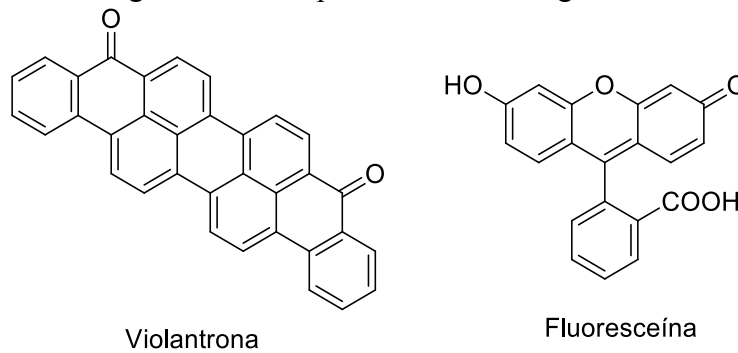
Também apresentam as desvantagens que são:

- Tempos de vida do estado excitado menores;

- Menor faixa de absorção;
- Tendência à formação de agregados;
- Baixa fotoestabilidade.

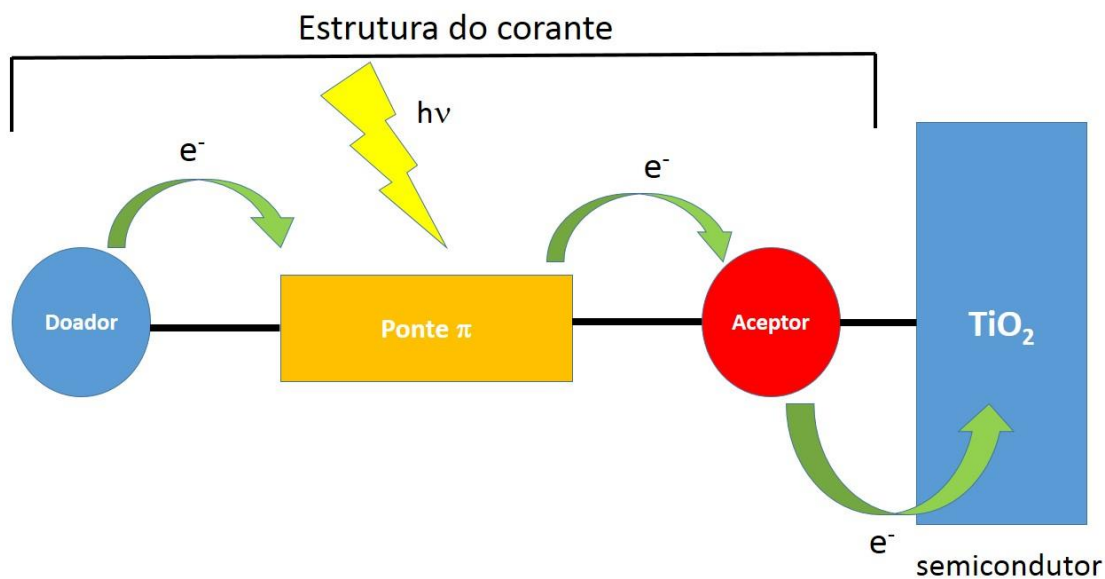
A violantrona e a fluoresceína são exemplos de compostos orgânicos testados para utilização em dispositivos solares (Figura 15). A violantrona foi o primeiro corante sensibilizador orgânico (INOKUCHI, 2006) e a fluoresceína apresenta diversas aplicações nas áreas da saúde, higiene, entre outras (SUN et al., 1997).

Figura 15: Exemplos de corantes orgânicos



Para poder ser utilizado eficientemente como corantes em células de Gratzel esses cromóforos precisam possuir um sistema de três partes, formando uma estrutura doador-ponte-aceptor, assim como mostrado na Figura 16.

Figura 16: Esquema estrutural de um corante eficiente

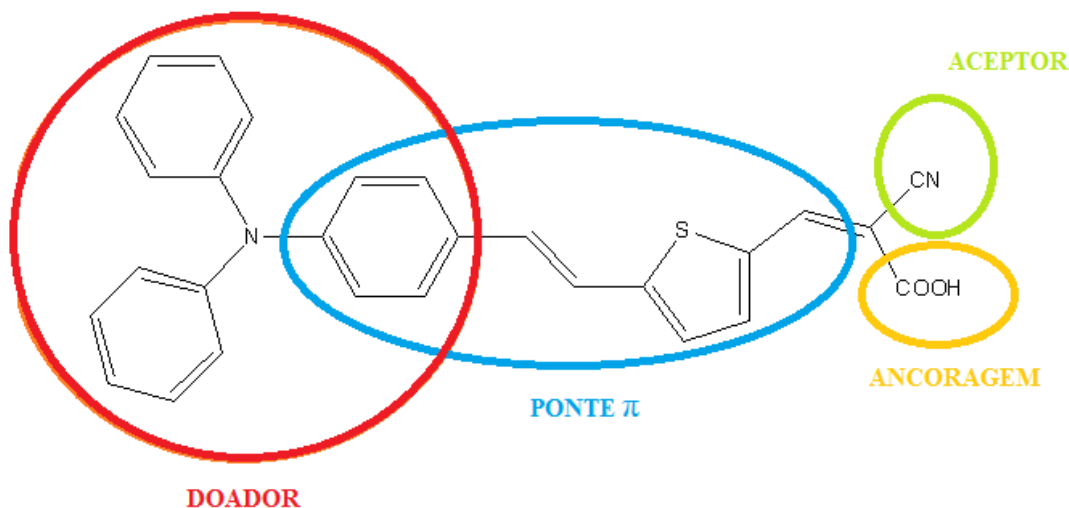


Além de ser responsável pela absorção do corante, a ponte π conjugada separa de modo físico o grupo doador do aceptor, o que possibilita uma melhor injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 . Essa melhora se deve ao fato de ser conhecido que no estado fundamental a maior densidade eletrônica localiza-se no nível HOMO do grupo doador, quando há irradiação de luz essa maior densidade é transferida para o nível LUMO do grupo aceptor (MARTSINOVICH, TROISI, 2011).

Para minimizar a desvantagem da menor faixa de absorção comparada aos compostos organometálicos, tem se investido na co-sensibilização que é a mistura de dois ou mais corantes para abranger uma maior faixa no espectro (HAGFELDT et al., 2010). O problema é que se ocorrer uma interação negativa entre esses diferentes corantes acontece uma diminuição da eficiência da célula solar (KUANG et al., 2007), por isso surgiram as células do tipo tandem que são montadas através da associação em série ou em paralelo de filmes de TiO_2

cada um sensibilizado com diferentes corantes em diferentes compartimentos (DÜRR et al., 2004).

Figura 17: Exemplo de molécula com estrutura desejável para aplicação como corantes em DSSC.



Na Figura 17 é mostrada uma molécula com uma estrutura contendo grupo doador separado do acceptor pela ponte π conjugada e ainda um grupo de ancoragem no caso o grupo carboxílico que também serve como acceptor atraindo a carga eletrônica para aquela região e facilitando a transferência eletrônica para o semiconductor.

Assim nosso trabalho visou estudar a síntese de derivados quinolínicos como potencial aplicação como corantes sensibilizadores para utilização em células solares de Grätzel.

2. OBJETIVOS

2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi verificar o comportamento do pentacloreto de nióbio (NbCl_5) como catalisador da reação multicomponente entre derivados de benzaldeído, *p*-nitroanilina e fenilacetileno para síntese de derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolinas e posterior redução do grupo nitro destes derivados. Verificando o efeito da temperatura e dos diversos substituintes no derivado de benzaldeído nos rendimentos e tempos reacionais. A comparação dos resultados obtidos com os descritos na literatura para esse tipo de reação utilizando outros catalisadores, também foi um dos objetivos deste trabalho.

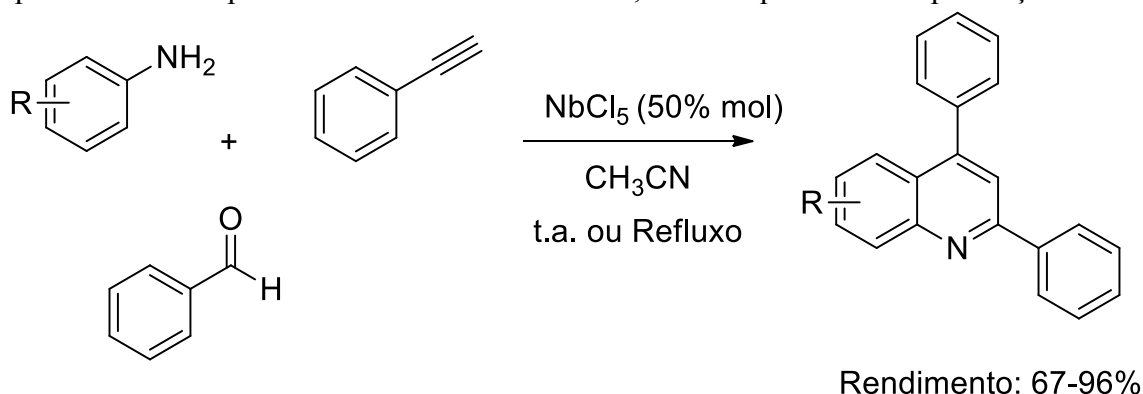
Por fim objetivou-se realizar o estudo fotofísico dos produtos obtidos por absorção no UV-vis e emissão de fluorescência e realizar o cálculo de seus respectivos rendimentos quânticos, assim como estudar o efeito do solvente sobre a atividade fotofísica dessa classe de compostos para verificar sua utilização como corantes sensibilizadores em dispositivos fotoeletroquímicos de Gratzel.

3. ATIVIDADES REALIZADAS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1. Síntese de derivados 2,4-difenilquinolínicos

Recentemente nosso grupo de pesquisa demonstrou que o NbCl_5 promove a RMC entre derivados da anilina, benzaldeído e fenilacetileno levando a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolina em bons rendimentos e em bons tempos reacionais variando de 24 à 96 horas (Esquema 12) (ANDRADE, SANTOS, SILVA-FILHO, 2014).

Esquema 12: RMC para a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolinas na presença de NbCl_5 .



Nesses estudos as reações foram realizadas em sistema fechado sob atmosfera de ar, à temperatura ambiente ou sob refluxo, com agitação constante e utilizando acetonitrila (CH_3CN) anidra como solvente. Utilizou-se o NbCl_5 como catalisador, na proporção de 50% em mol para cada derivado de anilina utilizado. Essa quantidade foi utilizada devido a melhores resultados obtidos em experimentos laboratoriais feitos anteriormente, onde foram testadas quantidades de 10%, 25%, 50%, 75% e 100%.

Dentre os resultados obtidos foi verificado que quando se utilizou a *p*-nitroanilina, benzaldeído e fenilacetileno, as reações mesmo à temperatura ambiente apresentaram um alto rendimento (Tabela 6).

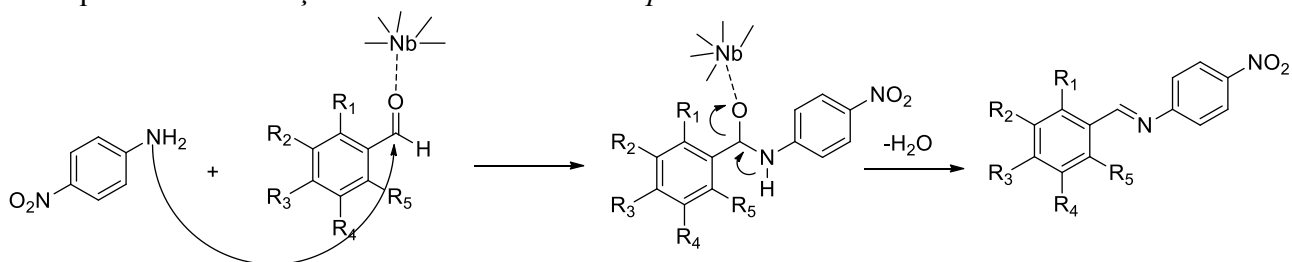
Tabela 6: Reação Multicomponente entre *p*-nitroanilina, benzaldeído e fenilacetileno catalisada por NbCl₅.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
25	96	93
110	24	96

Devido a estes resultados e ao objetivo de nosso grupo de pesquisa no desenvolvimento de compostos orgânicos com potencial aplicação como corantes sensibilizadores para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos de Grätzel, resolvemos dar continuidade a estes estudos mantendo-se constante o derivado de anilina utilizado, *p*-nitroanilina, por causa dos excelentes resultados obtidos com este derivado e variando-se os derivados de benzaldeído, na presença de NbCl₅ (ANDRADE, SANTOS, SILVA-FILHO, 2014).

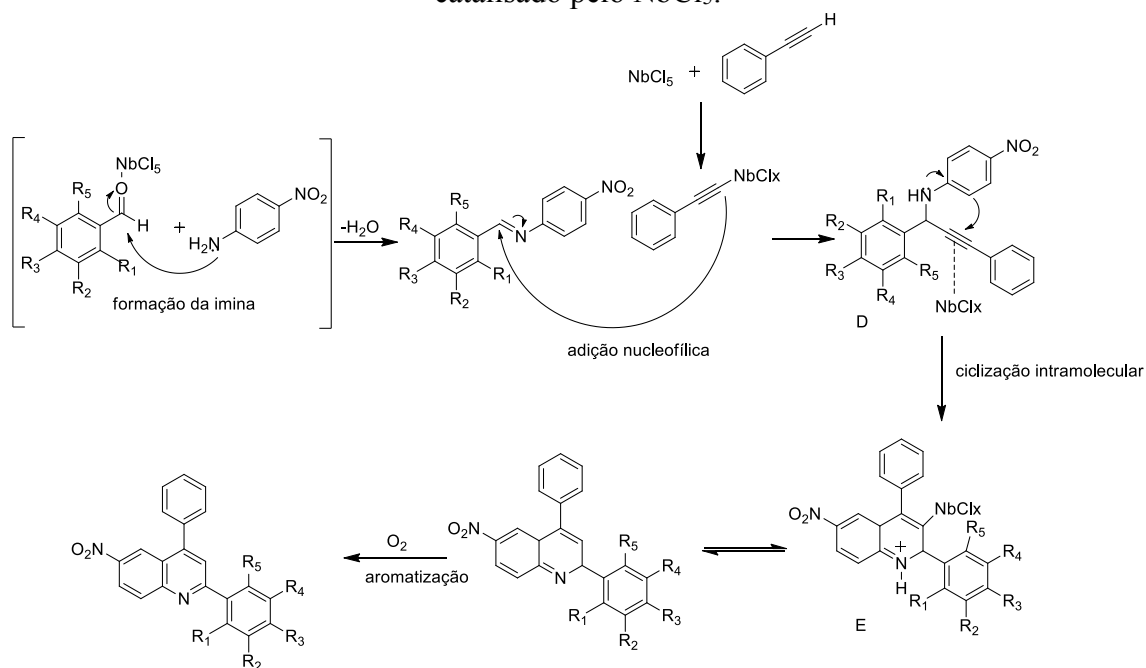
Mecanicamente, a RMC para a síntese de derivados de difenilquinolinas ocorre inicialmente pela formação de uma base de Schiff *in situ* entre o derivado de benzaldeído utilizado e o derivado de anilina na presença do NbCl₅ (Esquema 13). Nesse processo o NbCl₅ promove a ativação do derivado de benzaldeído pela coordenação com o oxigênio da carbonila, reduz assim a densidade eletrônica da ligação dupla e deixa menor a energia do orbital LUMO, permitindo assim o ataque da amina. A sua formação e consumo pode ser verificada através do acompanhamento por cromatografia em camada delgada. Esse processo de condensação leva a formação da imina (Esquema 13).

Esquema 13: Formação da base de Schiff entre *p*-nitroanilina e derivados de benzaldeído



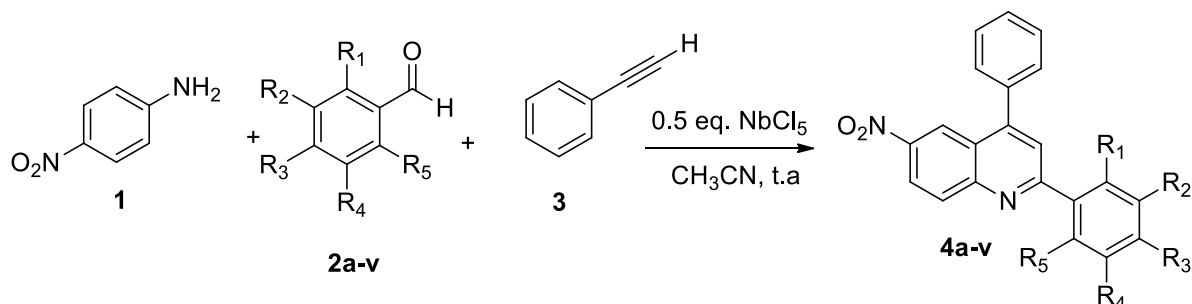
Esta imina (dieno) sofre uma reação de aza-Diels-Alder com o fenilacetileno (dienófilo), que também está coordenado a uma molécula de NbCl_5 através da ligação tripla, o NbCl_5 atua como um ácido de Lewis duro, a ligação tripla tem sua densidade eletrônica reduzida por este motivo, assim a energia do LUMO desse dienófilo é diminuída resultando em uma maior interação entre HOMO (dieno) - LUMO (dienófilo) como é esperado teoricamente em uma reação do tipo Diels-Alder, essa etapa resulta em um intermediário propargilamina (**D**). Esse intermediário **D** possui uma ligação tripla ativada pelo NbCl_5 e assim é muito reativo promovendo um ataque nucleofílico intramolecular pelo anel fenílico N-substituído ligado ao nitrogênio, essa ciclização intermolecular forma o intermediário **E**, que passa por uma isomerização liberando o NbCl_5 ao fim do ciclo catalítico e na presença de um agente oxidante, neste caso o próprio oxigênio do ar atmosférico, promove a formação do derivado da 6-nitro-2,4-difenilquinolina. O mecanismo de reação pode ser visto na Figura 18.

Figura 18: Mecanismo para RMC de formação dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina catalisado pelo NbCl_5 .



Dando início ao desenvolvimento de nosso projeto de pesquisa proposto, utilizamos o pentacloroeto de Nióbio (NbCl_5) como ácido de Lewis para promover a reação multicomponente entre a *p*-nitroanilina (**1**) (1,0 mmol), os derivados de benzaldeído (**2a-v**) (1,0 mmol) e o fenilacetileno (**3**) (1,1 mmol), obtendo os derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina (**4a-v**) (Esquema 14).

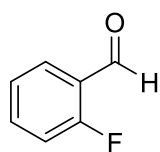
Esquema 14: Reação multicomponente catalisada por NbCl_5 .



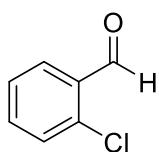
As reações multicomponente foram realizadas na presença de NbCl_5 , sob atmosfera de ar, à temperatura ambiente e utilizando CH_3CN anidra como solvente. Não variou-se o solvente pois alguns ensaios realizados anteriormente em nosso laboratório mostraram melhores resultados neste solvente polar aprótico que estabiliza o NbCl_5 . O tempo reacional foi fixado em 96 horas após testes realizados através do acompanhamento das reações usando cromatografia em camada delgada (CCD), eluindo-se com hexano:acetato de etila 8:2 ou 7:3 (v/v) dependendo do produto obtido. Foi observado que nesse período se obteve os melhores rendimentos e após esse tempo não tínhamos grandes mudanças. Foi utilizado NbCl_5 como ácido de Lewis, na proporção de 50% em mol para cada derivado de benzaldeído utilizado.

Os derivados de benzaldeído que foram utilizados em nossos experimentos estão mostrados na Figura 19.

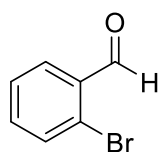
Figura 19: Derivados de benzaldeídos usados nas reações multicomponentes.



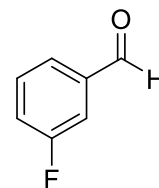
2a



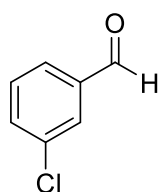
2b



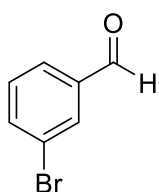
2c



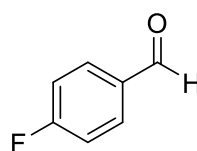
2d



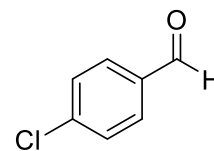
2e



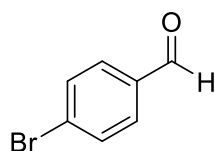
2f



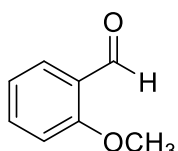
2g



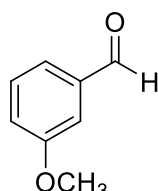
2h



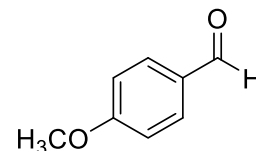
2i



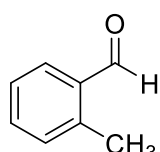
2j



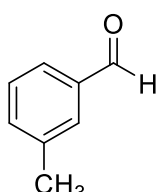
2k



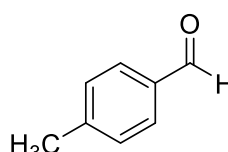
2l



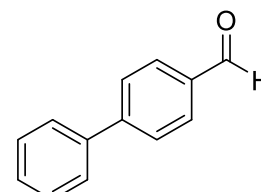
2m



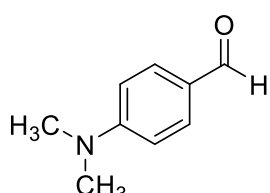
2n



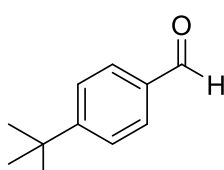
2o



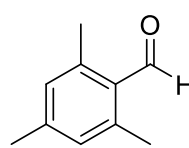
2p



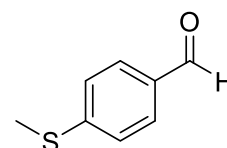
2q



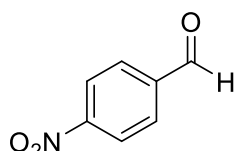
2r



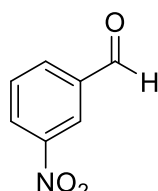
2s



2t



2u



2v

A obtenção de diferentes tipos de substituições nos derivados quinolínicos também é justificada pelo fato de que com a alteração dos tipos de substituintes, as propriedades fotoquímicas e fotofísicas podem ser alteradas (GRIFFITHS, MILLAR, BAHRA, 1995; CHRISTIE, LUI, 1999; HELDT, et al., 1995) intensificando ou diminuindo o caráter fluorescente e também podem deslocar batocromicamente o comprimento de onda máximo de absorção (λ_{max}) para diferentes regiões do espectro da luz visível.

Os resultados obtidos na síntese dos derivados quinolínicos são descritos na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados obtidos pela reação multicomponente catalisada por NbCl₅.

<i>Benzaldeído</i>	R₁	R₂	R₃	R₄	R₅	Rend.(%)	Cor (sólido)
2a	F	H	H	H	H	87 (4a)	Branco amarelado
2b	Cl	H	H	H	H	92 (4b)	Amarelo
2c	Br	H	H	H	H	81 (4c)	Branco amarelado
2d	H	F	H	H	H	75 (4d)	Branco amarelado
2e	H	Cl	H	H	H	98 (4e)	Branco amarelado
2f	H	Br	H	H	H	79 (4f)	Branco amarelado
2g	H	H	F	H	H	98 (4g)	Branco
2h	H	H	Cl	H	H	86 (4h)	Branco amarelado
2i	H	H	Br	H	H	98 (4i)	Amarelo
2j	OCH ₃	H	H	H	H	93 (4j)	Amarelo
2k	H	OCH ₃	H	H	H	79 (4k)	Branco amarelado
2l	H	H	OCH ₃	H	H	71 (4l)	Amarelo
2m	CH ₃	H	H	H	H	83(4m)	Amarelo esverdeado
2n	H	CH ₃	H	H	H	78 (4n)	Branco Amarelado
2o	H	H	CH ₃	H	H	82 (4o)	Amarelo
2p	H	H	C ₆ H ₅	H	H	98 (4p)	Amarelo
2q	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	70 (4q)	Vermelho

<i>Benzaldeído</i>	R₁	R₂	R₃	R₄	R₅	Rend.(%)	Cor (sólido)
2r	H	H	C(CH ₃) ₃	H	H	78 (4r)	Branco amarelado
2s	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	79 (4s)	Amarelo
2t	H	H	SCH ₃	H	H	75 (4t)	Amarelo
2u	H	H	NO ₂	H	H	56 (4u)	Branco amarelado
2v	H	NO ₂	H	H	H	54 (4v)	Branco amarelado

Os produtos foram obtidos puros e caracterizados por métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN-¹H, RMN-¹³C, IV e MS).

Quando é feita uma análise da Tabela 7 é possível observar a alta eficiência do pentacloro de Nióbio como ácido de Lewis, nas reações entre derivados de benzaldeído (**2a-v**), *p*-nitroanilina (**1**) e fenilacetileno (**3**), para síntese de derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina (**4a-v**).

Ao usar derivados do benzaldeído com grupos retiradores e doadores de elétrons a reação mostrou ótimos rendimentos para ambos os grupos. Esses elevados rendimentos são melhores observados quando utilizamos os derivados com substituintes retiradores de elétrons, isso pode ser devido ao aumento da capacidade de coordenação do benzaldeído com o ácido de Lewis (NbCl₅), o que pode ajudar na adição subsequente do grupo amina da *p*-nitroanilina ao grupo carbonila do derivado benzaldeído. Uma das exceções a respeito do rendimento é da reação feita com o 3-nitrobenzaldeído e o 4-nitrobenzaldeído (**4u** e **4v**) que em uma primeira análise teórica em relação a etapa de formação da base de Schiff, deveria apresentar maiores rendimentos pois em aldeídos aromáticos com grupos elétrons retiradores é aumentado o caráter positivo do carbono da carbonila por efeito de ressonância e isso facilita o ataque nucleofílico da *p*-nitroanilina (PHILLIPS, MURPHY, 1951), mas apesar disso essas reações apresentaram rendimentos menores quando comparados com os outros derivados, portanto esse menor rendimento pode estar relacionado a baixa solubilidade apresentada pelos compostos 3-

nitrobenzaldeído e o 4-nitrobenzaldeído, onde quando em meio reacional é observado que mesmo com agitação constante após algum tempo, parte dos reagentes se apresenta presa nas paredes dos balões de reação e presume-se que esses compostos sejam poucos solúveis procedendo estes resultados. Outra explicação pode ser devido ao fato destes compostos apresentarem em suas estruturas o átomo de oxigênio e assim como o NbCl_5 tem um alto caráter oxofílico isso dificulta a reação, pois passam a existir mais pontos de complexação entre NbCl_5 /base de Schiff.

A reação com alguns derivados do benzaldeído onde existem grupos substituintes volumosos na posição *orto* (**4b** e **4c**) aconteceram com rendimentos menores quando comparados a outras posições, mas mesmo assim com bons rendimentos apesar do efeito de impedimento estérico.

Outro aspecto importante que pode ser analisado é a respeito das cores dos compostos. Como o objetivo do projeto é a utilização destes como corantes em células solares fotoeletroquímicas, a cor é algo essencial, pois os corantes apresentam um espectro de absorção luminosa compreendido no intervalo de comprimento de onda da radiação visível que varia de 300 nm à 700 nm (ROUESSAC, F., ROUESSAC, A., 2007). Essa coloração é justificada pelo fato de que os compostos sintetizados apresentam um grande número de duplas ligações conjugadas em sua estrutura, possibilitando a estes a absorção da radiação na faixa da luz visível (MORRISON, BOYD, 1996).

Como já mencionado anteriormente, existem muitos estudos visando à síntese de derivados quinolínicos. Assim é possível fazer uma comparação dos resultados para verificar a viabilidade do método. Na Tabela 8 podemos observar os dados encontrados na literatura (LEARDINI, et al., 1992; SARMA, PRAJAPATI, 2008; ANVAR et al., 2002; LEKHOK, PRAJAPATI, BORUAH, 2008; KULKARNI, TÖRÖK, 2010; NEDELTCHEV, HAN, BHOWMIK, 2010; YAO et al., 2012; DAS et al., 2011; ZHANG et al., 2013) entre temperatura,

rendimento, tipo de solvente, catalisador e tempo nas reações de síntese dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina.

Tabela 8: Comparação entre os dados descritos na literatura e os produtos obtidos na síntese de derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolinas entre a *p*-nitroanilina, o benzaldeído e o fenilacetileno.

	Catalisador	Solvente	Temperatura (C°)	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	NbCl₅	CH₃CN	t.a.	5760	93
2	YCl ₃	----	180 (MO) ^c	8	63
3	K ₅ CoW ₁₂ O ₄₀ .3H ₂ O	----	90 (MO) ^c	10	90
4	Fe(OTf) ₃	----	100	180	69
5	In/HCl	H ₂ O	Refluxo	1080	77
6	H ₂ SO ₄	CH ₃ COOH	Refluxo	240	93
7	K-10 ^a	----	100 (MO) ^c	10	72
8	Zn(OTf) ₂	[hmim]PF ₆ ^b	90	120	90
9	In(OTf) ₃	----	110 (MO) ^c	300	87
10	FeCl ₃	CH ₃ CN	Refluxo	45	61

a- Montmorillonita [(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.nH₂O]

b- Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio

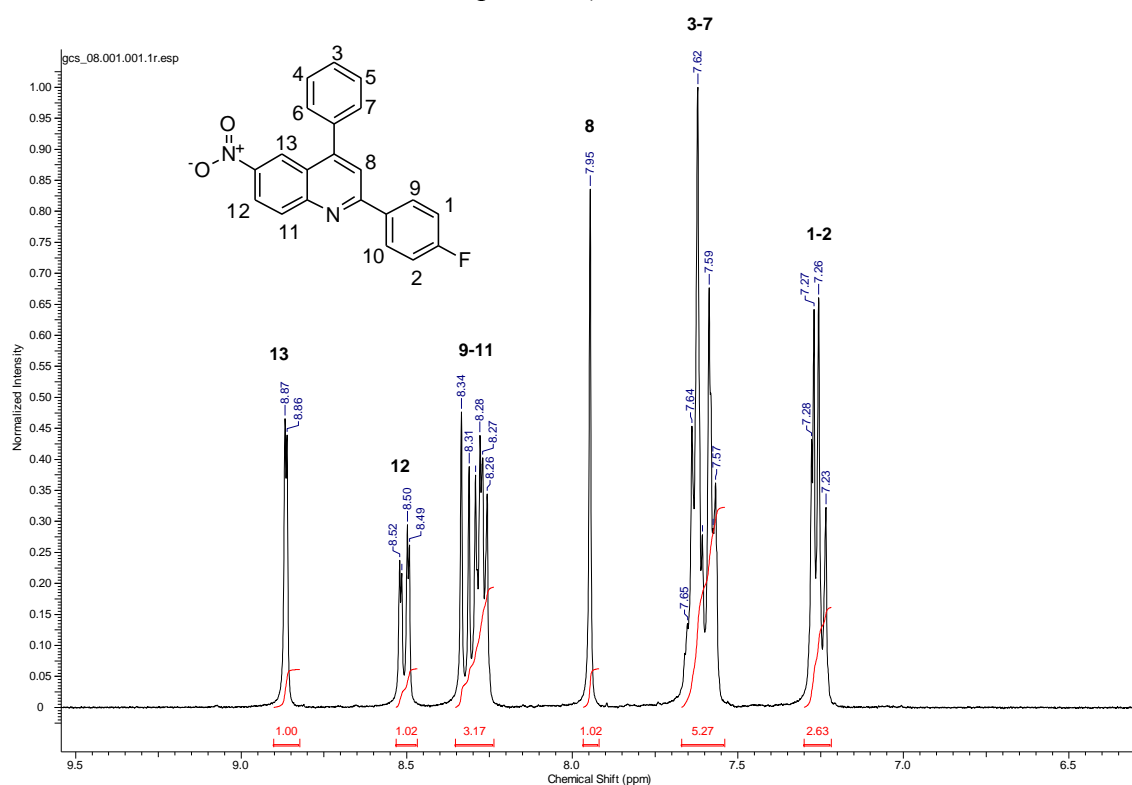
c- MO - irradiação de micro-ondas

Ao compararmos os resultados apresentados na Tabela 8, podemos notar que o pentacloro de Nióbio promove a reação multicomponente em tempos reacionais maiores do que outros catalisadores que tem sido utilizados, mas como vantagem podemos destacar que os altos rendimentos usando o NbCl₅ são obtidos em temperatura ambiente e sem uso de irradiação

micro-ondas, além disso usamos atmosfera de ar enquanto que muitos dos outros processos necessitam de atmosfera inerte, aumentando assim o custo de produção destes compostos.

Os espectros dos compostos sintetizados neste trabalho são altamente semelhantes, portanto optamos por apresentar a atribuição de apenas um espectro. Podemos então ver abaixo a atribuição dos sinais espectrais de RMN ^1H do composto **4g**.

Figura 20: Espectro de RMN de ^1H do composto **4g** (2-(4-fluorofenil)-6-nitro-4-fenilquinolina) em CDCl_3



Analisando o espectro de RMN de ^1H para o composto **4g** (Figura 20) podemos observar um multipeto de 7,23-7,28 ppm integrando para 2 hidrogênios correspondente aos prótons H1 e H2 que estão mais desblindados devido a proximidade ao halogênio, um multipeto de 7,57-7,65 ppm referente aos prótons H3, H4, H5, H6 e H7 do grupo fenílico substituído na posição 4 do núcleo quinolínico, com integral de valor 5. Em 7,95 ppm observa-

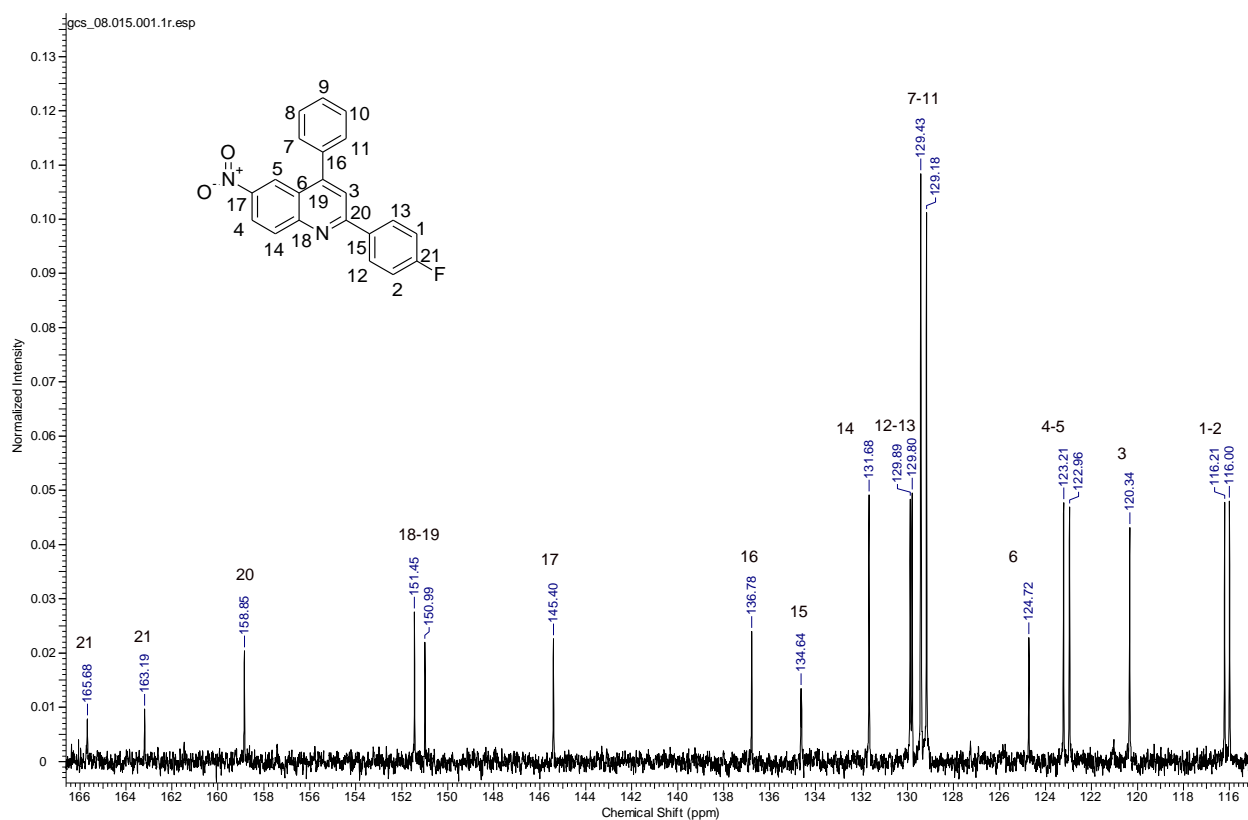
se um singleto de integral 1 correspondente ao próton H8. Um multiplete de integral 3 é encontrado em 8,26-8,34 ppm e é atribuído aos prótons H9, H10, H11. Em 8,49 ppm temos um duplo duplete com integral 1 correspondente ao próton H12. Um duplete é visualizado em 8,86 ppm de integral 1 referente ao próton H13. Tudo isto está sumarizado na Tabela 9.

Tabela 9: Dados espectrais de RMN de ^1H do composto **4g** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
7,23-7,28	H-1, H-2	m	
7,57-7,65	H-3, H-4, H-5, H-6 e H-7	m	
7,95	H-8	s	
8,26-8,34	H-9, H-10, H-11	m	
8,49	H-12	dd	$J_1= 9,0$ Hz e $J_2= 2,3$ Hz
8,86	H-13	d	$J_1= 2,3$ Hz

A seguir é apresentada a atribuição dos sinais espectrais de RMN de C^{13} do composto **4g**.

Figura 21: Espectro de RMN de C^{13} do composto **4g** (2-(4-fluorofenil)-6-nitro-4-fenilquinolina) em $CDCl_3$



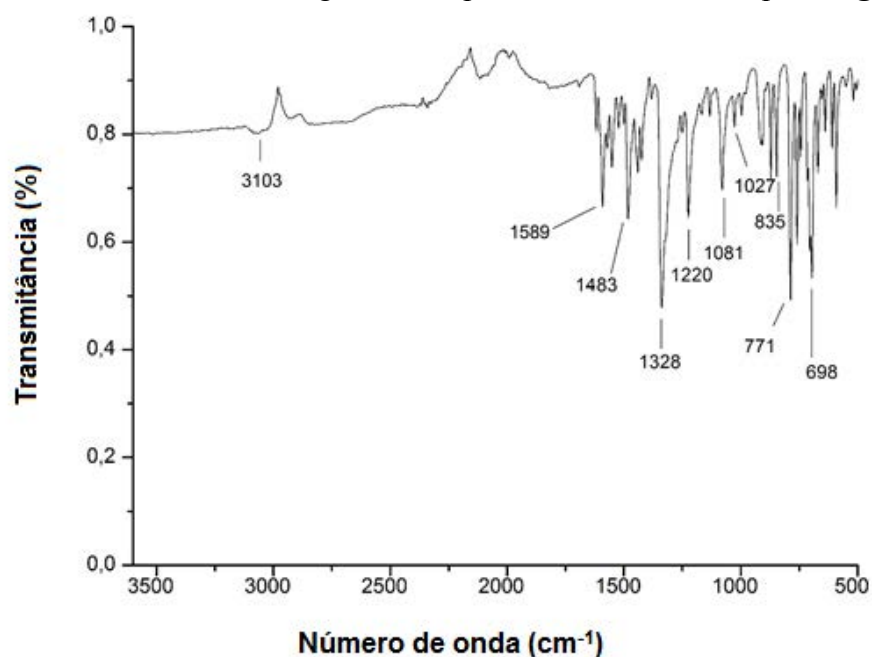
Na Figura 21 temos o espectro de RMN ^{13}C do composto **4g** onde temos todos os sinais com valores acima de 115 ppm que é característico de carbonos aromáticos. O flúor contém spin 1/2, assim é possível observar no espectro de carbono 13 um acoplamento heteronuclear $^{13}C - ^{19}F$, sendo que o carbono 21 aparece desdobrado. Este sinal é observado em campo baixo por causa da eletronegatividade do átomo de flúor e tem constante de acoplamento com valor de 250 Hz (PAVIA; LAMPAMN; KRIZ, 2001). Os outros carbonos do anel fenílico ligado ao flúor também apresentaram desdobramento e os valores da constante de acoplamento são vistos na Tabela 10, onde também é mostrada a atribuição dos sinais referentes a cada Carbono.

Tabela 10: Dados espectrais de RMN de ^{13}C do composto **4g** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição
165,4 ($J = 250$ Hz)	C ₂₁
158,8	C ₂₀
151,4	C ₁₉
150,9	C ₁₈
145,4	C ₁₇
136,7	C ₁₆
134,6 ($J = 2,9$ Hz)	C ₁₅
131,6	C ₁₄
129,8 ($J = 8,8$ Hz)	C ₁₃ e C ₁₂
129,4	C ₁₁ , C ₁₀ e C ₉
129,1	C ₇ e C ₈
124,7	C ₆
123,2	C ₅
122,9	C ₄
120,3	C ₃
116,1 ($J = 22$ Hz)	C ₂ e C ₁

Devido à similaridade dos grupamentos e dos compostos, decidimos mostrar com mais detalhes a análise de FTIR de apenas uma molécula.

Figura 22: Espectro de FTIR do composto 4g.

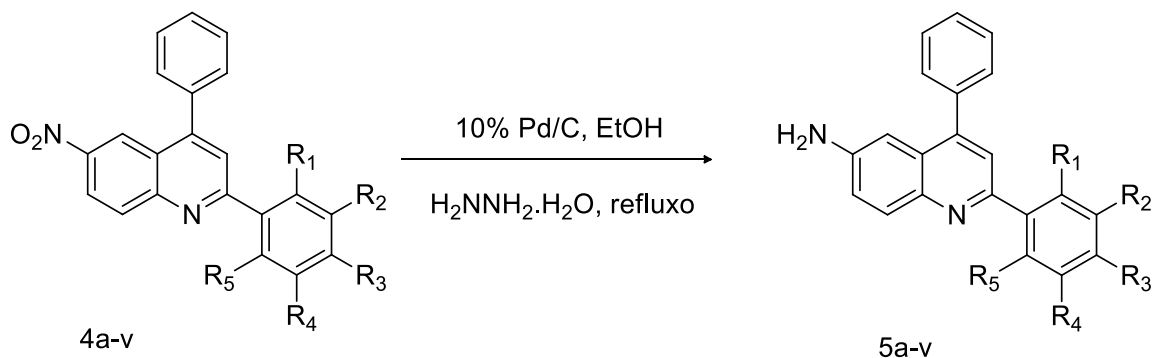


Na Figura 22, observa-se na região abaixo de 1600 cm^{-1} a presença de picos afilados característicos de moléculas insaturadas. Vários modos de vibração entram em ressonância na faixa de frequência marcada de $1483 - 1589\text{ cm}^{-1}$, entres estes sinais estão as deformações angulares C-N do anel e o sinal próximo à 1550 cm^{-1} pode representar o estiramento C=C de compostos aromáticos. A banda em 1328 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação axial da ligação C-N do anel. As bandas marcadas na região de menor número de onda ($698, 771, 835\text{ cm}^{-1}$), estão onde há varias vibrações que pertencem a deformações angulares de esqueletos de anéis aromáticos e a deformação axial da ligação C-F do anel. A banda em 3103 cm^{-1} abrange sinais de estiramentos C-H de aromáticos.

3.2 Reações de redução do grupo nitro para preparação de derivados de 6-amino-2,4-difenilquinolinas

Ao dar continuidade ao projeto, realizamos a redução do grupo nitro presente nos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolinas sintetizadas. A reação de redução do grupo nitro de alguns derivados foi realizada reagindo-se os derivados **4a – 4v** com paládio suportado em carbono na presença de hidrazina monohidratada e utilizando etanol como solvente em um sistema de refluxo, conforme descrito na literatura (NEDELTCHEV, HAN, BHOWMIK, 2010) (Esquema 15).

Esquema 15: Redução do(s) grupo(s) nitro dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina



Inicialmente foi feito um teste com a molécula 6-nitro-2,4-difenilquinolina seguindo o mesmo procedimento da literatura, onde foi obtido um rendimento de 95%. Com esse alto rendimento, começamos então a realizar as reações com alguns dos derivados quinolínicos sintetizados.

Os resultados parciais obtidos na síntese dos derivados amino-quinolínicos são descritos na Tabela 11.

Tabela 11: Redução do grupo nitro dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina.

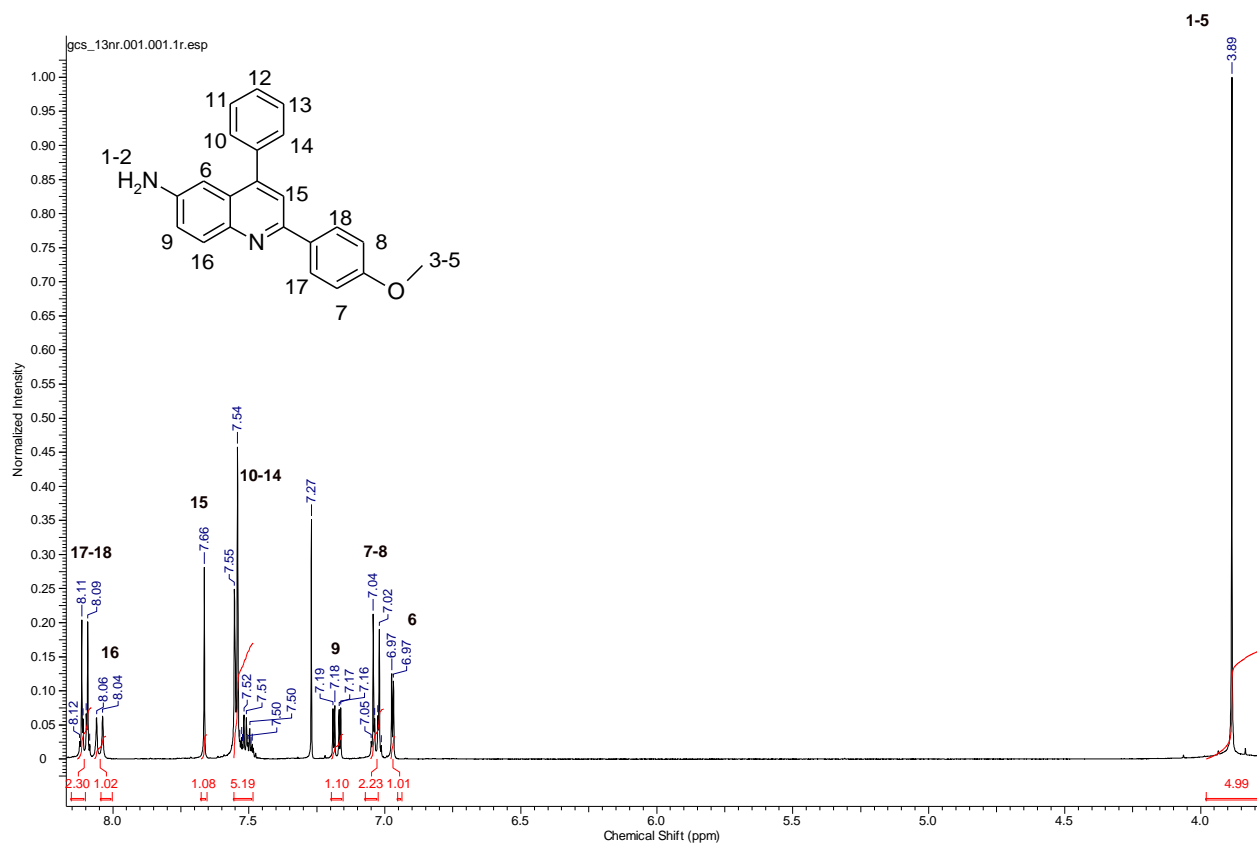
<i>Derivado quinolínico</i>	R₁	R₂	R₃	R₄	R₅	Rend. (%)	Cor (sólido)
4a	F	H	H	H	H	91 (5a)	Amarelo
4b	Cl	H	H	H	H	94 (5b)	Laranja
4c	Br	H	H	H	H	93 (5c)	Amarelo
4d	H	F	H	H	H	84 (5d)	Amarelo
4e	H	Cl	H	H	H	92 (5e)	Amarelo
4f	H	Br	H	H	H	90 (5f)	Amarelo
4g	H	H	F	H	H	84 (5g)	Amarelo
4h	H	H	Cl	H	H	80 (5h)	Amarelo escuro
4i	H	H	Br	H	H	87 (5i)	Marrom avermelhado
4j	OCH ₃	H	H	H	H	74 (5j)	Marrom avermelhado
4k	H	OCH ₃	H	H	H	90 (5k)	Marrom avermelhado
4l	H	H	OCH ₃	H	H	85 (5l)	Amarelo escuro
4m	CH ₃	H	H	H	H	65 (5m)	Amarelo escuro
4n	H	CH ₃	H	H	H	70 (5n)	Laranja
4o	H	H	CH ₃	H	H	72 (5o)	Laranja
4p	H	H	C ₆ H ₅	H	H	92 (5p)	Marrom
4q	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	91 (5q)	Laranja escuro
4r	H	H	C(CH ₃) ₃	H	H	93 (5r)	Amarelo escuro
4s	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	89 (5s)	Amarelo
4t	H	H	SCH ₃	H	H	91 (5t)	Marrom
4u	H	H	NO ₂	H	H	84 (5u)	Marrom
4v	H	NO ₂	H	H	H	82 (5v)	Marrom claro

A obtenção dos derivados amino é justificada, pois este grupo apresenta melhores características físicas e químicas para potencial utilização em dispositivos eletrônicos orgânicos como mostrado na literatura (NEDELTCHEV, HAN, BHOWMIK, 2010).

Todos os compostos amino foram preparados com sucesso através de hidrogenação com mono-hidrato de hidrazina sobre o catalisador Pd/C em solução de etanol com bons rendimentos.

Os espectros dos compostos aminoquinolínicos sintetizados também são semelhantes e assim novamente optamos por apresentar a atribuição de apenas um espectro. Podemos então ver abaixo a atribuição dos sinais espectrais de RMN H^1 do composto **51**.

Figura 23: Espectro de RMN de H^1 do composto **51** (2-(4-metoxifenil)-6-amino-4-fenilquinolina) em $CDCl_3$



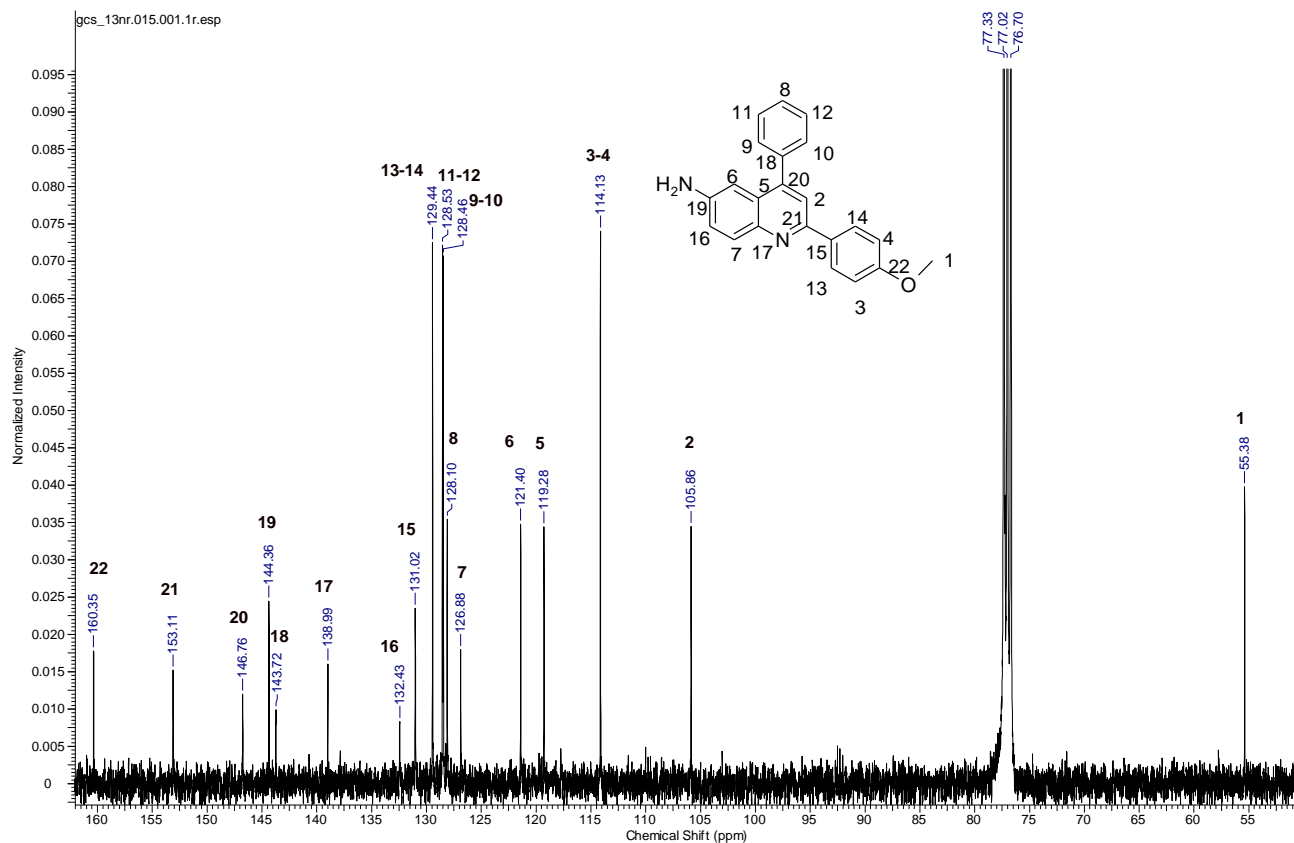
Analisando o espectro de RMN de ^1H para o composto **51** (Figura 23) podemos observar um multipletto de 8,12 – 8,09 ppm integrando para 2 hidrogênios correspondente aos prótons H17 e H18 que estão mais desblindados, um dupletto integrando para 1 hidrogênio referente ao próton H16 em 8,05 ppm. Em 7,66 ppm observa-se um singletto de integral 1 correspondente ao próton H15. Um multipletto de 7,55-7,49 ppm referente aos prótons H14, H13, H12, H11 e H10 do grupo fenílico substituído na posição 4 do núcleo quinolínico, com integral de valor 5. Em 7,18 ppm temos um duplo dupletto com integral 1 correspondente ao próton H9. Um multipletto de integral 2 é encontrado em 7,05 -7,01 ppm e é atribuído aos prótons H7 e H8. Um dupletto é visualizado em 6,97 ppm de integral 1 referente ao próton H6. Por fim observa-se um sinal intenso em 3,89 ppm que integra para 5 hidrogênios, que são o H1 e H2, presentes no grupo amino e o H3, H4 e H5 do grupo metóxi. Tudo isto esta sumarizado na Tabela 12.

Tabela 12: Dados espectrais de RMN de ^1H do composto **51** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
3,89	H-1, H-2, H-3, H-4, H-5	s	
6,97	H-6	d	$J_1 = 2,5$ Hz
7,05 – 7,01	H-7 e H-8	m	
7,18	H-9	dd	$J_1 = 8,8$ Hz e $J_2 = 2,5$ Hz
7,55 – 7,49	H-10, H-11, H-12, H-13, H-14	m	
7,66	H-15	s	
8,05	H-16	d	$J_1 = 8,8$ Hz
8,12 – 8,09	H-17, H-18	m	

A seguir é apresentada a atribuição dos sinais espectrais de RMN de C^{13} do composto **51**.

Figura 24: Espectro de RMN de C^{13} do composto **51** (2-(4-metoxifenil)-6-amino-4-fenilquinolina) em $CDCl_3$



Na Figura 24 temos o espectro de RMN ^{13}C do composto **51** onde temos um sinal em 55,3 referente ao C_1 do grupo metóxi. Um sinal em 105,7 ppm que corresponde ao C_2 e todos os outros sinais tem valores acima de 114 ppm que é característico de carbonos aromáticos.

Na Tabela 13 é mostrada a atribuição dos sinais referentes a cada Carbono.

Tabela 13: Dados espectrais de RMN de ^{13}C do composto **51** (CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
55,3	C ₁
105,8	C ₂
114,1	C ₃ e C ₄
119,2	C ₅
121,4	C ₆
126,8	C ₇
128,1	C ₈
128,4	C ₉ e C ₁₀
128,5	C ₁₁ e C ₁₂
129,4	C ₁₃ e C ₁₄
131,0	C ₁₅
132,4	C ₁₆
138,9	C ₁₇
143,7	C ₁₈
144,3	C ₁₉
146,7	C ₂₀
153,1	C ₂₁
160,3	C ₂₂

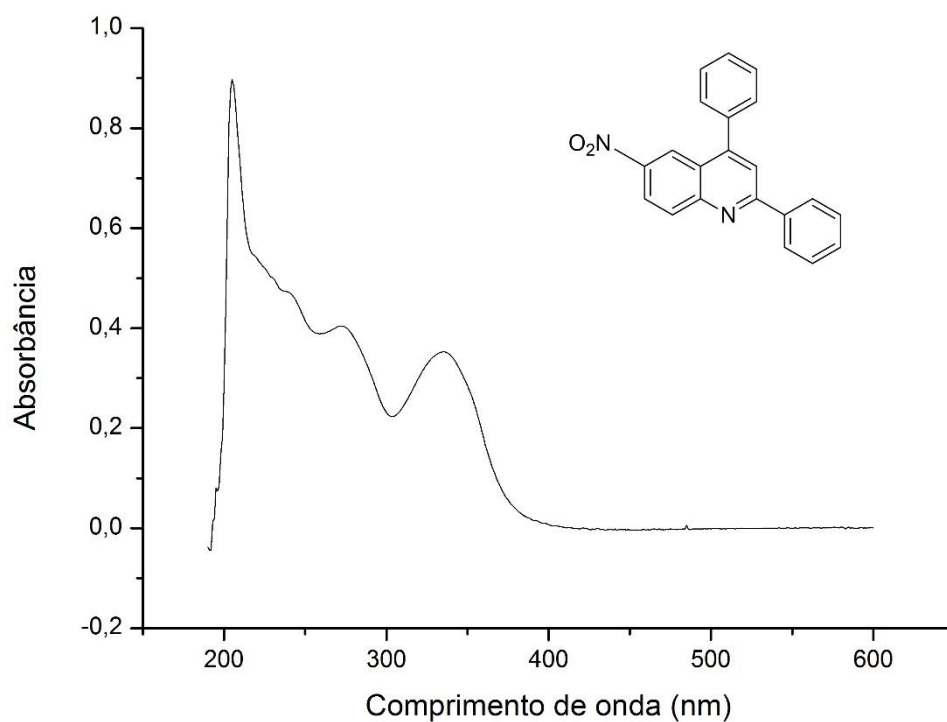
3.3 Caracterização fotofísica dos derivados quinolínicos sintetizados.

Para o uso como corante sensibilizador de dispositivos fotoeletroquímicos de Grätzel o composto deve apresentar algumas características, entre elas estão: 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.

Assim primeiramente a caracterização óptica dos derivados quinolínicos sintetizados foi feita através da análise dos espectros de absorção UV-Vis em solução, onde foi possível obter informações necessárias para entender os processos fotoquímicos e fotofísicos que esses derivados apresentam, obtendo informações a respeito da estrutura eletrônica dos compostos estudados, bem como informações a respeito de seus processos de emissão e absorção.

Uma análise do deslocamento do λ_{\max} pode ser feita quando comparado o espectro da 6-nitro-2,4-difenilquinolina com os seus derivados substituídos. Na Figura 25 podemos observar a absorção da molécula 6-nitro-2,4-difenilquinolina em etanol com concentração em torno de 5×10^{-5} M.

Figura 25 - Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda da 6-nitro-2,4-difenilquinolina em etanol.



Na Figura 25 é possível observar que o comprimento de onda de absorção máxima da molécula de 6-nitro-2,4-difenilquinolina é de 335 nm em solução de etanol. A diferença no descolamento entre a 6-nitro-2,4-difenilquinolina e seus derivados substituídos é mostrada na análise das absorções UV-Vis na Figura 26 e na Tabela 14, onde as medidas foram feitas usando etanol como solvente com concentração em torno de 5×10^{-5} M.

Figura 26: Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina em etanol.

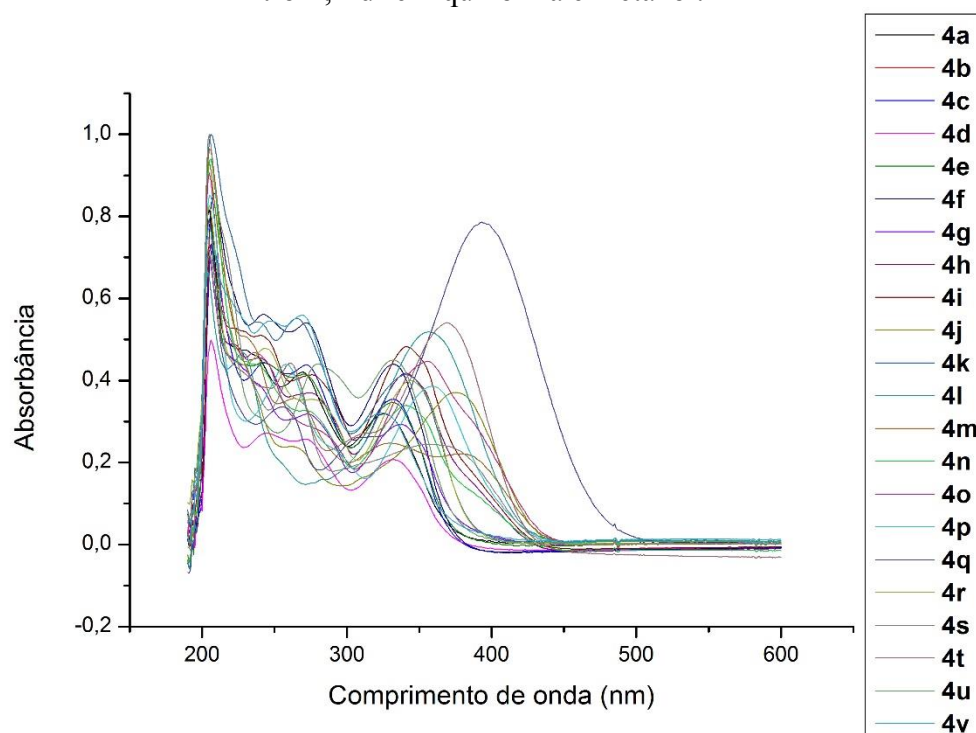


Tabela 14: Comprimento de onda máximo de absorção (λ_{\max}) para os derivados quinolínicos em etanol.

<i>Derivado</i>	R₁	R₂	R₃	R₄	R₅	λ_{\max} (nm)
<i>4</i>	H	H	H	H	H	335
<i>4a</i>	F	H	H	H	H	326
<i>4b</i>	Cl	H	H	H	H	375
<i>4c</i>	Br	H	H	H	H	332
<i>4d</i>	H	F	H	H	H	331
<i>4e</i>	H	Cl	H	H	H	332
<i>4f</i>	H	Br	H	H	H	332
<i>4g</i>	H	H	F	H	H	337
<i>4h</i>	H	H	Cl	H	H	341

<i>Derivado</i>	R₁	R₂	R₃	R₄	R₅	λ_{max} (nm)
<i>quinolínico</i>						
4i	H	H	Br	H	H	341
4j	OCH ₃	H	H	H	H	343
4k	H	OCH ₃	H	H	H	341
4l	H	H	OCH ₃	H	H	357
4m	CH ₃	H	H	H	H	379
4n	H	CH ₃	H	H	H	341
4o	H	H	CH ₃	H	H	356
4p	H	H	C ₆ H ₅	H	H	360
4q	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	393
4r	H	H	C(CH ₃) ₃	H	H	344
4s	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	358
4t	H	H	SCH ₃	H	H	369
4u	H	H	NO ₂	H	H	332
4v	H	NO ₂	H	H	H	325

Com esses valores foi possível analisar o efeito dos grupos substituintes no deslocamento em relação ao composto **4** (6-nitro-2,4-difenilquinolina), onde um grupo retirador de elétrons como o nitro (NO₂) tanto na posição *meta* quanto na *para* apresentou um deslocamento hipsocrômico, ou seja, um deslocamento da absorção para um λ menor. Assim como acontece com os substituintes halogênicos (F, Cl e Br) nas posições *orto* e *meta*, com exceção do cloro na posição *orto*.

Os halogênicos na posição *para* apresentaram um deslocamento batocrômico, ou seja, um deslocamento da absorção para um λ maior, assim como os substituintes doadores de

elétrons como metóxi (341-375 nm) e metila (341-379 nm) em qualquer posição. O grupo *terc*-butil apresentou um λ_{max} de 344 nm. O grupo tioéter (SCH₃), que atua como doador de elétrons, também apresentou um deslocamento batocrômico (369 nm).

Como era de se esperar e observado na Tabela 14 o composto que apresentou maior comprimento de onda máximo de absorção foi o **4q** (393 nm) que apresenta como substituinte o grupo dimetilamina e como já foi mostrado na Tabela 7 apresentou uma coloração avermelhada, pois esse grupo contém par de elétron não-ligante que são capazes de interagir com elétrons π do anel aromático. O segundo composto que apresentou maior valor de absorção e que após a síntese chamou atenção por sua cor (amarelo esverdeado) foi o contendo o substituinte metil na posição orto (**4m**) que resultou em uma absorção máxima em 379 nm.

Assim, em geral os compostos que continham grupos retiradores de elétrons como substituintes apresentaram menores valores de absorção máxima em comparação aos doadores de elétrons. Foi observado também que os grupos substituintes retiradores de elétrons tem uma maior absorção quando em posição *para*. Com exceção do grupo cloro substituído que na posição *orto* apresenta uma maior absorção.

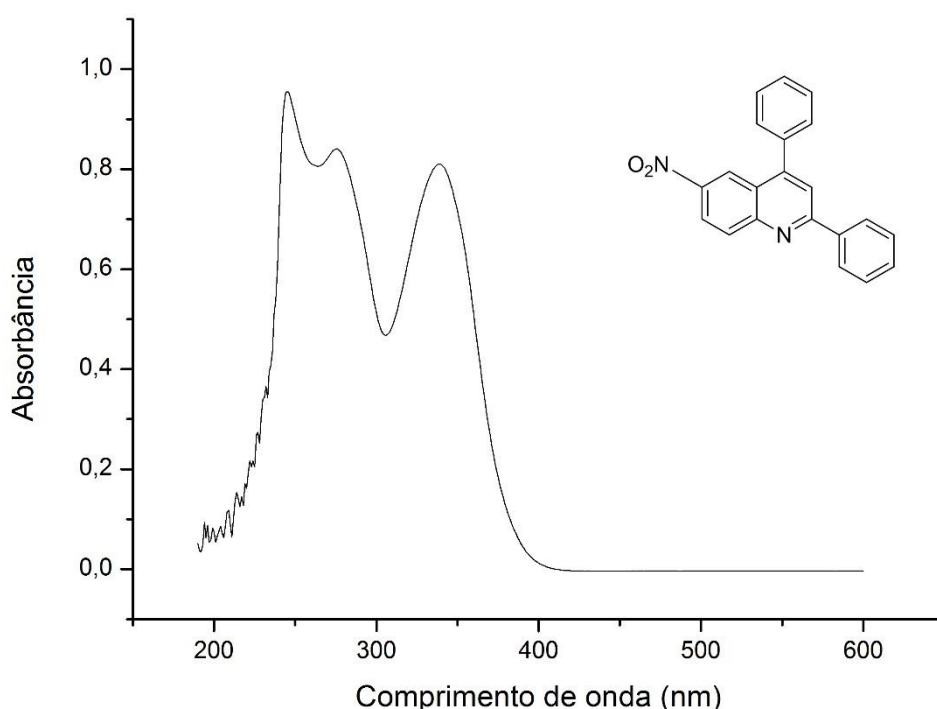
Ao aumentar a conjugação inserindo um substituinte fenil na posição *para*, o valor de absorção de comprimento de onda máximo desloca batocrômicamente para 360 nm, esse efeito já era esperado, pois se sabe que ao aumentar a conjugação de um composto o comprimento de onda máximo desloca batocrômicamente.

Objetivando analisar os resultados em diferentes solventes as medidas foram realizadas também em clorofórmio, sabendo que essa mudança de solvente causa uma variação de posição, intensidade e formato da banda de absorção como pode ser observado quando comparadas a Figura 25 e Figura 27. O motivo dessa variação nos resultados é pela interação entre soluto e solvente que altera a diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado causando comprimentos de ondas maiores ou menores. Assim essa interação entre o soluto e o

solvente aumenta com o aumento da polaridade do solvente e então fica dependente do que é mais fortemente estabilizado nessa interação, o estado fundamental ou o excitado.

Na Figura 27 podemos observar a absorção da molécula 6-nitro-2,4-difenilquinolina em clorofórmio com concentração em torno de 5×10^{-5} M.

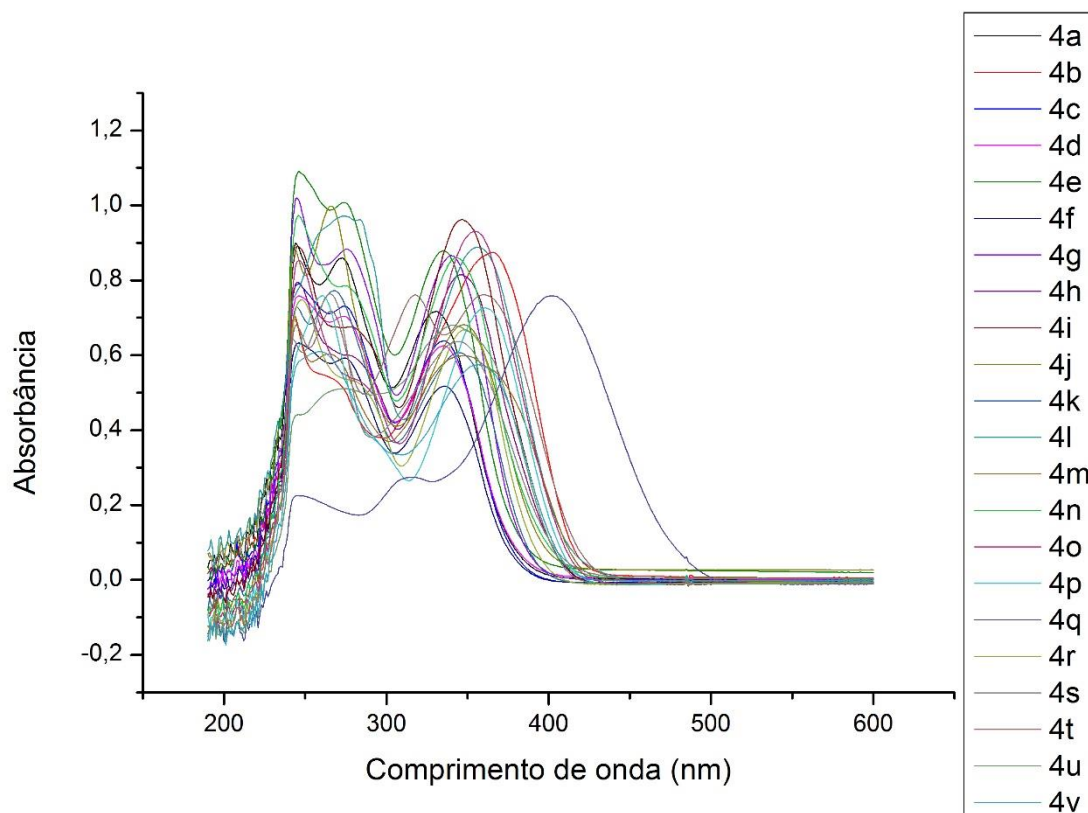
Figura 27: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda da 6-nitro-2,4-difenilquinolina em clorofórmio.



Na Figura 27 é possível observar que o comprimento de onda de absorção máxima da molécula de 6-nitro-2,4-difenilquinolina em clorofórmio é de 339 nm, inicialmente isso mostra que em comparação com o etanol o solvente clorofórmio desloca batocrômicamente o comprimento de onda da absorção máxima do composto. A diferença no descolamento entre a 6-nitro-2,4-difenilquinolina e seus derivados substituídos é mostrada na análise das absorções

UV-Vis na Figura 28 e na Tabela 15, onde as medidas foram feitas usando clorofórmio como solvente com concentração em torno de 5×10^{-5} M.

Figura 28: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina em clorofórmio.



Na Tabela 15 é mostrado a análise das absorções UV-Vis, onde as medidas foram feitas usando clorofórmio como solvente com finalidade de observar a variação dos resultados em função do solvente.

Tabela 15: Comprimento de onda máximo de absorção (λ_{\max}) para os derivados quinolínicos em clorofórmio.

<i>Composto</i>	R₁	R₂	R₃	R₄	R₅	λ_{\max} (nm)
<i>4</i>	H	H	H	H	H	335
<i>4a</i>	F	H	H	H	H	331
<i>4b</i>	Cl	H	H	H	H	366
<i>4c</i>	Br	H	H	H	H	335
<i>4d</i>	H	F	H	H	H	335
<i>4e</i>	H	Cl	H	H	H	335
<i>4f</i>	H	Br	H	H	H	336
<i>4g</i>	H	H	F	H	H	340
<i>4h</i>	H	H	Cl	H	H	347
<i>4i</i>	H	H	Br	H	H	347
<i>4j</i>	OCH ₃	H	H	H	H	347
<i>4k</i>	H	OCH ₃	H	H	H	345
<i>4l</i>	H	H	OCH ₃	H	H	356
<i>4m</i>	CH ₃	H	H	H	H	347
<i>4n</i>	H	CH ₃	H	H	H	343
<i>4o</i>	H	H	CH ₃	H	H	354
<i>4p</i>	H	H	C ₆ H ₅	H	H	361
<i>4q</i>	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	402
<i>4r</i>	H	H	C(CH ₃) ₃	H	H	349
<i>4s</i>	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	344
<i>4t</i>	H	H	SCH ₃	H	H	360
<i>4u</i>	H	H	NO ₂	H	H	341

<i>Composto</i>	R₁	R₂	R₃	R₄	R₅	λ_{\max} (nm)
4v	H	NO ₂	H	H	H	357

Através desses resultados foi possível analisar o efeito dos grupos substituintes no deslocamento. Diferentemente do que ocorreu quando em etanol, grupos retiradores de elétrons como o nitro (NO₂) tanto na posição *meta* quanto na *para* apresentaram um deslocamento batocrômico, ou seja, um deslocamento da absorção para um λ maior. Os halogênios (F, Cl e Br) nas posições *orto* e *meta* (331-336 nm), com exceção do cloro na posição *orto* (366 nm), apresentaram um deslocamento batocrômico. Na posição *para* (340-347 nm) os halogênios continuaram a ter os maiores valores em relação a outras posições como era esperado e apresentaram um deslocamento batocrômico, assim como os substituintes doadores de elétrons como metóxi (345-356 nm) e metila (343-354 nm) em qualquer posição. O grupo terc-butil apresentou um λ_{\max} de 349 nm. O grupo tioéter (SCH₃), também apresentou um deslocamento batocrômico (360 nm).

Novamente como esperado e observado na Tabela 15 o composto que apresentou maior comprimento de onda máximo de absorção foi o **4q** (402 nm) que apresenta como substituinte o grupo dimetilamina e como já foi mostrado na Tabela 7 apresentou uma coloração avermelhada. Assim, em geral os compostos que continham grupos retiradores de elétrons como substituintes apresentaram menores valores de absorção máxima em comparação aos doadores de elétrons. Foi observado também que os grupos substituintes retiradores de elétrons tem sua maior absorção quando em posição *para*. Com exceção do grupo cloro substituído que na posição *orto* apresenta sua maior absorção.

O deslocamento de absorção de comprimento de onda máximo para 361 nm ocorreu ao aumentar a conjugação inserindo um substituinte fenil na posição *para*.

Em geral foi observado o aumento do valor de absorção de comprimento de onda máximo na maioria dos compostos quando comparado o solvente clorofórmio com etanol, pois como é conhecido, a natureza do solvente tem influência, porque altera a polaridade da ligação durante a absorção. Nesse caso a diminuição da polaridade do solvente produz um deslocamento para comprimento de onda maior já que o estado excitado é mais polar do que o estado fundamental. Algumas exceções com valores consideráveis a esta observação é quanto aos compostos **4b**, **4j**, **4m**, **4s**. Esses quatro compostos continham um substituinte na posição *orto*, assim a explicação para esses valores pode estar relacionada ao efeito que o solvente causou na conformação tridimensional destes compostos. A presença destes grupos nessa posição promove um grande efeito estérico nas moléculas.

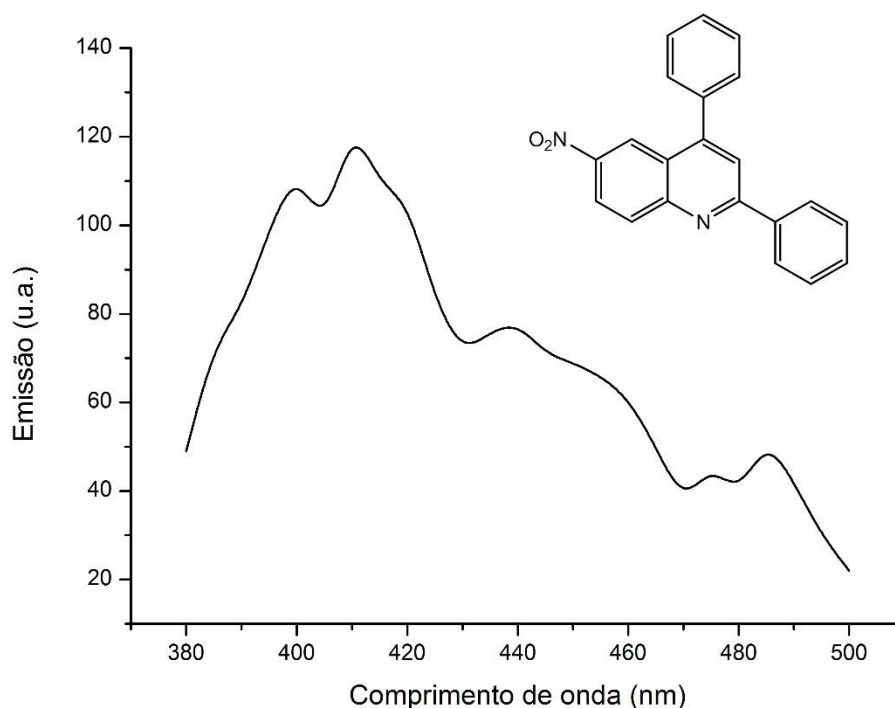
Outra molécula que também apresentou um valor menor que o esperado é a **4t**, isto pode estar correlacionado com a orientação do grupo metila ligado ao enxofre, que pode diminuir os níveis rotacionais e vibracionais, correlacionado a troca de solvente, que pode envolver diversos fatores como: polarização, forças eletrostáticas, dispersão e interações de transferência de carga.

Os valores de absorbância dos derivados quinolínicos variam de 0,5 à 1 como visto nas Figuras 26 e 28, tanto para aqueles solubilizados em etanol quanto para aqueles em clorofórmio na concentração em torno de $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Assim através da equação de Lambert-Beer é possível calcular os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) destes derivados. Em geral os resultados de ϵ são da ordem de $10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ e confirmam que estão de acordo com as transições do tipo $\pi-\pi^*$.

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos a partir da excitação nos comprimentos de onda de absorção máximos e a concentração utilizada foi em torno de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Para termos uma comparação em relação às substituições, foi feita a medida de emissão de fluorescência da 6-nitro-2,4-difenilquinolina onde não há nenhum substituinte no grupo fenil oriundo do benzaldeído. As medidas foram feitas em etanol, em uma solução de concentração na faixa de 5×10^{-5} M (Figura 29).

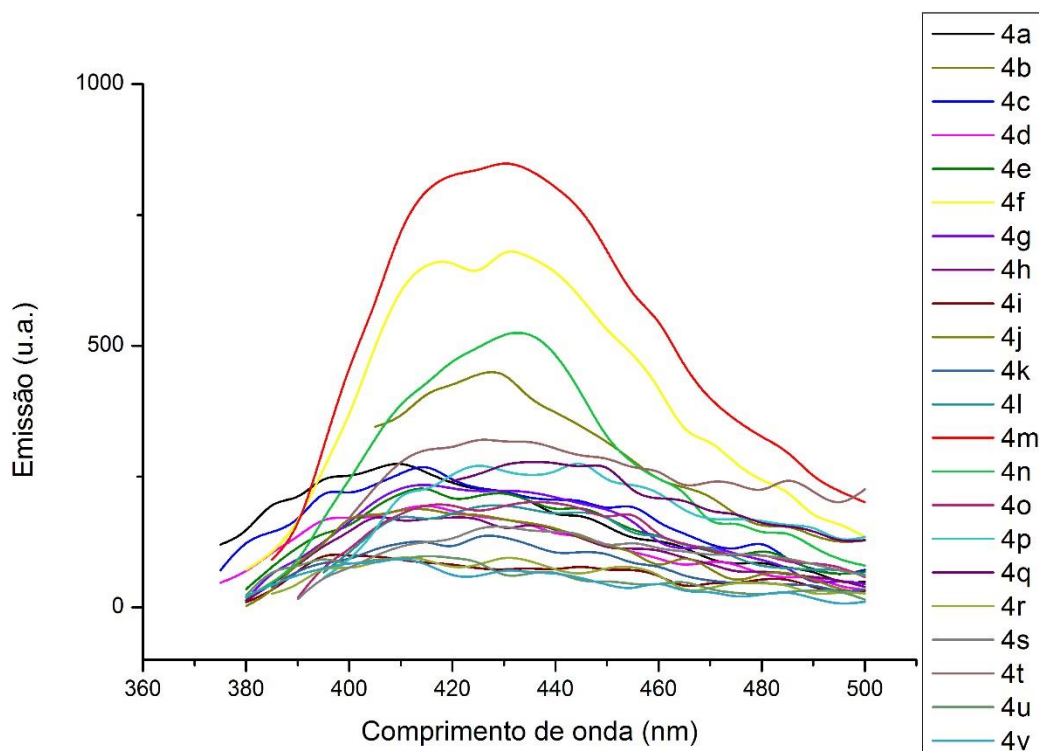
Figura 29: Gráfico de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda da 6-nitro-2,4-difenilquinolina em etanol.



Não se nota um comportamento parabólico da curva de emissão de fluorescência como é comum em compostos fluorescentes e a intensidade da emissão não é elevada. O λ_{max} de emissão é de 410 nm.

Todas as amostras da Figura 30 foram medidas em uma mesma concentração da faixa de 5×10^{-5} e em etanol para uma análise em função das substituições feitas na molécula.

Figura 30: Gráfico de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina em etanol.



Nesta Figura 30 podemos observar que as moléculas **4a-4v** em sua maioria apresentam um comportamento semelhante no espectro de emissão de fluorescência, o que muda é a intensidade das curvas, onde tem destaque as moléculas **4m** e **4f**. Sabe-se que a mudança dos substituintes e suas posições tem um efeito chave sobre o comportamento da fluorescência e isso é comprovado nesse espectro.

Visto que os derivados de 2,4-difenilquinolinas apresentam excelente solubilidade em vários solventes e com a finalidade de estudar a inserção dos grupos fenílicos e do grupo nitro ao núcleo quinolínico foram feitos alguns estudos de absorção do núcleo quinolínico em solventes de diferentes polaridades, em soluções de concentração aproximada de 10^{-3} M (Figura 31), assim foi possível observar o efeito do solvente sobre o núcleo e analisar se este efeito segue algum padrão quanto realizadas as inserções dos grupos no núcleo quinolínico. Os dados espectroscópicos são apresentados na Tabela 16.

Figura 31: Gráfico de absorbância em função do comprimento de onda da quinolína em vários solventes.

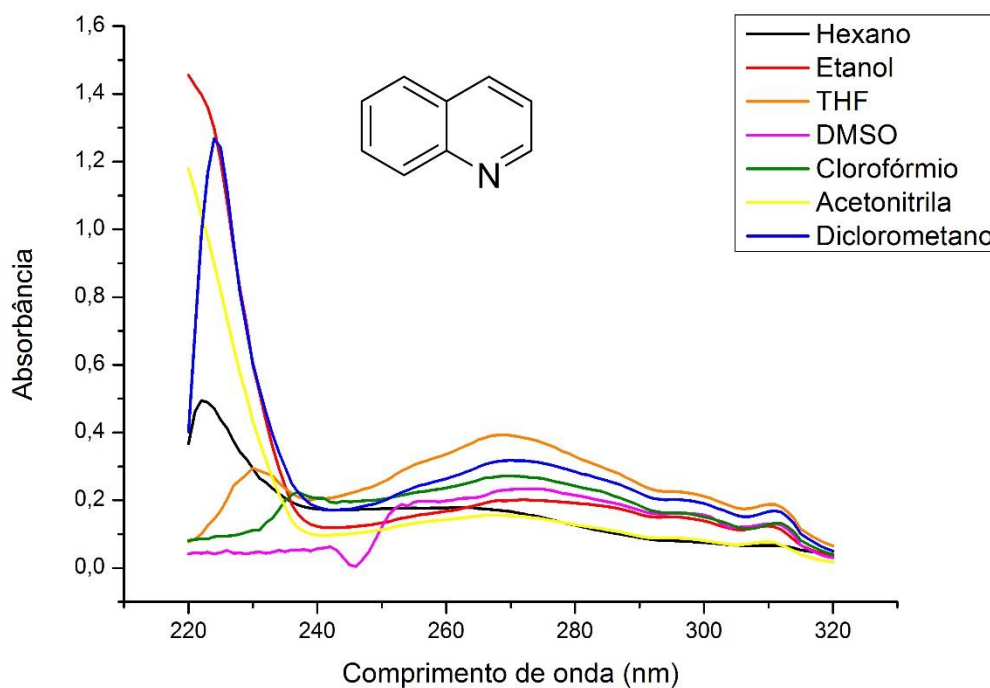


Tabela 16: Comprimentos de onda máximos da quinolína em função dos solventes em ordem crescente de constante dielétrica

Solvente	Polaridade Relativa^{a,b}	Momento Dipolar	Viscosidade	Constante dielétrica	λ_{\max} (nm)
Hexano	0,009 A	0,00	0,33	1,88	261
Clorofórmio	0,259 A	1,04	0,57	4,81	270
THF	0,207 PA	1,75	0,55	7,5	269
Diclorometano	0,309 PA	1,60	0,44	9,1	270
Etanol	0,654 PP	1,69	1,20	30	272
Acetonitrila	0,460 PA	3,92	0,37	37,5	268
DMSO	0,444 PA	3,96	2	46,7	274

^a Os valores de polaridade relativa foram tirados das medidas de deslocamento do solvente no espectro de absorção e foram extraídos do livro de Christian Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Wiley-VCH Publishers, 3. ed., 2003.

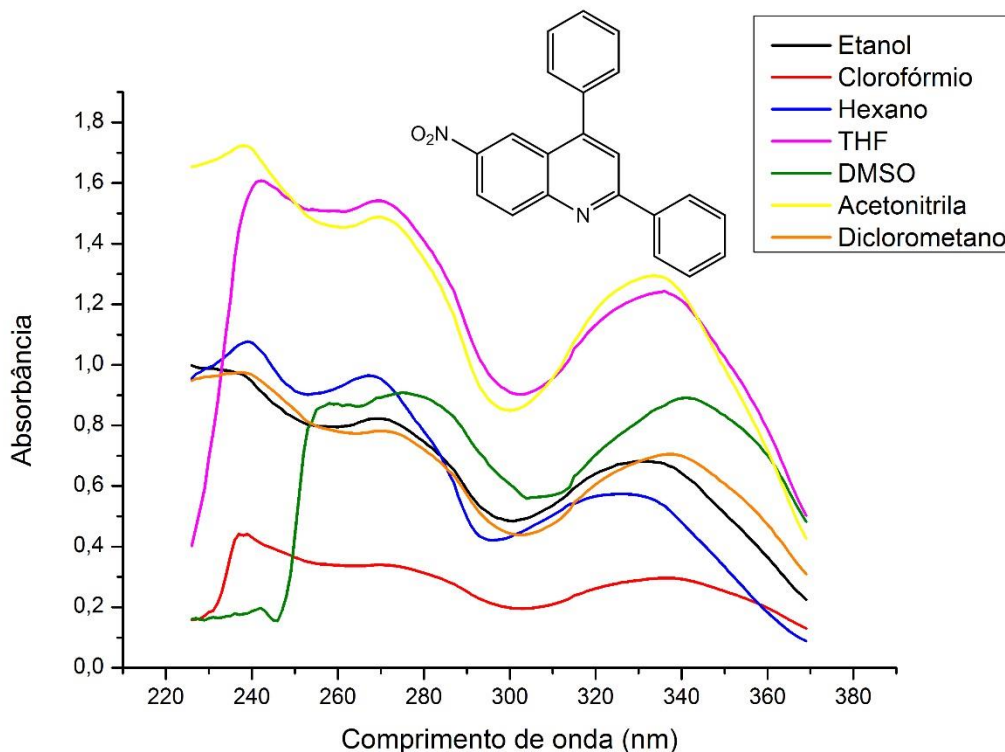
^b A - apolar; PA - polar aprótico; PP - polar prótico

Pela Tabela 16 e a Figura 31 vemos que o solvente apresenta influência sobre o deslocamento do comprimento de onda da quinolína, pode-se destacar o efeito da constante dielétrica sobre essa molécula ao observar que entre o solvente de menor constante dielétrica e o de maior existe uma diferença de 13 nm, mas é observado também que apenas a constante dielétrica não dá um padrão de comportamento na absorção, pois o fenômeno de absorção em relação ao solvente vai depender da viscosidade, polaridade e conseqüentemente a solubilidade do mesmo fatores estes que causam uma mudança na estrutura eletrônica do cromóforo.

Continuando com o estudo da inserção dos grupos fenílicos e do grupo nitro no núcleo quinolínico foi feita a medida da absorção da 6-nitro-2,4-difenilquinolína em vários

solventes, com concentração em torno de 10^{-3} M os resultados são mostrados na Figura 32 e na Tabela 17.

Figura 32: Gráfico de absorvância em função do comprimento de onda da 6-nitro-2,4-difenilquinolína em vários solventes.



Na Figura 26 e Figura 28 onde as medidas de todas as moléculas sintetizadas feitas em etanol e clorofórmio pode-se observar três máximos de absorção, o primeiro em torno de 240 nm, o segundo por volta de 270 nm e o terceiro de 325 à 402 nm dependendo do solvente utilizado e da substituição feita, a primeira banda de menor comprimento de onda por influência do solvente se apresenta mais intensa, isso porque o cut-off (cauda de absorção) do etanol e do clorofórmio é de 205 nm e 240 nm, respectivamente. Por esse motivo na Figura 32 onde a medida da 6-nitro-2,4-difenilquinolína é feita em diferentes solventes, podemos observar o grande deslocamento dessa primeira banda de absorção pela forte influência do solvente. A segunda e terceira banda apresentam diferenças no que se refere ao deslocamento e a intensidade, essa absorção é representativa do composto cromóforo derivado da quinolína. Este

estudo com mudança de solventes verificou também transições do tipo $n-\pi^*$, pois estas são sensíveis a modificação da polaridade do solvente e assim sofrem deslocamentos do comprimento de onda e mudança na intensidade da absorção.

Não é apresentado um padrão exato nos espectros de absorção da 6-nitro-2,4-difenilquinolina em função da mudança de solvente, mas é sabido que um deslocamento hipsocrômico (aumento de energia) com o aumento da polaridade do solvente indica que o estado fundamental tende a ser melhor solvatado por solventes apolares. Assim como foi observado com o hexano e o DMSO que apresentam uma diferença de 15nm no comprimento máximo de absorção, pode se dizer que o estado fundamental é melhor solvatado por solventes com a maior polaridade, no caso o DMSO que apresenta menor energia ($\lambda_{\max} = 341 \text{ nm}$)

Tabela 17: Comprimentos de onda máximos da 6-nitro-2,4-difenilquinolína em função dos solventes em ordem crescente de constante dielétrica.

Solvente	Polaridade	Momento	Viscosidade	Constante	λ_{\max}
	Relativa*	Dipolar		dielétrica	(nm)
Hexano	0,009 A	0,00	0,33	1,88	326
Clorofórmio	0,259 A	1,04	0,57	4,81	339
THF	0,207 PA	1,75	0,55	7,5	336
Diclorometano	0,309 PA	1,60	0,44	9,1	337
Etanol	0,654 PP	1,69	1,20	30	335
Acetonitrila	0,460 PA	3,92	0,37	37,5	333
DMSO	0,444 PA	3,96	2	46,7	341

Segundo Lakowicz (2006) os espectros de absorção não serão afetados pelo solvente se a interação ocorrer somente no estado excitado da molécula. Como podemos notar

existe uma mudança tanto na intensidade quanto no deslocamento no espectro de absorção e isso leva-nos a dizer que há interação entre o solvente e a molécula em seu estado fundamental. Por apresentar essa característica de influência da polaridade do solvente esses compostos podem ser chamados de solvatocrômicos.

Em comparação com as medidas de absorção feita com o núcleo quinolínico podemos notar que aumentaram os valores de comprimentos de onda pela adição dos dois substituintes fenil nas posições 2 e 4. Isso era esperado, pois esse efeito se deve ao aumento da conjugação da molécula e conseqüentemente a deslocalização eletrônica que é algo importante para a aplicação destas como corante em células solares, por outro lado futuramente pretendemos ainda discutir os efeitos desses substituintes no rendimento quântico de fluorescência pois eles diminuem a rigidez da molécula e isso tende a diminuir também o rendimento quântico de fluorescência.

A Tabela 18 resume os valores obtidos na análise de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência, assim como os valores do deslocamento de Stokes e rendimento quântico de fluorescência da 6-nitro-2,4-difenilquinolina.

Tabela 18: Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência da 6-nitro-2,4-difenilquinolina

Composto	λ_{abs}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{st}$	Φ_{fx} (%)
6-nitro-2,4-difenilquinolina (4)	335	410	75	0,25

O rendimento quântico é um importante fator para compostos emissores de luz, a análise das substituições no núcleo quinolínico pode ajudar a entender melhor os efeitos causados sobre as propriedades fotoluminescentes e isso é de grande interesse da química dos

materiais. A Tabela 19 mostra os dados fotofísicos obtidos dos derivados quinolínicos sintetizados.

Tabela 19: Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-vis e emissão de fluorescência dos derivados de 6-nitro-difenilquinolina.

Composto	λ_{abs}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{st}$	Φ_{fx} (%)
4a	326	410	84	1,50
4b	375	430	55	0,58
4c	332	415	83	2,05
4d	331	415	84	0,76
4e	332	415	83	1,10
4f	332	430	98	0,91
4g	337	415	78	0,37
4h	341	405	64	0,37
4i	341	395	54	0,23
4j	343	415	72	0,43
4k	341	425	84	0,18
4l	357	430	73	0,24
4m	379	430	51	3,15
4n	341	435	94	0,80
4o	356	435	79	0,50
4p	360	445	85	0,35
4q	393	450	57	0,45
4r	344	430	86	0,26
4s	358	430	72	0,32
4t	369	425	56	0,57

Composto	λ_{abs}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{st}$	Φ_f (%)
4u	332	415	83	0,23
4v	325	410	85	0,25

Para o cálculo do rendimento quântico de fluorescência que expressa matematicamente o quanto de fótons foi emitido pela espécie dividido pelo quanto de fótons foi absorvido pela mesma, foi utilizado o método de padrão secundário onde foi usado um composto de Φ_f já conhecido (9,10-difenilantraceno, Φ_f 0,90). Os compostos foram solubilizados em etanol e a concentração padrão utilizada foi em torno de 5×10^{-5} M.

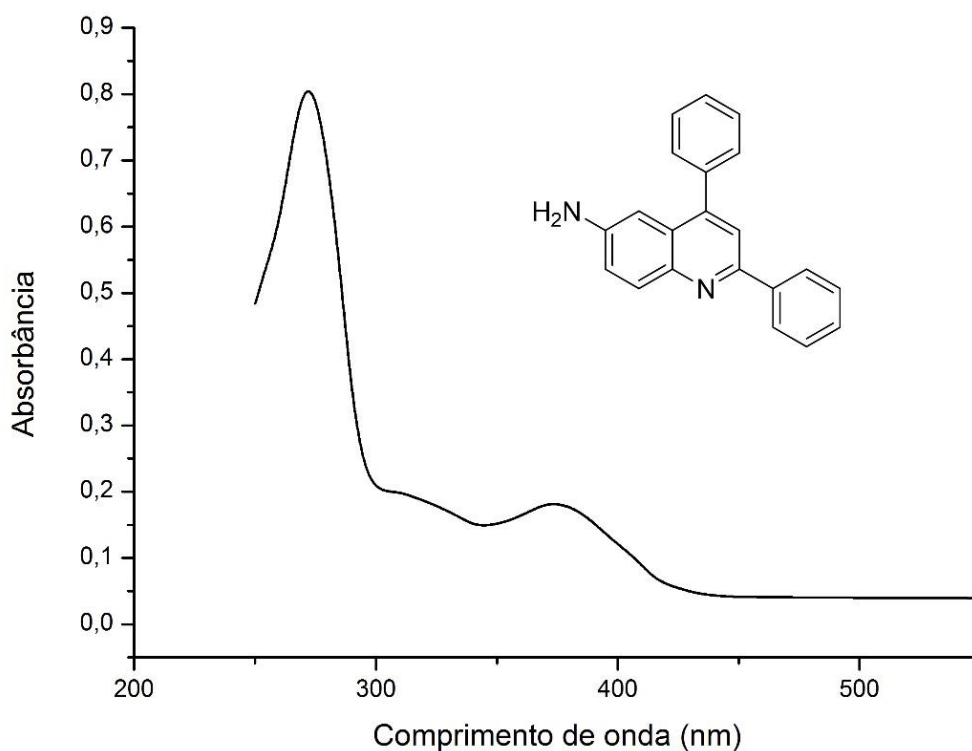
Os valores para deslocamentos de Stokes foram obtidos entre 51 a 98 nm, isso mostra a perda de energia no estado excitado devido a rearranjos ou mudanças na estrutura da molécula. Esse deslocamento é atribuído a uma rápida relaxação da estrutura para níveis vibracionais mais baixos a partir de S_1 e os vários processos que acontecem após a absorção da luz como pode ser visto no diagrama de Jablonski na página 36 (Figura 12), outro fator que faz com que tenha essa perda de energia é o efeito das interações do solvente com o estado excitado da molécula.

Os valores de rendimento quântico de fluorescência das Tabelas 17 e 18 foram mostrados em porcentagem, assim observa-se que essa molécula não apresenta valores significativos de Φ_f . Mas ainda veremos o efeito do grupo nitro na molécula ao realizar a redução do mesmo e a posterior medida de Φ_f , pois é conhecido que a presença do grupo amino, que é doador de elétrons, em corantes orgânicos os valores de Φ_f apresentam altos valores (NEDELTCHEV, HAN, BHOWMIK, 2010).

A seguir serão mostrados os resultados das medidas de absorvância, emissão de fluorescência, deslocamento de Stokes e de rendimento quântico das moléculas contendo o grupo amino. Estas foram realizadas em etanol e serão discutidas nas próximas páginas.

Uma análise do deslocamento do λ_{max} pode ser feita quando comparado o espectro da 6-amino-2,4-difenilquinolina com os seus derivados substituídos. Na Figura 33 podemos observar a absorção da molécula 6-amino-2,4-difenilquinolina em etanol, em solução de concentração na faixa de 5×10^{-5} M.

Figura 33: Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda da 6-amino-2,4-difenilquinolina em etanol



Na Figura 33 é possível observar que o comprimento de onda de absorção máxima da molécula de 6-amino-2,4-difenilquinolina é de 375 nm. Como já foi visto o comprimento de onda de máxima absorção foi de 335nm, assim é mostrada uma diferença de 40nm entre a molécula com o grupo nitro e a molécula com o grupo amino, mostrando um deslocamento batocrômico com a mudança de um grupo retirador por um grupo doador de elétrons na posição 6 do anel quinolínico. A diferença no descolamento entre a 6-amino-2,4-difenilquinolina e seus derivados substituídos é mostrada na análise das absorções UV-Vis na Figura 34 e na Tabela 20, onde as medidas foram feitas usando etanol como solvente, em soluções de concentração na faixa de 5×10^{-5} M.

Figura 34: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda dos derivados de 6-amino-2,4-difenilquinolina em etanol

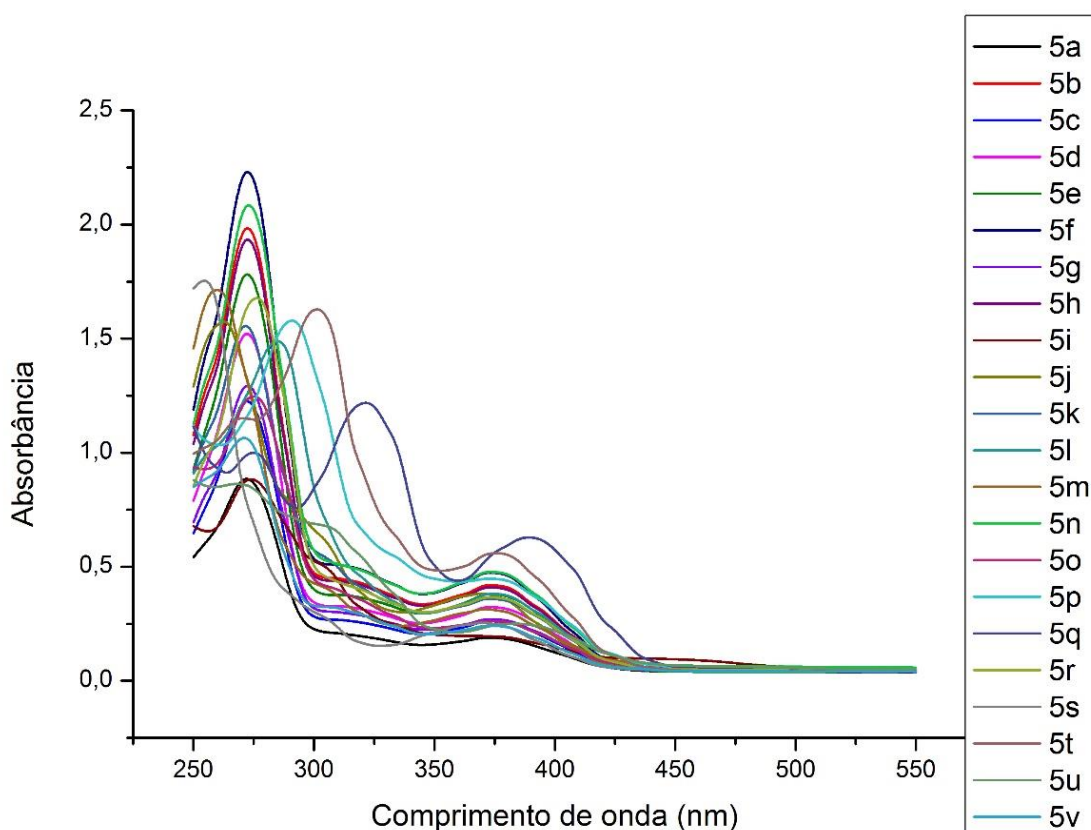


Tabela 20: Comprimento de onda máximo de absorção (λ_{\max}) para os derivados aminoquinolínicos em etanol.

<i>Aminoquinolina</i>	R₁	R₂	R₃	R₄	R₅	λ_{\max}(nm)
5	H	H	H	H	H	375
5a	F	H	H	H	H	370
5b	Cl	H	H	H	H	373
5c	Br	H	H	H	H	375
5d	H	F	H	H	H	375
5e	H	Cl	H	H	H	375
5f	H	Br	H	H	H	373
5g	H	H	F	H	H	373
5h	H	H	Cl	H	H	373
5i	H	H	Br	H	H	370
5j	OCH ₃	H	H	H	H	370
5k	H	OCH ₃	H	H	H	373
5l	H	H	OCH ₃	H	H	373
5m	CH ₃	H	H	H	H	370
5n	H	CH ₃	H	H	H	373
5o	H	H	CH ₃	H	H	373
5p	H	H	C ₆ H ₅	H	H	373
5q	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	388
5r	H	H	C(CH ₃) ₃	H	H	373
5s	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	370
5t	H	H	SCH ₃	H	H	376
5u	H	H	NH ₂	H	H	385

<i>Aminoquinolina</i>	R₁	R₂	R₃	R₄	R₅	λ_{\max}(nm)
5v	H	NH ₂	H	H	H	373

Com esses valores foi possível analisar o efeito dos grupos substituintes no deslocamento dos derivados aminoquinolínicos. Esses valores de absorção mostram a forte influência do grupo amino na molécula, apresentando um largo deslocamento batocrômico. Os valores não sofreram uma alteração significativa em relação a troca dos substituintes no anel fenílico da posição 2 do núcleo quinolínic. Estes valores de deslocamento tem como padrão o composto **5** (6-amino-2,4-difenilquinolina), apresentando todos λ_{\max} em torno de 370 nm – 376 nm. Houveram algumas exceções em moléculas como a **5b** (-Cl) , **5m** (-CH₃) e **5q** (-N(CH₃)) que em relação ás moléculas de que partiram (**4b**, **4m** e **4q**) apresentaram um leve deslocamento hipsocrômico, permanecendo com valores muito próximos.

Como ocorrido nas moléculas com grupo nitro, onde a molécula **4q** (393 nm) teve maior λ_{\max} , o maior valor nas aminadas foi da molécula **5q** (388 nm) , elas contêm o grupo dimetilamino que é doador de elétrons e contribuiu fortemente para um deslocamento batocrômico em relação aos outros derivados. É interessante notar também o grande deslocamento batocrômico ocorrido nas moléculas com grupo amino substituindo **5u** (385 nm) e **5v** (373 nm) que apresentavam os menores valores nas moléculas originarias **4u** (332 nm) e **4v** (325 nm).

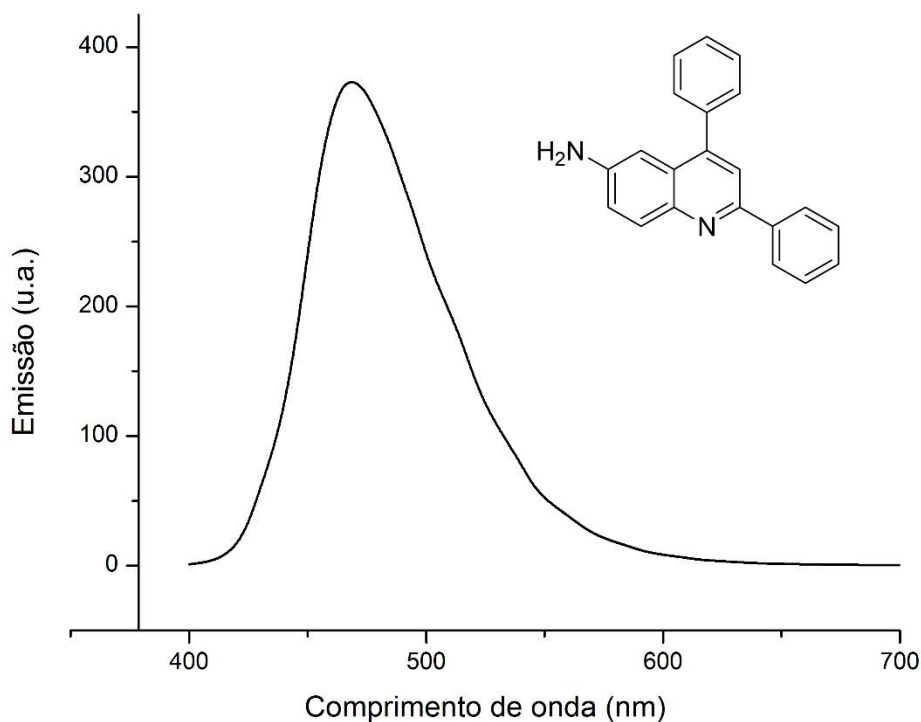
Observando estes resultados pode-se dizer que moléculas com grupos doadores de elétrons em *para* no anel fenílico da posição 2 do núcleo quinolínic deslocam batocrômicamente o λ_{\max} para maiores valores que em outras posições, tanto nas moléculas com o grupo nitro quanto com o grupo amino.

Os valores de absorvância dos derivados aminoquinolínicos variam de 0,5 à 2 como visto nas Figuras 34, para compostos solubilizados em etanol na concentração em torno de $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Usando equação de Lambert-Beer para calcular os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) destes derivados, encontramos que em geral que novamente os resultados de ϵ são da ordem de $10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ e confirmam que estão de acordo com as transições do tipo $\pi-\pi^*$.

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos a partir da excitação nos comprimentos de onda de absorção máximos e a concentração utilizada foi em torno de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Para termos uma comparação em relação às substituições, foi feita a medida de emissão de fluorescência da 6-amino-2,4-difenilquinolina onde não há nenhum substituinte no grupo fenil oriundo do benzaldeído. As medidas foram realizadas em etanol, em solução de concentração na faixa de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (Figura 35).

Figura 35: Gráfico de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda da 6-amino-2,4-difenilquinolina em etanol



No espectro da 6-amino-2,4-difenilquinolina é observado um comportamento parabólico da curva de emissão de fluorescência como é comum em compostos fluorescentes e a intensidade da emissão é elevada. O λ_{\max} de emissão é de 470 nm, diferentemente do 6-nitro-2,4-difenilquinolina que apresentou λ_{\max} em 410nm e uma curva de baixa intensidade.

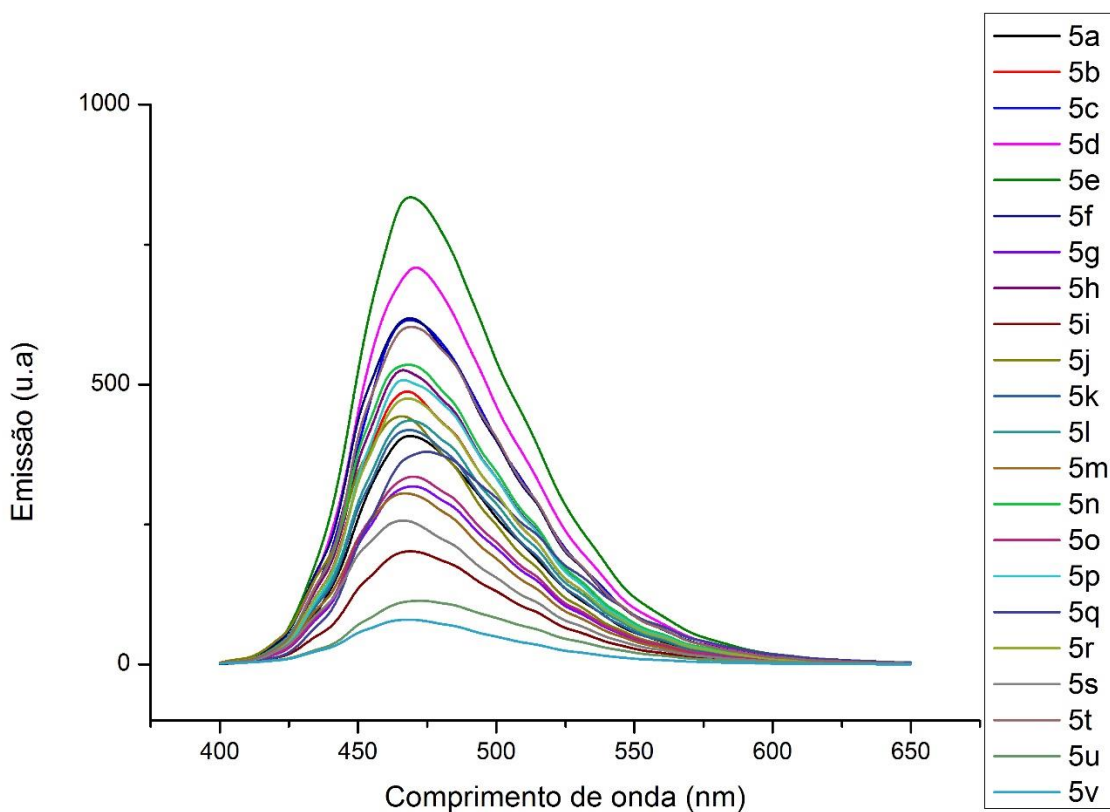
A Tabela 21 resume os valores obtidos na análise de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência, assim como os valores do deslocamento de Stokes e rendimento quântico de fluorescência da 6-amino-2,4-difenilquinolina.

Tabela 21: Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência da 6-amino-2,4-difenilquinolina

Composto	λ_{abs}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{st}$	Φ_{fx} (%)
6-amino-2,4-difenilquinolina (5)	375	470	95	65,33

Foram feitas medidas de emissão de fluorescência das moléculas **5a** – **5v** em etanol como pode ser observado na Figura 36 que mostra as curvas com comportamento parabólico das mesmas. Todas as medidas foram realizadas com soluções de concentração aproximada de 5×10^{-5} .

Figura 36: Gráfico de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda dos derivados de 6-amino-2,4-difenilquinolina em etanol.



A Tabela 22 mostra os dados fotofísicos obtidos dos derivados quinolínicos sintetizados.

Tabela 22: Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência dos derivados de 6-amino-difenilquinolina.

Composto	λ_{abs}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{st}$	Φ_{fx} (%)
<i>5a</i>	370	470	100	67,11
<i>5b</i>	373	469	96	70,94
<i>5c</i>	375	470	95	68,33
<i>5d</i>	375	470	95	59,55
<i>5e</i>	375	470	95	60,88
<i>5f</i>	373	469	96	78,85
<i>5g</i>	373	469	96	58,12
<i>5h</i>	373	466	93	75,63
<i>5i</i>	370	469	99	39,08
<i>5j</i>	370	466	93	69,92
<i>5k</i>	373	469	96	69,57
<i>5l</i>	373	469	96	70,18
<i>5m</i>	370	466	93	53,64
<i>5n</i>	373	469	96	80,32
<i>5o</i>	373	469	96	59,53
<i>5p</i>	373	466	96	72,92
<i>5q</i>	388	475	87	51,70
<i>5r</i>	373	469	96	73,03
<i>5s</i>	370	466	96	49,16

Composto	λ_{abs}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{st}$	Φ_f (%)
5t	373	472	99	83,48
5u	385	472	87	24,15
5v	379	469	90	14,66

Novamente para o cálculo do rendimento quântico de fluorescência foi utilizado o método de padrão secundário onde foi usado um composto de Φ_f já conhecido (9,10-difenilantraceno, Φ_f 0,90). Os compostos foram solubilizados em etanol e a concentração padrão utilizada foi em torno de 5×10^{-5} M

Como pode ser visto na Figura 37 todos os compostos quando irradiados com luz ultravioleta apresentaram fluorescência. Para que seja considerado fluorescente o composto deve absorver energia luminosa da radiação ultravioleta e a reemitir no espectro de luz visível (TERRY et al., 2002)

Esses valores de emissão de fluorescência mostram a forte influência do grupo amino na molécula, apresentando um largo deslocamento batocrômico com valores semelhantes que não sofreram uma alteração significativa com a troca dos substituintes no anel fenílico da posição 2 do núcleo quinolínico.

Os valores para deslocamentos de Stokes foram obtidos entre 87 a 100 nm, isso mostra novamente uma perda de energia no estado excitado devido a rearranjos ou mudanças na estrutura da molécula. Esse deslocamento é atribuído a uma rápida relaxação da estrutura para níveis vibracionais mais baixos a partir de S_1 e os vários processos que acontecem após a absorção da luz como pode ser visto no diagrama de Jablonski na página 35 (Figura 12), outro

fator que faz com que tenha essa perda de energia é o efeito das interações do solvente com o estado excitado da molécula.

Figura 37: Soluções 5×10^{-5} dos derivados aminoquinolinicos **5a-v** irradiadas por radiação UV.



Os rendimentos quânticos dessas aminoquinolinas comprovam que é crucial ter um grupo amino na posição 6 do núcleo quinolinico para obter altos rendimentos (NEDELTCHEV, HAN, BHOWMIK, 2010). E com esses altos valores de rendimento quântico de fluorescência, além de confirmada essa importância do grupo amino foi comprovado que não é detectada a fluorescência de compostos aromáticos contendo grupo nitro como substituintes como pode ser visto nas moléculas **4a** – **4v**. Isso provavelmente acontece devido à existência de transições $\eta \rightarrow \pi^*$ que provocam um eficiente processo de cruzamento intersistemas e também a grande velocidade dos processos de conversão interna $S_0 \rightarrow S_1$ (CAREY, F. A., 2003)

4. PARTE EXPERIMENTAL

4. Parte experimental

As soluções orgânicas foram concentradas em evaporadores rotatórios do tipo Büchi e Marconi com operação a pressão reduzida. Placas de sílica gel 60 da Aldrich® foram usadas para análises por cromatografia em camada delgada (CCD). Através de métodos usuais os solventes e reagentes comerciais foram convenientemente purificados (CARREY, 2003). O pentacloroeto de nióbio utilizado foi obtido por doação da Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H, 400 MHz) foram obtidos 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, ddd = duplo duplo dubleto, t = triplete, td = triplo dubleto, m = multiplete, etc.), a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz) e o número de hidrogênios deduzido da integral relativa.

Os espectros de IV foram registrados em um espectrômetro Bruker modelo VERTEX 70, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , usando uma unidade ATR Bruker Platinum, no laboratório de Materiais Avançados do Departamento de Física da Faculdade de Ciências de Bauru (UNESP).

Os espectros de EM foram obtidos em um aparelho PerkinElmer Clarus 680 GC equipado com um espectrômetro de massas Clarus SQ 8T no laboratório Central da Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu (UNESP). Essas análises foram obtidas por injeção da amostra através de um cromatógrafo gasoso (coluna capilar Elite-5MS de 30 m, 0,25 mm de

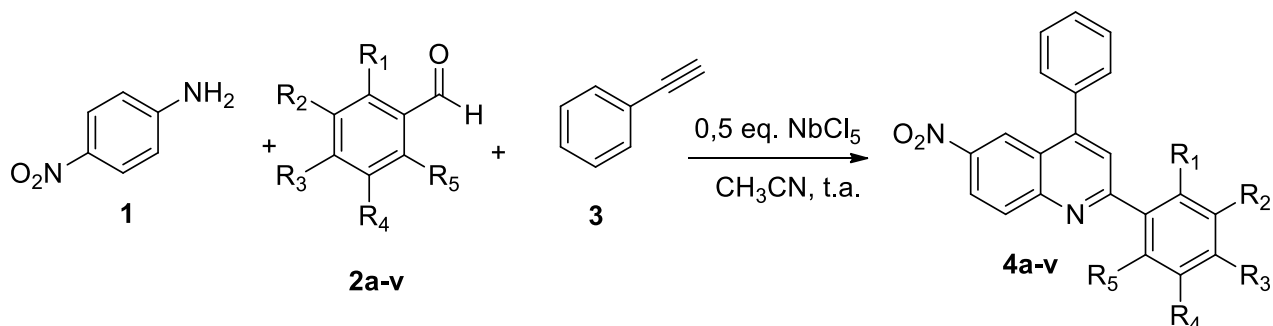
diâmetro e espessura do filme de 0,25 μm , apolar), utilizando-se energia de ionização de 70 eV. Os íons fragmentados foram descritos como relação entre massa e carga (m/z).

Os espectros de absorção na região do UV-Vis apresentados no texto 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).

4.1. Procedimento geral para as reações multicomponentes para a preparação de derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolinas, utilizando NbCl₅ como catalisador

Esquema 16: RMC para a síntese dos derivados quinolínicos com a utilização de NbCl₅ como catalisador.



Procedimento: Para uma solução de NbCl₅ (50 mol %, 0,1351 g) dissolvido em 2 mL de acetonitrila anidra (CH₃CN) foi adicionada uma solução contendo os correspondentes derivados de benzaldeído utilizados (2a-v) (1,0 mmol), *p*-nitroanilina (1) (1,0 mmol) e fenilacetileno (3) (1,1 mmol) dissolvidos em 3 mL de solvente anidro (CH₃CN). A reação foi realizada em atmosfera de ar, a temperatura ambiente e em constante agitação. O tempo reacional foi fixado em 96 horas, mas mesmo assim o andamento da reação foi verificado monitorando o consumo da *p*-nitroanilina, para que fosse confirmado que após este tempo o rendimento da reação não se alteraria. A reação foi cessada pela adição de água destilada e extraída com acetato de etila (EtOAc) (3 x 20 mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica foi lavada com soluções saturadas de NaHCO₃ (2 x 10 mL) e NaCl (2 x 10 mL). A fase orgânica foi seca utilizando MgSO₄ anidro e após filtração, o solvente foi evaporado a pressão reduzida. A mistura resultante obtida foi recristalizada em MeOH, em alguns casos mais de um processo de recristalização foi necessário para obtenção de maiores rendimentos.

DADOS ESPECTROSCÓPICOS DOS COMPOSTOS OBTIDOS

2-(2-fluorofenil)-6-nitro-4-fenil-quinolina (4a): Sólido Branco Amarelado. **P.F** = 198-200 °C. **RMN ¹H** (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,92 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 8,52 (dd, *J* = 9,3; 2,5 Hz, 1H); 8,43 (d, *J* = 9,3 Hz, 1H); 8,21 (td, *J* = 7,8 Hz, 1H); 8,04 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 7,66–7,60 (m, 5H); 7,54–7,52 (m, 1H); 7,39 (td, *J* = 7,4 Hz, 1H); 7,23 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 116,4; 116,66; 122,9; 123,3; 124,2; 124,3; 124,8; 124,9; 125,0; 129,2; 129,5; 129,5; 131,5; 131,7; 132,1; 136,5; 145,7; 150,4; 151,3; 156,7; 160,9 (*J* = 250 Hz, 1C) ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 767, 846, 904, 1026, 1209, 1334, 1444, 1479, 1589, 2833, 2943 cm⁻¹. **ESI-HRMS:** *m/z* calculada para C₂₁H₁₄FN₂O₂ [M + H]⁺: 345.1033; encontrada 345.1033.

2-(2-clorofenil)-6-nitro-4-fenil-quinolina (4b): Sólido Amarelo. **P.F** = 163 - 164 °C. **RMN ¹H** (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,95 (d, *J* = 2,3 Hz, 1H); 8,53 (dd, *J* = 9,3, 2,3 Hz, 1H); 8,37 (d, *J* = 9,3 Hz, 1H); 8,12- 8,07 (m, 1H); 7,91 (s, 1H); 7,81-7,78 (m, 1H); 7,61-7,57 (m, 5H); 7,48-7,42 (m, 2H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 111,4; 122,9; 123,0; 124,6; 124,8; 126,4; 127,4; 128,8; 129,1; 129,4; 129,5; 130,3; 130,6; 131,7; 131,8; 132,3; 136,5; 145,8; 150,1; 150,8; 160,3 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 757, 831, 1037, 1105, 1276, 1471, 1594, 2918, 3070 cm⁻¹.

2-(2-bromofenil)-6-nitro-4-fenil-quinolina (4c): Sólido Branco Amarelado. **P.F** = 140 - 142 °C. **RMN ¹H** (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,87 (d, *J* = 2,3 Hz, 1H); 8,51 (dd, *J* = 9,3; 2,3 Hz, 1H); 8,37 (d, *J* = 9,3 Hz, 1H); 8,28 (d, *J* = 0,7 Hz, 1H); 8,16-8,11 (m, 1H); 7,95 (s, 1H); 7,67–7,57 (m, 5H); 7,53–7,48 (m, 2H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 120,5; 122,9; 123,4; 125,0; 125,9; 128,0; 129,2; 129,4; 129,5; 130,3; 130,5; 131,7; 135,2; 136,6; 140,0; 145,6; 150,7;

151,8; 158,3 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 696, 759, 788, 1080, 1222, 1338, 1440, 1483, 1550, 1593, 3066 cm^{-1} . **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 405.0233; encontrada 405.0245.

2-(3-fluorofenil)-6-nitro-4-fenil-quinolina (4d): Sólido Branco Amarelado. **P.F** = 201 - 205 °C. **RMN ^1H** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8,88 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 8,51 (dd, J = 9,3; 2,5 Hz, 1H); 8,34 (d, J = 9,3 Hz, 1H); 8,01 (m, 2H); 7,96 (s, 1H); 7,67–7,51 (m, 6H); 7,25–7,21 (m, 1H) ppm. **RMN ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): δ = 114,6; 114,9; 117,2; 117,4; 120,5; 122,9; 123,2; 123,3; 123,4; 125,0; 129,2; 129,4; 130,5; 130,6; 131,8; 136,7; 140,7; 140,8; 145,6; 150,9; 151,6; 158,5; 163,3 (J = 250 Hz, 1C) ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 698, 811, 885, 1081, 1255, 1340, 1483, 1593, 2923 cm^{-1} . **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{FN}_2\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 345.1033; encontrada 345.1033.

2-(3-clorofenil)-6-nitro-4-fenil-quinolina (4e): Sólido Branco Amarelado. **P.F** = 218 - 220 °C. **RMN ^1H** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8,88 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 8,52 (dd, J = 9,3; 2,5 Hz, 1H); 8,35 (d, J = 9,3 Hz, 1H); 8,29 (m, 1H); 8,12 (m, 1H); 7,95 (s, 1H); 7,67–7,57 (m, 5H); 7,50–7,53 (m, 2H) ppm. **RMN ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): δ = 197,4; 199,9; 200,2; 202,0; 202,8; 204,9; 206,2; 206,4; 206,4; 207,2; 207,4; 208,8; 212,2; 213,6; 217,2; 222,6; 227,9; 228,6; 235,4 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 756, 829, 1024, 1107, 1282, 1471, 1540, 1598, 3066 cm^{-1} .

2-(3-bromofenil)-6-nitro-4-fenil-quinolina (4f): Sólido Branco Amarelado. **P.F** = 227 - 232 °C. **RMN ^1H** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8,87 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 8,50 (dd, J = 9,3; 2,5 Hz, 1H); 8,43 (t, J = 1,7 Hz, 1H); 8,33 (d, J = 9,3 Hz, 1H); 8,16 (m, 1H); 7,94 (s, 1H); 7,68–7,56 (m,

6H); 7,42 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H ppm **RMN** ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 120,4; 122,9; 123,3; 123,3; 125,0; 126,3; 129,2; 129,4; 129,4; 130,5; 130,8; 131,8; 133,3; 136,6; 140,4; 145,6; 150,9; 151,6; 158,3$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 696, 783, 1222, 1336, 1485, 1593, 2838, 3068$ cm^{-1} . **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 405.0233; encontrada 405.0232.

2-(4-fluorofenil)-6-nitro-4-fenil-quinolina (4g): Sólido Branco. **P.F** = 235 -237 °C. **RMN** ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8,86$ (d, $J = 2,3$ Hz, 1H); 8,49 (dd, $J = 9,0; 2,3$ Hz, 1H); 8,31 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H); 8,27 (dd, $J = 9,0; 5,5$ Hz, 2H); 7,95 (s, 1H); 7,65–7,57 (m, 5H); 7,28–7,23 (m, 2H) ppm. **RMN** ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 116,0; 116,2; 120,3; 122,9; 123,2; 124,7; 129,1; 129,4; 129,8; 129,8; 131,6; 134,6; 134,6; 136,7; 145,4; 150,9; 151,4; 158,8; 164,4$ ($J = 250$ Hz, 1C) ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 698, 771, 835, 1027, 1081, 1220, 1328, 1483, 1589, 3103$ cm^{-1} . **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{FN}_2\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 345,1033; encontrada 345,1033.

2-(4-bromofenil)-6-nitro-4-fenil-quinolina (4i): Sólido Amarelo. **P.F** = 182 - 184 °C. **RMN** ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8,86$ (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 8,50 (dd, $J = 9,3; 2,5$ Hz, 1H); 8,32 (d, $J = 9,3$ Hz, 1H); 8,14 (dd, $J = 6,8; 1,7$ Hz, 2H); 7,95 (s, 1H); 7,69 (dd, $J = 6,8; 1,7$ Hz, 2H); 7,65–7,56 (m, 5H) ppm. **RMN** ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 111,4; 120,2; 122,9; 123,2; 124,9; 125,2; 126,3; 129,1; 129,3; 129,4; 131,7; 132,0; 132,2; 136,7; 137,3; 145,5; 150,9; 151,5; 158,7$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 696, 754, 827, 1024, 1282, 1336, 1481, 1593, 2833, 2943$ cm^{-1} . **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 405.0233; encontrada 405.0232.

2-(2-metoxifenil)-6-nitro-4-fenil-quinolina (4j): Sólido Amarelo. **P.F** = 138 - 141 °C. **RMN** ^1H (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,89$ (d, $J = 2,5$ Hz, 1 H); 8,47 (dd, $J = 2,5; 9,3$ Hz, 1 H); 8,33 (d, J

= 9,3 Hz, 1 H); 8,06 (s, 1 H); 7,95 (dd, $J = 1,7 ; 7,5$ Hz, 1 H); 7,64-7,56 (m, 5 H); 7,78 (ddd, $J = 8,3 ; 7,3 ; 1,7$ Hz, 1 H); 7,27 (s, 1H); 7,16 (td, $J = 1,0 ; 7,3$ Hz, 1 H); 7,06 (dd, $J = 0,5 ; 8,3$ Hz, 1 H); 3,90 (s, 3 H) ppm. **RMN ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 55,5; 111,5; 121,4; 122,6; 122,8; 124,6; 125,2; 128,5; 129,0; 129,1; 129,6; 131,3; 131,6; 131,7; 137,0; 145,3; 149,3; 151,0; 157,4; 160,1$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 698, 759, 904, 1020, 1243, 1338, 1483, 1579, 2848, 2918 \text{ cm}^{-1}$. **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 357,1233; encontrada 357,1233.

2-(3-metoxifenil)-6-nitro-4-fenil-quinolina (4k): Sólido Branco Amarelado. **P.F** = 194 - 195 °C. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,87$ (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 8,49 (dd, $J = 9,4; 2,5$ Hz, 1H); 8,34 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H); 7,97 (s, 1H); 7,84 (dd, $J = 2,5; 1,5$ Hz, 1H); 7,78 (ddd, $J = 7,8; 1,5; 1,0$ Hz, 1 H); 7,65-7,57 (m, 5 H); 7,46 (t, $J = 8,3$ Hz, 1H); 7,08 (dd, $J = 8,3; 2,5$ Hz, 1H); 3,96 (s, 3 H) ppm. **RMN ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 55,5; 112,9; 116,4; 120,2; 120,8; 122,9; 123,1; 124,9; 129,1; 129,3; 129,4; 130,0; 131,8; 136,8; 139,9; 145,4; 151,0; 151,2; 159,8; 160,2$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 700, 873, 1026, 1207, 1263, 1328, 1483, 1554, 1593, 2833, 3002 \text{ cm}^{-1}$. **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 357,1233; encontrada 357,1233.

2-(4-metoxifenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (4l): Sólido Amarelo. **P.F** = 120 - 123 °C. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,83$ (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 8,47 (dd, $J = 9,3; 2,5$ Hz, 1H); 8,28 (d, $J = 9,3$ Hz, 1 H); 8,24 (dd, $J = 7,0; 2,3$ Hz, 2 H); 7,64-7,56 (m, 5 H); 7,94 (s, 1 H); 7,07 (dd, $J = 7,0; 2,3$ Hz, 2 H); 3,92 (s, 3 H); ppm. **RMN ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 55,4; 114,4; 120,2; 121,3; 122,9; 123,0; 124,5; 125,0; 129,1; 129,3; 129,4; 130,9; 131,1; 131,4; 137,0; 145,0; 151,0; 151,1; 159,5; 161,7; 161,8$ ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 748, 833, 958, 1031, 1097, 1249, 1305,$

1467, 1502, 1598, 2829, 2935 cm^{-1} . **ESI-HRMS:** m/z calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 357,1233; encontrada 357,1233.

2-(3-metilfenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (4n): Sólido Branco Amarelado. **P.F** = 202 - 205 °C. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,87 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 8,49 (dd, J = 9,0; 2,5 Hz, 1 H); 8,34 (d, J = 9,0 Hz, 1H); 8,09 (s, 1 H); 8,01 (d, J = 7,8 Hz 1H); 7,98 (s, 1H); 7,66–7,57 (m, 5H); 7,44 (t, J = 7,8 Hz, 1H); 7,35 (d, J = 7,8 Hz, 1 H); 2,51 (s, 3 H) ppm. **RMN ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): δ = 21,5; 120,9; 122,9; 123,0; 124,8; 125,0; 128,4; 128,9; 129,1; 129,3; 129,4; 131,2; 131,7; 136,9; 138,4; 138,8; 145,3; 151,0; 151,2; 160,2 ppm. **IV** (puro): ν_{max} = 694, 767, 808, 1024, 1081, 1182, 1338, 1483, 1591, 2848, 2918 cm^{-1} . **ESI-HRMS:** m/z calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 357,1233; encontrada 357,1245.

2-([1,1'-bifenil]-4-il)-6-nitro-4-fenilquinolina (4p): Sólido Amarelo. **P.F** = 197 - 202 °C. **RMN ^1H** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8,88 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 8,49 (dd, J = 9,3; 2,5 Hz, 1H); 8,37 - 8,35 (m, 3H); 8,04 (s, 1H); 7,81 (d, J = 8,3 Hz, 2H); 7,72–7,69 (m, 2H); 7,67–7,59 (m, 5H) ; 7,52–7,49 (m, 1H) ; 7,42 (d, J = 7,1 Hz, 1H) ppm. **RMN ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): δ = 120,6; 122,9; 123,1; 124,8; 127,1; 127,7; 127,9; 128,2; 128,9; 129,1; 129,3; 129,4; 131,7; 136,9; 137,2; 140,2; 143,2; 145,3; 151,1; 151,2; 159,5 ppm. **IV** (puro): ν_{max} = 696, 729, 761, 827, 906, 1001, 1080, 1182, 1274, 1336, 1481, 1593, 2916, 3027 cm^{-1} . **ESI-HRMS:** m/z calculada para $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 403,1441; encontrada 403,1441.

2-(4-(dimetilamino)fenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (4q): Sólido Vermelho. **P.F** = 195 - 199 °C. **RMN ^1H** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8,79 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 8,44 (dd, J = 9,2; 2,5 Hz, 1H); 8,29 - 8,20 (m, 3H); 7,91 (s, 1H); 7,79 (d, J = 9,2, 1H); 7,63–7,56 (m, 4H); 6,84 (d, J = 9,2, 1H);

6,75 (d, $J = 9,2$, 1H); 6,10 (s, 6H) ppm. **RMN ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 57,5$; 100,4; 101,0; 101,3; 103,0; 104,9; 106,1; 109,6; 111,5; 122,9; 123,8; 129,0; 135,3; 142,5; 144,8; 159,5; 163,4; 165,8 ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 694, 757, 819, 1064, 1105, 1230, 1317, 1432, 1502, 1577, 2827, 2918 \text{ cm}^{-1}$. **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ [M] +: 369,1500; encontrada 369.1613.

2-(4-(terc-butil)fenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (4r): Sólido Branco Amarelado. **P.F** = 141 - 144 °C. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,84$ (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 8,47 (dd, $J = 9,3$; 2,5 Hz, 1H); 8,31 (d, $J = 9,3$ Hz, 1H); 8,17 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H); 7,96 (s, 1H); 8,04 (s, 1H); 7,55-7,64 (m, 7H); 1,39 (s, 9H) ppm. **RMN ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 30,9$; 34,5; 120,2; 122,5; 122,6; 124,3; 125,7; 127,2; 128,7; 129,1; 131,3; 135,3; 136,6; 144,9; 150,7; 150,7; 153,6; 159,7 ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 700, 779, 835, 904, 1110, 1269, 1334, 1481, 1593, 2864, 2954$. **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$ [$\text{M} + \text{H}$] +: 383,1754; encontrada 383,1774.

2-mesitil-6-nitro-4-fenilquinolina (4s): Sólido Amarelo. **P.F** = 187 - 191° C. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,97$ (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 8,50 (dd, $J = 9,3$; 2,5 Hz, 1H); 8,34 (d, $J = 9,3$ Hz, 1H); 7,57-7,63 (m, 5H); 7,51 (s, 1H); 7,01 (s, 2H); 2,36 (s, 3H); 2,13 (s, 6H) ppm. **RMN ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 20,2$; 21,1; 122,9; 122,9; 124,3; 124,7; 128,7; 129,1; 129,3; 129,5; 131,7; 135,4; 136,5; 136,9; 138,3; 145,6; 150,5; 150,5; 150,9; 164,0 ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 700, 838, 1083, 1247, 1338, 1481, 1554, 1587, 2846, 2918$. **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$ [$\text{M} + \text{H}$] +: 369,1597; encontrada 369,1597.

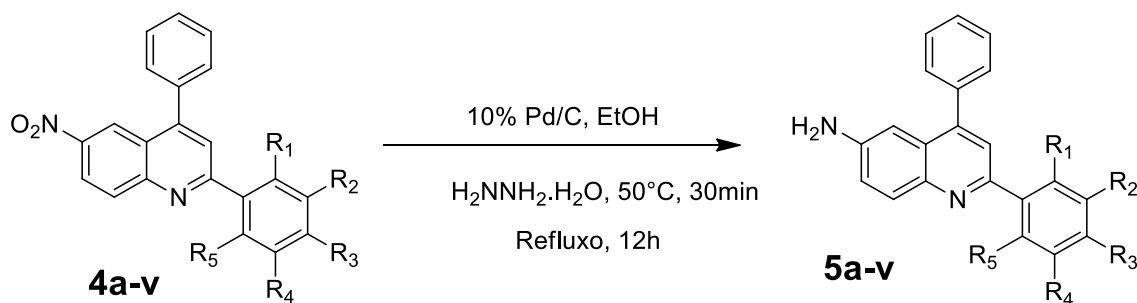
2-(4-(metiltio)fenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (4t): Sólido Amarelo. **P.F** = 198 - 200° C.
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,85 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 8,48 (dd, *J* = 9,3; 2,5 Hz, 1H); 8,34 (d, *J* = 9,3 Hz, 1H); 8,19- 8,23 (m, 2H); 7,96 (s, 1H); 7,56 -7,66 (m, 5H); 7,40-7,42 (m, 2H); 2,58 (s, 3H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 12,2; 120,2; 122,9; 123,2; 124,7; 126,1; 128,1; 129,1; 129,3; 129,4; 130,0; 131,4; 136,8; 142,4; 145,3; 147,2; 151,3; 159,2 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 692, 754, 810, 887, 1026, 1091, 1186, 1332, 1479, 1589, 2848, 2919. **ESI–HRMS:** *m/z* calculada para C₂₂H₁₇N₂O₂S [M + H]⁺: 373,1005; encontrada 373,1005.

2-(4-nitrofenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (4u): Sólido Branco Amarelado. **P.F** = 205 - 207 °C. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,91 (d, 1H); 8,56 (dd, *J* = 9,3; 2,5 Hz, 1 H); 8,47 - 8,38 (m, 5H); 8,04 (s, 1H); 7,66 -7,57 (m, 5H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 120,5; 122,9; 123,5; 124,1; 125,3; 128,7; 129,3; 129,4; 129,6; 131,0; 132,1; 136,4; 138,6; 144,2; 146,0; 150,9; 152,1 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 696, 752, 827, 1107, 1278, 1336, 1512, 1593, 2918. **ESI–HRMS:** *m/z* calculada para C₂₁H₁₄N₃O₄ [M + H]⁺: 372,0978; encontrada 372,0972.

2-(3-nitrofenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (4v): Sólido Branco Amarelado. **P.F** = 282 – 286 °C. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ = 9,14 (t, *J* = 1,9 Hz, 1H); 8,91 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 8,66 - 8,64 (m, 1H); 8,56 (dd, *J* = 9,1; 2,5 Hz, 1H); 8,41-8,39 (m, 2H); 8,04 (s, 1H); 7,77 (t, *J* = 8 Hz, 1H); 7,69 – 7,59 (m, 5H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 120,1; 122,7; 122,9; 123,5; 124,9; 125,2; 129,2; 129,4; 129,6; 130,0; 132,0; 133,5; 136,4; 140,1; 145,9; 148,9; 150,8; 152,2; 157,1 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 690, 734, 827, 1041, 1107, 1282, 1344, 1513, 1600, 1658, 2975, 3093. **ESI–HRMS:** *m/z* calculada para C₂₁H₁₄N₃O₄ [M + H]⁺: 372,0978; encontrada 372,0972.

4.2. Procedimento geral para as reações de redução do grupo nitro para preparação de derivados de 6-amino-2,4-difenilquinolinas.

Esquema 17: Redução do(s) grupo(s) nitro dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina.



Procedimento: Uma solução de etanol (20 mL) com 1,0 mmol do derivado de 6-nitro-2,4-difenil-quinolina foi aquecida a 50°C na presença de 0,05 g de Pd/C e 3 mL de monohidrato de hidrazina por 30 minutos. A mistura tornou-se clara ao longo da reação. Após este tempo a mistura foi mantida em refluxo durante 12 h. Após este tempo a mistura foi filtrada utilizando clorofórmio sobre Celite (2 vezes para remover o catalisador de Pd/C). A mistura de solventes foi removida sob pressão reduzida. O produto bruto foi recristalizado a partir de isopropanol ou foi adicionado éter etílico, a mistura foi filtrada, levada à bomba de vácuo, obtendo-se rendimentos de 84 a 95%. No caso de recristalização observa-se que os cristais crescem lentamente.

DADOS ESPECTROSCÓPICOS DOS COMPOSTOS OBTIDOS

2-(2-fluorofenil)-6-amino-4-fenilquinolina (5a): Sólido Amarelo. **RMN ¹H** (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,12 – 8,15 (m, 2H); 8,06 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H); 7,71 (s, 1H) 7,56 -7,48 (m, 6H); 7,43 -7,41 (m, 1H); 7,19 (dd, *J* = 8,8; 2,5 Hz, 1H); 6,99 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 3,91 (s, 2H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 105,7; 119,7; 121,4; 127,2; 128,1; 128,5; 128,7; 129,4; 131,3; 134,4; 138,9; 139,9; 143,9; 144,6; 146,7; 146,9; 153,5; 158,8; 172,9 (*J* = 250 Hz, 1C) ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 698,763, 1031, 1258, 1377, 1550, 1619, 1671, 2857, 2926,3303, 3438 cm⁻¹.

2-(2-bromofenil)-6-amino-4-fenilquinolina (5c): Sólido Amarelo. **RMN ¹H** (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,16 – 8,13 (m, 2H); 8,08 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H); 7,71 (s, 1H); 7,56-7,48 (m, 6H); 7,47–7,41 (m, 1H); 7,19 (dd, *J* = 9,0; 2,5 Hz, 1H); 6,99 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 3,92 (s, 2H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 105,7; 119,6; 121,4; 124,5; 127,2; 128,1; 128,5; 128,7; 129,4; 131,2; 132,2; 138,9; 139,8; 143,8; 144,6; 146,8; 152,1; 153,4; 159,3 ppm **IV** (puro): ν_{\max} = 698, 763, 830, 956, 1091, 1297, 1492, 1619, 2366, 3045, 3294, 3442 cm⁻¹.

2-(3-clorofenil)-6- amino-4-fenilquinolina (5d): Sólido Amarelo. **RMN ¹H** (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,16 – 8,14 (m, 2H); 8,08 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H); 7,71 (s, 1H); 7,56–7,45 (m, 6H); 7,45–7,41 (m, 1H); 7,19 (dd, *J* = 8,8; 2,5 Hz, 1H); 6,99(d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 3,92 (s, 2H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 105,7; 113,4; 118,3; 119,6; 121,4; 123,3; 126,8; 127,1; 128,1; 128,5; 128,7; 129,4; 131,3; 138,9; 139,8; 143,8; 144,6; 146,7; 153,4 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 648, 698, 764, 832, 1030, 1296, 1491, 1622, 3206, 3314 cm⁻¹.

2-(3-fluorofenil)-6- amino-4-fenilquinolina (5e): Sólido Amarelo. **RMN ¹H** (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,16 – 8,14 (m, 2H); 8,08 (d, J = 8,8 Hz, 1H); 7,71 (s, 1H); 7,56–7,49 (m, 6H); 7,45–7,43 (m, 1H); 7,19 (dd, J = 8,8; 2,5 Hz, 1H); 6,99 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 3,92 (s, 2H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 105,5; 105,7; 115,3; 119,3; 119,6; 121,4; 127,1; 128,1; 128,5; 128,7; 129,4; 131,3; 138,9; 139,8; 143,8; 144,6; 144,9; 146,7; 153,4 (J = 250Hz) ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 698, 762, 1215, 1374, 1491, 1623, 1736, 2364, 2971, 3030, 3307, 3448 cm⁻¹.

2-(3-bromofenil)-6- amino -4-fenilquinolina (5f): Sólido Amarelo. **RMN ¹H** (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,15 – 8,13 (m, 2H); 8,07 (d, J = 9,1 Hz, 1H); 7,71 (s, 1H); 7,56–7,49 (m, 6H); 7,45–7,43 (m, 1H); 7,19 (dd, J = 9,1 ; 2,5 Hz, 1H); 6,99 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 3,91 (s, 2H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 105,7; 114,5; 119,7; 121,4; 124,9; 127,2; 128,5; 128,7; 128,7; 129,4; 131,3; 138,9; 139,9; 142,0; 143,9; 144,6; 146,7; 153,5 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 698, 763, 834, 1028, 1295, 1491, 1621, 3211, 3314, 3440 cm⁻¹.

2-(4-bromofenil)-6- amino -4-fenilquinolina (5i): Sólido Marrom Avermelhado. **RMN ¹H** (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,15 – 8,13 (m, 2H); 8,07 (d, J = 9,1 Hz, 1H); 7,71 (s, 1H); 7,56–7,49 (m, 6H); 7,45–7,43 (m, 1H); 7,19 (dd, J = 9,1; 2,5 Hz, 1H); 6,99 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 3,92 (s, 2H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 105,7; 116,7; 119,6; 121,4; 127,1; 128,1; 128,5; 128,7; 129,4; 131,3; 138,5; 138,9; 139,9; 143,8; 144,6; 146,7; 153,4 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 699, 959, 1094, 1253, 1515, 1623, 3329, 3420 cm⁻¹.

2-(3-metoxifenil)-6- amino -4-fenilquinolina (5k): Sólido Marrom Avermelhado. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,07 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H); 7,74 – 7,73 (m, 1H); 7,69–7,67 (m, 2H); 7,55–7,50 (m, 5H); 7,41 (t, *J* = 8,8 Hz, 1H); 7,18 (dd, *J* = 8,8; 2,5 Hz, 1H); 7,00 – 6,97 (m, 2H); 3,93 (s, 5H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 55,3; 105,6; 112,1; 114,8; 119,6; 119,7; 121,4; 127,2; 128,1; 128,5; 129,4; 129,4; 129,7; 131,3; 138,8; 141,4; 143,7; 144,7; 146,6; 153,2; 160,0 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 699, 767, 835, 1036, 1267, 1494, 1629, 3325, 3441 cm⁻¹.

2-(4-metoxifenil)-6- amino -4-fenilquinolina (5l): Sólido Amarelo Escuro. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,12 – 8,09 (m, 2H); 8,05 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H); 7,66 (s, 1H); 7,55–7,49 (m, 5H); 7,18 (dd, *J* = 8,8; 2,5 Hz, 1H); 7,05 – 7,01 (m, 2H); 6,97 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 3,89 (s, 5H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 55,3; 105,8; 114,1; 119,2; 121,4; 126,8; 128,1; 128,4; 128,5; 129,4; 131,0; 132,4; 138,9; 143,7; 144,3; 146,7; 153,1; 160,3 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 699, 770, 832, 882, 1033, 1117, 1245, 1364, 1544, 1639, 3315, 3403 cm⁻¹.

2-(2-metilfenil)-6- amino -4-fenilquinolina (5m): Sólido Amarelo Escuro. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,04 (d, *J* = 9,1 Hz, 1H); 7,57–7,48 (m, 6H); 7,38 (s, 1H); 7,32 – 7,29 (m, 3H); 7,20 (dd, *J* = 9,1; 2,5 Hz, 1H); 7,04 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 3,92 (s, 2 H); 2,46 (s, 3H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 20,4; 105,6; 121,3; 122,8; 125,9; 126,6; 128,1; 128,1; 128,5; 129,4; 129,7; 130,7; 131,2; 136,0; 138,7; 140,8; 143,4; 144,7; 145,9; 156,2 ppm.

2-([1,1'-bifenil]-4-il)-6- amino -4-fenilquinolina (5p): Sólido Marrom. **RMN ¹H** (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,06 (d, *J* = 9,0 Hz, 3H); 7,70 (s, 1H); 7,56–7,54 (m, 5H); 7,52–7,50 (m, 2H); 7,19 (dd, *J* = 9,0; 2,5 Hz, 1H); 6,99 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 3,90 (s, 2H); 1,38 (s, 9H) ppm. **RMN ¹³C**

(125 MHz, CDCl₃): δ = 31,3; 34,6; 105,7; 110,7; 117,5; 119,6; 120,3; 121,4; 125,7; 126,9; 128,1; 128,5; 129,4; 138,9; 143,7; 144,8; 146,1; 147,8; 151,9; 164,6 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 694, 729, 768, 842, 1077, 1123, 1260, 1517, 1632, 3381, 3469 cm⁻¹

2-mesitil-6-amino -4-fenilquinolina (5s): Sólido Amarelo. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,04 (d, J = 8,6 Hz, 1H); 7,56-7,46 (m, 5H); 7,20 – 7,18 (m, 2H); 7,08 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 6,95 (s, 2H); 3,91 (s, 2H); 2,33 (s, 3H); 2,11 (s, 6H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 20,3; 21,1; 105,6; 121,1; 123,2; 126,5; 128,1; 128,3; 128,5; 129,5; 131,1; 135,9; 137,3; 137,9; 138,6; 143,7; 144,6; 146,1; 156,3 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 696, 770, 827, 848, 1027, 1062, 1145, 1296, 1491, 1630, 3190, 3299, 3453 cm⁻¹.

2-(4-(metiltio)fenil)-6- amino -4-fenilquinolina (5t): Sólido Marrom. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,10 – 8,03 (m, 2H); 8,04 (d, J = 9,1 Hz, 1H); 7,68 (s, 1H); 7,55 -7,50 (m, 5H); 7,38-7,36 (m, 2H); 7,18 (dd, J = 9,1; 2,5 Hz, 1H); 6,97 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 3,90 (s, 2H); 2,55 (s, 3H) ppm. **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃): δ = 15,6; 105,7; 119,2; 121,4; 126,5; 127,1; 127,4; 128,1; 128,5; 129,4; 131,2; 136,6; 138,9; 139,4; 143,8; 144,5; 146,7; 152,7 ppm. **IV** (puro): ν_{\max} = 711, 780, 819, 970, 1011, 1095, 1290, 1359, 1491, 1540, 1626, 2920, 3377, 3472 cm⁻¹.

5. CONCLUSÕES

5. Conclusões

É indiscutível a importância dos derivados quinolínicos em diversas áreas seja no desenvolvimento de fármacos, corantes, na química de polímeros e também na eletrônica e optoeletrônica orgânica. Inicialmente pode-se dizer que o método para a síntese dos derivados da 6-nitro-2,4-difenilquinolina fornece um procedimento simples e eficiente para obtenção destes, utilizando materiais de partida simples e disponíveis comercialmente. O NbCl_5 mostrou ser um excelente catalisador para as reações multicomponentes estudadas, produzindo derivados de quinolinas com um razoável tempo reacional, inclusive quando comparado a outros trabalhos descritos na literatura resultando em ótimos rendimentos. Além do mais não foi necessário o uso de atmosfera inerte ou de aquecimento para a síntese desses derivados, sendo feito em condições que reduzem o custo de produção.

Quanto à análise dos espectros de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência em solução, obtivemos importantes informações para a compreensão dos processos fotoquímicos e fotofísicos que os compostos estudados apresentam e assim também pode-se verificar o efeito dos diferentes tipos de substituições quanto à posição e ao tipo de substituinte. Foi possível comprovar que com a alteração dos grupos substituintes, as propriedades fotoquímicas e fotofísicas podem ser alteradas deslocando o comprimento de onda máximo de absorção para diferentes regiões do espectro da luz visível para valores maiores ou menores conforme o grupo substituinte. O que foi observado em geral é que compostos que continham grupos retiradores de elétrons como substituintes, apresentaram menores valores de absorção máxima em comparação aos doadores de elétrons. Entre estes retiradores de elétrons os que estavam na posição *para* apresentaram maiores deslocamentos em relação as outras posições. Houve aumento do valor de comprimento de onda máximo de absorção na maioria dos compostos quando comparado o solvente clorofórmio com etanol, isso mostra a influência dos solventes

nessas medidas. Quanto à emissão de fluorescência não obtivemos um padrão de mudança no deslocamento a respeito dos grupos substituintes, mas sim na intensidade das curvas de emissão.

Foi realizado também um estudo inicial sobre a redução do grupo nitro presente nos derivados quinolínicos sintetizados, observando que estes compostos apresentam melhores características físicas e químicas para uma potencial utilização em dispositivos eletrônicos orgânicos.

O rendimento quântico de fluorescência dos compostos derivados de 6-nitro-24-difenilquinolina não foram satisfatórios, apresentando baixos valores. Mas quando feita a redução do grupo nitro à amino, podemos observar que os compostos apresentaram altos valores, o que apesar de não ser uma característica que sozinha garantiria sua aplicação, mostra que essas moléculas apresentam potencial utilização em dispositivos eletrônicos orgânicos e mais precisamente devido às características físicas e químicas em geral possuem certo potencial para aplicação como corantes sensibilizadores de dispositivos fotoeletroquímicos de Grätzel.

6. REFERÊNCIAS

6. REFERÊNCIAS

ACHESON, R.M. **An introduction to the chemistry of heterocyclic compounds**. 3 ed. John Wiley & Sons; Canada, 1977, 501p.

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**, Hoboken. 2014. (publicado online em 05/05/2014), DOI: 10.1002/jhet.1980.

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

ANDRADE, C. K. Z. et al. Recent Applications of Niobium Catalysts in Organic Synthesis. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, Bussum, v. 3, p. 271, 2006.

ANVAR, S.; MOHAMMADPOOR-BALTORK, I.; TANGESTANINEJAD, S.; MOGHADAM, M.; MIRKHANI, V.; KHOSROPOUR, A. R.; KIA, R. Efficient and environmentally-benign three-component synthesis of quinolines and bis-quinolines catalyzed by recyclable potassium dodecatungstocobaltate trihydrate under microwave irradiation. **RSC Advances**, Cambridge, v.2, p.8713–8720, 2002.

ARMSTRONG, R. W.; COMBS, A. P.; TEMPEST, P. A.; BROWN, S. D.; KEATING, T. A.; Multiple-component condensation strategies for combinatorial library. **Accounts of chemical research**, Washington v.29, p.123, 1996.

ATECHIAN, S.; NOCK, N.; NORCROSS, R. D.; RATNI, H.; THOMAS, A. W.; VERRON, J.; MASCIADRI, R. New vistas in quinoline synthesis. **Tetrahedron**, Oxford, v.63, p.2811, 2007.

BARBERO, M.; BAZZI, S.; CADAMURO, S.; DUGHERA, S. o-benzenedisulfonimide as a reusable Bronsted acid catalyst for an efficient and facile synthesis of quinolines via Friedländer annulation. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.51, p.2342, 2010.

BAYLISS, N. S. The effect of the electrostatic polarization of the solvent on electronic absorption spectra in solution. **Journal of Chemical Physics**, College Park, v.18, p.292, 1950.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Aliceweb**. Disponível em: <alicesweb.desenvolvimento.gov.br>. Acesso em Maio de 2014.

BRIDHKOTI, J. P.; GAHLAUT, R.; JOSHI, H. C.; PANT, S. Effect of positional substitution of amino group on excited state dipole moments of quinoline. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v.131, p.1869-1873, 2011.

CAI, L.; JI, X.; YAO, Z.; XU, F.; SHEN, Q. Efficient synthesis of functionalized benzimidazoles and perimidines: Ytterbium chloride catalyzed C-C bond cleavage. **Chinese Journal of Chemistry**, Shanghai, v.29, p.1880, 2011.

CALAWAY, P. K.; HENZE, H. R. Utilization of aryloxy ketones in the synthesis of quinolines by the Pfitzinger reaction. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.61, p.1355, 1939.

CAMPBELL, S. F.; HARDSTONE, J. D.; PALMER, M. J. 2, 4-Diamino-6, 7-dimethoxyquinoline derivatives as alpha 1-adrenoceptor antagonists and antihypertensive agents. **Journal of Medicinal Chemistry**, Columbus, v.31, p.1031-1035, 1988.

CAO, K.; ZHANG, F.-M.; TU, Y.-Q.; ZHUO, X.-T.; FAN, C.-A. Iron(III)-catalyzed and ir-mediated tandem reaction of aldehydes, alkynes and amines: na eficiente approach to substituted quinolines. **Chemistry - A European Journal**, Weinheim, v.15, p.6332, 2009.

CAREY, F. A. **Organic Chemistry**; 5. ed., Boston, McGraw-Hill, 2003.

CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A new silicone p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. **Journal of Applied physics**, College Park, v.25, p.676, 1954.

CHARRIS, J. E.; LOBO, G. M.; CAMACHO, J.; FERRER, R.; BARAZARTE, A.; DOMÍNGUEZ, J.; GAMBOA, N.; RODRIGUES, J. R.; ANGEL, J.E. Synthesis and antimalarial activity of (E) 2-(2'-chloro-3'-quinolinylmethylidene)-5,7-dimethoxyindanones. **Letters in Drug Design & Discovery**, Bussum, v.4, n.1, p.49-54, 2007.

CHRISTIE, R.; LUI, C. Studies of fluorescent dyes: part 1. An investigation of the electronic spectral properties of substituted coumarins. **Dyes and Pigments**, Oxford, v.42, n.1, p.85-93, 1999.

COMBES, A. Quinoline synthesis. **Bulletin de la Société Chimique de France**, Paris, v. 49, p. 89-94, 1888.

CONRAD, M.; LIMPACH, L. Synthesen von Chinolinderivaten mittelst Acetessigester **Chemische Berichte**, Weinheim v.20, p.944-948, 1887.

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

CROSBY, G. A.; DEMAS, J. N. The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. A Review. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 75, n. 8, p.1024, 1971.

DABIRI, M.; BAGHBANZADEH, M.; NIKCHEH, M. S. Oxalic acid: na eficiente and cost-effective organic catalyst for the Friedländer quinoline synthesis under solvent-free conditions. **Monatshefte für Chemie** , Vienna, v.138, p.1249, 2007.

DAS, B.; DAMODAR, K.; CHOWDHURY, N.; KUMAR, R. A. Application of heterogeneous solid acid catalysts for Friedländer synthesis of quinolines. **Journal of molecular catalysis A: chemical**, Amsterdam, v.274, p.148, 2004

DAS, B.; JANGILI, P.; KASHANNA, J.; KUMAR, R. A. Organic reactions in water: a distinct approach for the synthesis of quinoline derivatives starting directly from nitroarenes. **Synthesis**, Stuttgart, n. 20, p.3267-3270, 2011.

DENMARK, S. E.; VENKATRAMAN, S. On the mechanism of the Skraup-Doebner-Von Miller quinoline synthesis. **Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v.71, p.1668, 2006.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), **Sumário Mineral 2012**. Disponível em:<https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7400> Acesso em: 23 de agosto de 2013.

DÖMLING, A.; UGI, I. Multicomponent reactions with isocyanides. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 39, n. 18, p. 3168-3210, 2000.

DUMOUCHEL, S.; MONGIN, F.; TRECOURT, F.; GUEGUINER, G. Tributylmagnesium ate complex-mediated bromine–magnesium exchange of bromoquinolines: a convenient access to functionalized quinolines. **Tetrahedron Letter**, Oxford, v.44, n. 10, p.2033-2035, 2003.

DÜRR, M., BAMEDI, A., YASUDA, A., NELLES, G. Tandem dye-sensitized solar cell for improved power conversion efficiencies. **Applied Physics Letters**, College Park, v.84, p.3397, 2004.

EATON, D. F. Reference materials for fluorescence measurement. **Pure and applied chemistry**, Berlin, v.60, p.1107, 1988.

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

FEHNEL, E. A. Friedländer syntheses with o-aminoaryl ketones. I. acid-catalyzed condensations of o-aminobenzophenone with ketones. **Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v.31, p.2899, 1966.

FERRARINI, P.L.; MORI, C.; BADAWEH, M.; CALDERONE, V.; GRECO, R.; MANERA, C.; MARTINELLI, A.; NIERI, P.; SACCOMANNI, G. synthesis and β -blocking activity of (R,S)-(E)-oximeethers of 2,3-dihydro-1,8-naphthyridine and 2,3-dihydrothiopyrano[2,3-b]pyridine: potential antihypertensive agents – part IX. **European Journal of Medicinal Chemistry**, Issy les Moulineaux, v.35, p.815, 2000.

FOSTER, R. A. A.; WILLIS, M. C. Tandem inverse-electron-demand hetero-/retro-Diels-Alder reactions for aromatic nitrogen heterocycle synthesis. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v.42, p.63, 2013.

FOURNET, A.; BARRIOS, A. A.; MUÑOZ, V.; HOCQUEMILLER, R.; CAVÉ A.; BRUNETON, 2-substituted quinoline alkaloids as potential antileishmanial drugs. **Journal of Antimicrobial Agents Chemotherapy**, Oxford, v.37, p.859, 1993.

FRIEDLÄNDER, P. Ueber o-Amidobenzaldehyd. **Chemische Berichte**, Weinheim, v.15, p.2572-2575, 1882.

FUJIMOTO, S. Promising antitumor activity of a novel quinoline derivative, TAS-103, against fresh clinical specimens of eight types of tumors measured by flow cytometric DNA analysis. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, Tokyo, v. 30, n. 10, p. 1923-1929, 2007.

FULTON, J. R. Vanadium, niobium, tantalum. **Annual Reports Section A: Inorganic Chemistry**, Cambridge, v.109, p.108-118, 2013.

ROMA, G.; DI BRACCIO, M.; GROSSI, G.; MATTIOLI, F.; GHIA, M. 1, 8-Naphthyridines IV. 9-Substituted N, N-dialkyl-5-(alkylamino or cycloalkylamino)[1, 2, 4] triazolo [4, 3-a][1, 8] naphthyridine-6-carboxamides, new compounds with anti-aggressive and potent anti-inflammatory activities. **European Journal of Medicinal Chemistry**, Issy les Moulineaux, v. 35, n. 11, p. 1021-1035, 2000.

GENOVESE, S.; EPIFANO, F.; MARCOTULLIO, M. C.; PELUCCHINI, C.; CURINI, M. Na alternative quinoline synthesis by via Friedländer reaction catalyzed by Yb(OTf)₃. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.52, p.3474, 2011.

GHASSAMIPOUR, S.; SARDARIAN, A. R. Friedländer synthesis of poly-substituted quinolines in the presence of dodecylphosphonic acid (DPA) as a highly efficient recyclable and novel catalyst in aqueous media and solvent-free conditions. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.50, p.514, 2009.

GILBERT, A.; BAGGOTT, J. Essentials of Molecular Photochemistry. **Blackwell Scientific Publications**, Oxford, 1991, 538p.

GLALDIALI, S.; CHELUCCI, G.; MUDADU, M.S.; GASTAUT, M.A.; THUMMEL, R.P. Friedländer Synthesis of Chiral Alkyl-Substituted 1,10-Phenanthrolines. **Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v.66, p.400, 2001.

GONDEK, E.; KOSCIEN, E.; SANETRA, J.; DANIEL, A.; WISLA, A.; KITYK, A. V. Optical absorption of 1H-pyrazolo[3,4-b]quinoline and its derivatives. **Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v.60, p.3101, 2004.

GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, London, v.414, n.6861, p.338-344, 2001.

GREENWOOD, N. N. Vanadium to dubnium: from confusion through clarity to complexity. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 78, n. 1, p. 5-11, 2003.

GRIFFITHS, J.; MILLAR, V.; BAHRA, G. S. The influence of chain length and electron acceptor residues in 3-substituted 7- N, N-diethylaminocoumarin dyes. **Dyes and pigments**, Oxford, v. 28, n. 4, p. 327-339, 1995.

GROSSE, A. V. IPATIEFF, V. N. Nem metal halide catalysts for hydrocarbon reactions. **The Journal of Organic Chemistry**, Washington, v.1, p.559, 1937.

GU, L.; QIN, Y.; GAO, Y.; WANG, X.; WANG, F. One-pot terpolymerization of CO₂, propylene oxide and lactide using rare-earth ternary catalyst. **Chinese Journal of Chemistry**, Shanghai, v.30, p.2121, 2012.

HAGFELDT, A., BOSCHLOO, G., SUN, L., KLOO, L., & PETTERSSON, H. Dye-sensitized solar cells. **Chemical reviews**, Washington, v.110, p.6595–6663, 2010.

HAN, E.-G.; KIM, H. J.; LEE, K.-J. Quinolines from Morita-Baylis-Hillman acetates of 2-azidobenzaldehydes. **Tetrahedron**, Oxford, v.65, p.9616, 2009.

HAN, X.; LAMSHÖFT, M.; GROBE, N.; REN, X.; FIST, A. J.; KUTCHAN, T. M.; SPITELLER, M.; ZENK, M. H. The biosynthesis of papaverine proceeds via (S)-reticuline. **Phytochemistry**, Oxford, v.71, p.1305, 2010.

HANS, R. H.; GUANTAI, E. M.; LATEGAN, C.; SMITH, P. J.; WAN, B.; FRANZBLAU, S. G.; GUT, J.; ROSENTHAL, J.P.; CHIBALE, K. Synthesis, antimalarial and antitubercular activity of acetylenic chalcones. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, Oxford, v. 20, n. 3, p. 942-944, 2010.

HASHMI, G., MIETTUNEN, K., PELTOLA, T., HALME, J., ASGHAR, I., AITOLA, K., TOIVOLA, M., et al. Review of materials and manufacturing options for large area flexible dye solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v.15, p.3717–3732, 2011.

HATCHETT, C. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, Londres, p.49,1802. Disponível em :<<http://www.jstor.org/stable/107114>>. Acesso em 04 jul. 2013.

HEINDEL, N. D.; BRODOF, T. A.; KOGELSCHATZ, J. E. cyclization of amine-acetylene diester adducts: a modification of the Conrad-Limpach method. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, Hoboken, v.3, p.222, 1966.

HEINIGER, B.; GAKHAR, G.; PRASAIN, K.; HUA, D. H.; NGUYEN, T. A. Second-generation Substituted quinolines as anticancer drugs for breast cancer. **Anticancer Research**, Kapandriti, v.30, n.10, p. 3927, 2010.

HELDT, J.R.; HELDT, J.; STON, M.; DIEHL, H. Photophysical properties of 4-alkyl-and 7-alkoxycoumarin derivatives. Absorption and emission spectra, fluorescence quantum yield and decay time. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 51, n. 9, p. 1549-1563, 1995.

HUANG, P. -J. J.; STANLEY-CAMERON, T.; JHA, A. Novel synthesis of 2,2-dialkyl-3-dialkylamino-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,1-b]pyrans. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.50, p.51, 2009.

HULME, C.; GORE, V.; Multi-component reactions: emerging chemistry in drug Discovery: from xylocais to crxivan. **Current Medicinal Chemistry**, Bussum, v.10, n.1 p.51, 2003.

INOKUCHI, H. The discovery of organic semiconductors. Its light and shadow. **Organic electronics**, Amsterdam, v. 7, n. 2, p. 62-76, 2006.

JHA, A.; BEAL, J. Convenient synthesis of 12 H-benzo[a]xanthenes from 2-tetralone. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.45, p.8999, 2004.

JHA, A.; HUANG, P. -J. J.; MUKHERJEE, C.; PAUL, N. K. A convenient one-pot synthesis of 2,2-dialkyl-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,1-b]pyrans. **Synlett**, Stuttgart, n.20, p.3127-3130, 2007.

JUNG, H. S.; KWON, P. S.; LEE, J. W.; KIM, J. I.; HONG, C. S.; KIM, J. W.; YAN, S.; LEE, J. Y.; LEE, J. H.; JOO, T.; KIM, J. S. Coumarin-derived Cu²⁺ - selective fluorescence

sensor: synthesis, mechanisms, and applications in living cells. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.131, p.2008, 2009.

JUNIOR, R. F. P. **Nióbio**. In: BRASIL. Departamento Nacional De Produção Mineral. Economia mineral do brasil. Brasília: DNPM, 2009. p. 129-147. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=1461>>. Acesso em: 30 abril. 2014.

KANAPARTHI, R. K., KANDHADI, J., GIRIBABU, L. Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: recent advances. **Tetrahedron**, Oxford, v.68, p.8383–8393, 2012.

KIM, J. I.; SHIN, I.-S.; LEE, J.-K. Efficient electrogenerated chemiluminescence from cyclometalated iridium(III) complexes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.127, p.1614, 2005.

KIRIHARA, M.; NOGUCHI, T.; OKAJIMA, N.; NAITO, S.; ISHIZUKA, Y.; HARANO, A.; TSUKIJI, H.; TAKIZAWA, R. Deprotection of dithioacetals with 30% hydrogen peroxide catalyzed by tantalum(V) chloride-sodium iodide or niobium(V) chloride-sodium iodide. **Tetrahedron**, Oxford, 68, 1515, 2012.

KNORR, B.; HOLLAND, S.; SCHWARTZ, J.; ROGERS, J.D.; REISS, T.F. Clinical pharmacology of montelukast. **Clinical and Experimental Allergy Reviews**, Chichester, v.1, n.3, p.254-260, 2001.

KOBAYASHI, S.; SUGIURA, M.; KITAGAWA, H.; LAM, W. W. L. Rare-earth metal triflates in organic synthesis. **Chemical Reviews**, Washington, v.102, p.2227, 2002.

KOUZNETSOV, V. V. Recent synthetic developments in a powerful imino Diels-Alder reaction (Povarov reaction): application to the synthesis of N-polyheterocycles and related alkaloids. **Tetrahedron**, Oxford, v.65, p. 2721-2750, 2009

KOUZNETSOV, V.V.; MÉNDEZ, L. Y. V.; GÓMEZ, C. M. M. Recent progress in the synthesis of quinolines. **Current Organic Chemistry**, Bussum, v.9, p.141-161, 2005.

KUANG, D., WALTER, P., NUEESCH, F., KIM, S., KO, J., COMTE, P., ZAKEERUDDIN, S. M., et al. Co-sensitization of organic dyes for efficient ionic liquid electrolyte-based dye-sensitized solar cells. **Langmuir**, Washington, v.23, p.10906–10909, 2007.

KULKARNI, A.; TÖRÖK, B. Microwave-assisted multicomponent domino cyclization-aromatization: an efficient approach for the synthesis of substituted quinolines. **Green Chemistry**, Cambridge, v.12, p.875–878, 2010.

KUMAR, A.; RAO, V. K. Microwave-assisted and Yb(OTf)₃-Promoted one-pot multicomponent synthesis of substituted quinolines in ionic liquid. **Synlett**, Stuttgart, n. 15, p.2157-2162, 2011.

LACERDA JUNIOR, V.; SANTOS, D. A.; SILVA-FILHO, L. C.; GRECO, S. J.; SANTOS, R. B. The Growing Impact of Niobium in Organic Synthesis and Catalysis. **Aldrichimica Acta**, Milwaukee, v. 45, n. 1, p.19-27, 2012.

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

LAMAZZI, C.; LÉONCE, S.; PFEIFFER, B.; RENARD, P.; GUILLAUMET, G.; REES, C. W.; BESSON, T. Expedient synthesis and cytotoxic activity of new cyanoindolo[3,2-c]quinolines and benzimidazo[1,2-c]quinazolines. **Bioorganic Medicinal Chemistry Letters**, Oxford, v.10, p.2183. 2000.

LARAS, Y.; HUGUES, V.; CHANDRASEKARAN, Y.; BLANCHARD-DESCE, M.; ACHER, F. C.; PIETRANCOSTA, N. Synthesis of quinoline dicarboxylic esters as biocompatible fluorescent tags. **Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v.77, p.8294, 2012.

LEARDINI, R.; NANNI, D.; TUNDO, A.; ZANARDI, G.; RUGGIERI, F. Annulation reactions with iron(III) chloride: oxidation of imines. **Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v.57, p.1842 – 1848, 1992.

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

LEE, J.-K., YANG, M. Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells. **Materials Science and Engineering: B**, Libertyville, v.176, p.1142–1160, 2011.

LEKHOK, K. C.; PRAJAPATI, D.; BORUAH, R. C. Indium(III) trifluoromethanesulfonate: an efficient reusable catalyst for the alkynylation-cyclization of 2-aminoaryl ketones and synthesis of 2,4-disubstituted quinolines. **Synlett**, Stuttgart, n. 5, p.655-658, 2008.

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

LI, C. Y.; SU, C.; WANG, H. H.; KUMARESAN, P.; HSU, C. H.; LEE, I.; LI, W. R. Design and development of cyclometalated ruthenium complexes containing thiophenyl-pyridine ligand for dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, Oxford, v.100, p.57-65, 2014.

LOBATO, K. **Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells**. University of Bath, 2007. Disponível em:
<http://webpages.fc.ul.pt/~klobato/publicacoes/Lobato_PhD_Thesis.pdf> Acesso em 15 jan. 2014.

LONG, R.; SCHOFIELD, K. Some Alkylquinoline-5: 8-quinones. **Journal of the Chemical Society**, Amsterdam, p.3161-3167, 1953.

LÜ, Y.; LAN, B.; ZHOU, H.; XU, W.; WANG, J.; HUANG, Y. Ring-closure reaction to novel quinoline derivatives and their structural characterization. **Chinese Journal of Chemistry**, Shanghai, v. 22, n. 8, p. 854-858, 2004.

LUO, Z.; ZENG, C.; WANG, F.; HE, H.; WANG, C.; DU, H.; HU, L. Synthesis and Biological Activities of Quinoline Derivatives as HIV-1 Integrase Inhibitors. **Chemical Research in Chinese Universities**, Changchun, v. 25, n. 6, p. 841-845, 2009.

MAO, X.; SCHIMMER, A.D. The toxicology of Clioquinol. **Toxicology Letters**, Shannon, v.182, n.1, p.1-6, 2008.

MARTSINOVICH, N., TROISI, A. Theoretical studies of dye-sensitized solar cells: from electronic structure to elementary processes. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v.4, p.4473-4495, 2011.

MCMILLIN, D. R. Fluctuating electric dipoles and the absorption of light. **Journal of Chemical Education**, Washington, v.55, p.7, 1978.

McRAE, E. G. Theory of solvent effects on molecular electronic spectra, Frequency shifts. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v.61, p.562, 1957.

MICHAEL, J.P. Quinoline, quinazoline and acridone alkaloids. **Natural Product Reports**, Cambridge, v. 25, n. 1, p. 166-187, 2008.

MISHRA, A.; FISCHER, M. K. R.; BÄUERLE, P. Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: from structure: property relationships to design rules. **Angewandte Chemie**, Weinheim, v.48, p.2474–99, 2009.

MITTAL, N.; NISOLA, G. M.; CHUNG, W. J. Facile catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural by niobium pentachloride. **Tetrahedron Letter**, Oxford, v. 53, n. 25, p. 3149-3155, 2012.

MOHAMMED, I. A.; SUBRAHMANYAM, E. V. S. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some substituted N⁷-arylidene-2-(quinolin-8-yloxy) aceto hydrazides. **Acta Pharmaceutica Scientia**, Istanbul, v.51, p.163-168, 2009.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica**, 13.ed, Fundação Calouste Guiberkian, Lisboa, 1996.

MURUGANANTHAM, N.; SIVAKUMAR, R.; ANBALAGAN, N.; GUNASEKARAN, V.; LEONARD, J. T. Synthesis, anticonvulsant and antihypertensive activities of 8-substituted quinoline derivatives. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, Tokyo, v. 27, n. 10, p. 1683-1687, 2004.

MUSIOL, R.; JAMPILEK, J.; BUCHTA, V.; SILVA, L.; NIEDBALA, H.; PODESZWA, B.; POLANSKI, J. Antifungal properties of new series of quinoline derivatives. **Bioorganic & medicinal chemistry**, Oxford, v. 14, n. 10, p. 3592-3598, 2006.

NARASIMHULU, M.; REDDY, T. S.; MAHESH, K. C.; PRABHAKAR, P.; RAO, C. B.; VENKATESWARLU, Y. Silica supported perchloric acid: a mild and highly efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of poly-substituted quinolines via Friedländer hetero-annulation. **Journal of molecular catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v.266, p.114, 2007.

NASSERI, M. A.; ALAVI, S. A.; ZAKERINASAB, B. PEG-SO₃H as a catalyst in aqueous media: A simple, proficient and green approach for the synthesis of quinoline derivatives. **Journal of Chemical Sciences**, Bangalore, v. 125, n. 1, p. 109-116, 2013.

NEDELTCHEV, A. K.; HAN, H.; BROWMIK, P. K. Photoactive amorphous molecular materials based on quinoline amines and their synthesis by Friedländer condensation reaction. **Tetrahedron**, Oxford, v.66, p.9319, 2010.

O'REGAN B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, London, v. 353, p.737-740, 1991.

OKANDEJI, B. O.; SELLO, J. K.; Bronsted acidity of substrates influences the outcome of Passerini three-component reactions. **Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v.74, p.5067, 2009.

ONSAGER, L. Electric moments of molecules in liquids. **Journal of the american chemical society**, Washington, v.58, p.1486, 1936.

PAINELLI, A., TEREZIANI, F. A non-perturbative approach to solvatochromic shifts of push-pull chromophores. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v.312, p.211, 1999.

PALIMKAR, S. S.; SIDDIQUI, S. A.; DANIEL, T.; LAHOTI, R. J.; SRINIVASAN, K. V. Ionic liquid- promoted regiospecific Friedlander annulation: novel synthesis of quinolines and fused polycyclic quinolines. **Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v.68, p.9371, 2003.

PALIT, P.; PAIRA, P.; HAZRA, A.; BANERJEE, S.; GUPTA, A. D.; DASTIDAR, S. G.; MONDAL, N. B. Phase transfer catalyzed synthesis of bis-quinolines: antileishmanial activity in experimental visceral leishmaniasis and in vitro antibacterial evaluation. **European Journal of Medicinal Chemistry**, Issy les Moulineaux, v.44, p.845-853, 2009.

PANDEYA, S. N.; TYAGI, A. Synthetic approaches for quinoline and isoquinoline. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, Sagar, v.3, p.53-61, 2011.

PAREKH, N.; MAHERIA, K.; PATEL, P.; RATHOD, M. Study on antibacterial activity for multidrug resistance stain by using phenyl pyrazolones substituted 3-amino 1H-pyrazolon

(3,4-b) quinoline derivative in vitro condition. **International Journal of Pharmtech Research**, Mumbai, v.3, n.1 p.540–548, 2011.

PAVIA, D. L.; LAMPAMN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry**. 3. ed. USA: Thomson, 579p., 2001.

PELLERANO, C.; SAVINI, L.; MASSARELLI, P.; BRUNI, G.; FIASCHI, A. I. New quinoline derivatives: synthesis and evaluation for antiinflammatory and analgesic properties. **Farmaco (Societa chimica italiana: 1989)**, Roma, v. 45, n. 3, p. 269-284, 1990

PERICHERLA, K.; KHUNGAR, B.; KUMAR, A. One-pot three-component synthesis of 1-amidomethyl-imidazo[1,2-a]pyridines catalyzed by ytterbium triflate. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.53, p.1253, 2012.

PFITZINGER, W. Chinolinderivate aus Isatinsäure. **Journal für Praktische Chemie**, Weinheim, v.33, p.100, 1886.

PHILLIPS, A. P.; MURPHY, J. G. The correlation of structure and reactivity of aromatic aldehydes. iii. The condensation of aromatic aldehydes with hydantoin. **The Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v. 16, n. 6, p. 954-962, 1951.

RANU, B. C.; HAJRA, A.; DEY, S. S.; JANA, U. Efficient microwave-assisted synthesis of quinolines and dihydroquinolines under solvent-free conditions. **Tetrahedron**, Oxford, v.59, p.813, 2003.

RAUT, S. B.; DHOBLE, S. J.; PARK, K. Amino diphenyl quinoline: a promising blue emitting organic luminescent material. **Indian Journal of Physics**, Nova Deli, v.87, p.19-23, 2013.

RAZYKOV, T. M.; FERKIDES, C. S.; MOREL, D.; STEFANAKOS, E.; ULLAL, H. S.; UPADHYAYA, H. M. Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. **Solar Energy**, Oxford, v.85, p.1580–1608, 2011.

RICHTER, H.; MANCHENO, O. G. TEMPO oxoammonium salt-mediated dehydrogenative Povarov/Oxidation Tandem reaction of N-alkyl anilines. **Organic Letters**, Washington, v.13, p.6066, 2011.

ROBINSON, R. A synthesis of tropinone. **Journal of the Chemical Society**, Amsterdam, v.111, p.762, 1917.

ROLFE, A.; PAINTER, T. O.; ASAD, N.; HUR, M. Y.; JEON, K. O.; BRZOZOWSKI, M.; KLIMBERG, S. V.; PORUBSKY, P.; NEUENSWANDER, B.; GERALD H. LUSHINGTON, G. H.; SANTINI, C.; HANSON, P. R.; Triazole-Containing Isothiazolidine 1,1- Dioxide Library Synthesis: One-pot, Multicomponent Protocols for Small Molecular Probe Discovery. **ACS Combinatorial Science**, Washington, v. 13, n. 5, p. 511-517, 2011

ROUESSAC F.; ROUESSAC A. **Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques**, 2. ed., Chichester, John Wiley & Sons, 2007.

RYABUKHIN, S. V.; NAUMCHIK, V. S.; PLASKON, A. S.; GRYGORENKO, O. O.; TOLMACHEV, A. A. 3-Haloquinolines by Friedländer reaction of a α -haloketones. **Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v.76, p.5774, 2011.

RYU, C. K.; LEE, J. Y.; JEONG, S. H.; NHO, J. H. Synthesis and antifungal activity of 1H-pyrrolo[3,2-g]quinoline-4,9-diones and 4,9-dioxo-4,9-dihydro- 1H-benzo[f]indoles. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, Oxford, v.19, p.146–148, 2009.

SAKAI, N.; ANNAKA, K.; KONAKAHARA, T. Direct Synthesis of Polysubstituted quinoline derivatives by InBr₃-promoted dimerization of 2-ethynylaniline derivatives. **Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v.71, p.3653, 2006.

SANTOS, W. H.; SILVA-FILHO, L. C. NbCl₅ – promoted syntheses of 4-aryl-3,4-dihydrocoumarins by multicomponent reaction. **Synthesis**, Stuttgart, v.44, n.21, p.3361-3365, 2012.

SARMA, R.; PRAJAPATI, D. Ionic Liquid – An efficient recyclable system for the synthesis of 2,4-disubstituted quinolines via Meyer-Shuster rearrangement. **Synlett**, Stuttgart, n. 19, p. 3001-3005, 2008.

SATOH, Y.; YASUDA, K.; OBORA, Y. Strategy for the Synthesis of Pyrimidine Derivatives: NbCl₅-mediated cycloaddition of alkynes and nitriles. **Organometallics**, Washington, v.31, p. 5235, 2012.

SAUNDERS, B. R. Hybrid polymer/nanoparticle solar cells: preparation, principles and challenges. **Journal of colloid and interface Science**, Maryland Heights, v.369, p.1–15, 2012.

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

SCHREIBER, S. L. Target-oriented and diversity-oriented organic synthesis um drug discovery. **Science**, Washington, v.287, n.5460, p.1964, 2000.

SILVA, B. H. S. T.; MARTINS, L. M.; SILVA-FILHO, L. C. Niobium Pentachloride Catalyzed Multicomponent Povarov Reaction. **Synlett**, Stuttgart, n. 23, p.1973-1977, 2012.

SILVA-FILHO, L. C.; JÚNIOR, V. L.; CONSTANTINO, M. G.; DA SILVA, G. V.; INVERNIZE, P. R. High stereoselectivity on low temperature Diels-Alder reactions. **Beilstein journal of organic chemistry**, Frankfurt, v. 1, n. 1, p. 14, 2005.

SILVA-FILHO, L. C. “**Pentacloroeto de nióbio como ácido de Lewis em Reações de Cicloadição [2 + 2] e [4 + 2]**”. Tese de doutorado, USP, Ribeirão Preto, 2006 (Orientador: Prof. Dr. Mauricio Gomes Constantino).

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8. ed. São Paulo, Thomson Learning, 2006, 278p.

SKRAUP, Z. H. Eine synthese des chinolins. **Monatshefte für Chemie**, Vienna, v. 1, n. 1, p. 316-318, 1880.

SMITH, M. B. **Organic synthesis**, 2ed., McGrawHill, New York, 2002.

SPANDL, R. J.; BENDER, A.; SPRING, D. R. Diversity-oriented synthesis; a spectrum of approaches and results. **Organic & Biomolecular Chemistry**, Cambridge, v.6, p.1149, 2008.

SPRECHER, A.; GERSPACHER, M.; BECK, A.; KIMMEL, S.; WIESTNER, H.; ANDERSON, G. P.; NIEDERHAUSER, U.; SUBRAMANIAN, N.; BRAY, M. A. synthesis and SAR of a novel, potent and structurally simple LTD4 antagonist of the quinoline class. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, Oxford, v.8, p.965, 1998.

STAUFFER, F.; MAIRA, S. M.; FURET, P.; GARCÍA-ECHEVERRÍA, C. Imidazol[4,5-c]quinolines as inhibitors of the PI3K/PKB-pathway. **Bioorganic & Chemistry Letters**, Oxford, v.18, p.1027, 2008.

SUN, W. C.; GEE, K. R.; KLAUBERT, D. H. ; HAUGLAND, R. P. Synthesis of fluorinated fluoresceins. **The Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v. 62, n. 19, p. 6469-6475, 1997.

TEMPONE, A. G.; DA SILVA, A. C.; BRANDT, C. A.; MARTINEZ, F. S.; BORBOREMA, S. E.; DA SILVEIRA, M. A.; JR DE ANDRADE, H. F. Synthesis and antileishmanial activities of novel 3-substituted quinolines. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, Washington, v. 49, n. 3, p.1076–1080, 2005.

TU, S.; WU, S.; YAN, S.; HAO, W.; ZHANG, X.; CAO, X.; HAN, Z.; JIANG, B.; SHI, F.; XIA, M.; ZHOU, J. Design and microwave-assisted synthesis of naphtho [2, 3-f] quinoline derivatives and their luminescent properties. **Journal of Combinatorial Chemistry**, Washington, v. 11, n. 2, p. 239-242, 2008.

TURRO, N. J. **Modern Molecular Photochemistry**, University Science Books, USA, 1991.

UPADHAYAYA, R. S.; VANDAVASI, J. K.; VASIREDDY, N. R.; SHARMA, V.; DIXIT, S. S.; CHATTOPADHYAYA. Design, synthesis and biological evaluation of novel triazole urea and thiourea derivatives of quinoline against Mycobacterium tuberculosis. **Journal of Bioorganic and Medicinal Chemistry**, Oxford, v.17, p.2830, 2009.

VARALA, R.; ENUGALA, R.; ADAPA, S. R. Efficient and rapid Friedländer synthesis of functionalized quinolines catalyzed by neodymium(III) nitrate hexahydrate. **Synthesis**, Stuttgart, n. 22, p.3825-3830, 2006.

VAUGHAN, D.; JHA, A. Convenient synthesis of novel 2,2-dialkyl-1,2-dihydronaphtho[2,1-b]furans. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.50, p.5709–5712, 2009.

WANG, G.W.; JIA, C.S.; DONG, Y.W. Benign and highly efficient synthesis of quinolines from 2-aminoarylketone or 2-aminoarylaldehyde and carbonyl compounds mediated by hydrochloric acid in water. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.47, p.1059, 2006.

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

WEBER, L.; ILLGEN, K.; ALMSTETTER, M.; Discovery of new multi component reactions with combinatorial methods. **Synlett**, Stuttgart, n.3, p.366-374, 1999.

WU, J.; ZHANG, L.; DIAO, T. N. An expeditious approach to quinolines via Friedländer synthesis catalyzed by FeCl₃ or Mg(ClO₄)₂. **Synlett**, Stuttgart, n. 17, p.2653-2657, 2005.

WU, Y.-C.; LIU, L.; LI, H.-J.; WANG, D.; CHEN, Y.-J. Skraup-Doebner-von-Miller quinoline synthesis revisited: reversal of the regiochemistry for γ -aryl- β , γ -unsaturated α -ketoesters. **Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v.71, p.6592-6597, 2006.

XIAO, F.; CHEN, Y.; LIU, Y.; WANG, J. Sequential catalytic process: synthesis of quinoline derivatives by AuCl₃/CuBr-catalyzed three-component reaction of aldehydes, amines, and alkynes. **Tetrahedron**, Oxford, v.64, p.2755-2761, 2008.

XU, X.; WILLIAMS, J.W.; SHEN, J.; GONG, H.; YIN, D.; BLINDER, L.; ELDER, R.T.; SANKARY, H.; FINNEGAN, A.; CHONG, A.S.F. In Vitro and In Vivo Mechanisms of Action of the Antiproliferative and Immunosuppressive Agent, Brequinar Sodium. **The Journal of Immunology**, New York, v.160, p.846-853, 1998.

YADAV, J. S.; RAO, P. P.; SREENU, D.; RAO, R. S.; KUMAR, V. N.; NAGAIHAH, K.; PRASAD, A. R. Sulfamic acid: an efficient, cost-effective and recyclable solid acid catalyst for the Friedländer quinoline synthesis. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.46, p.7249, 2005.

YAO, C.; QIN, B.; ZHANG, H.; LU, J.; WANG, D.; TU, S. One-pot solvent-free synthesis of quinolines by C-H activation/C-C bond formation catalyzed by recyclable iron(III) triflate. **RSC Advances**, Cambridge, v.2, p.3759-3764, 2012.

ZHANG, L.; WU, B.; ZHOU, Y.; XIA, J.; ZHOU, S.; WANG, S. Rare-Earth Metal Chlorides Catalyzed One-pot Syntheses of Quinolines under Solvent-free Microwave Irradiation Conditions. **Chinese Journal of Chemistry**, Shanghai, v. 31, n. 4, p. 465-471, 2013.

ZHANG, X.-L.; HU, Q.-S.; SHENG, S.-R.; XIAO, C.; CAIA, M.-Z. Microwave-assisted Friedländer synthesis of polysubstituted quinolines based on poly(9-ethylene glycol) bound acetoacetate. **Journal of the Chinese Chemical Society**, Taiwan, v.58, p.18-23, 2011.

ZHAO, Y.-L.; ZHANG, W.; WANG, S.; LIU, Q. Ethynyl ketene-S,S-acetals: the highly reactive electron-rich dienophiles and applications in the synthesis of 4-functionalized quinolines via a one-pot three-component reaction. **Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v.72, p.4985-4988, 2007.

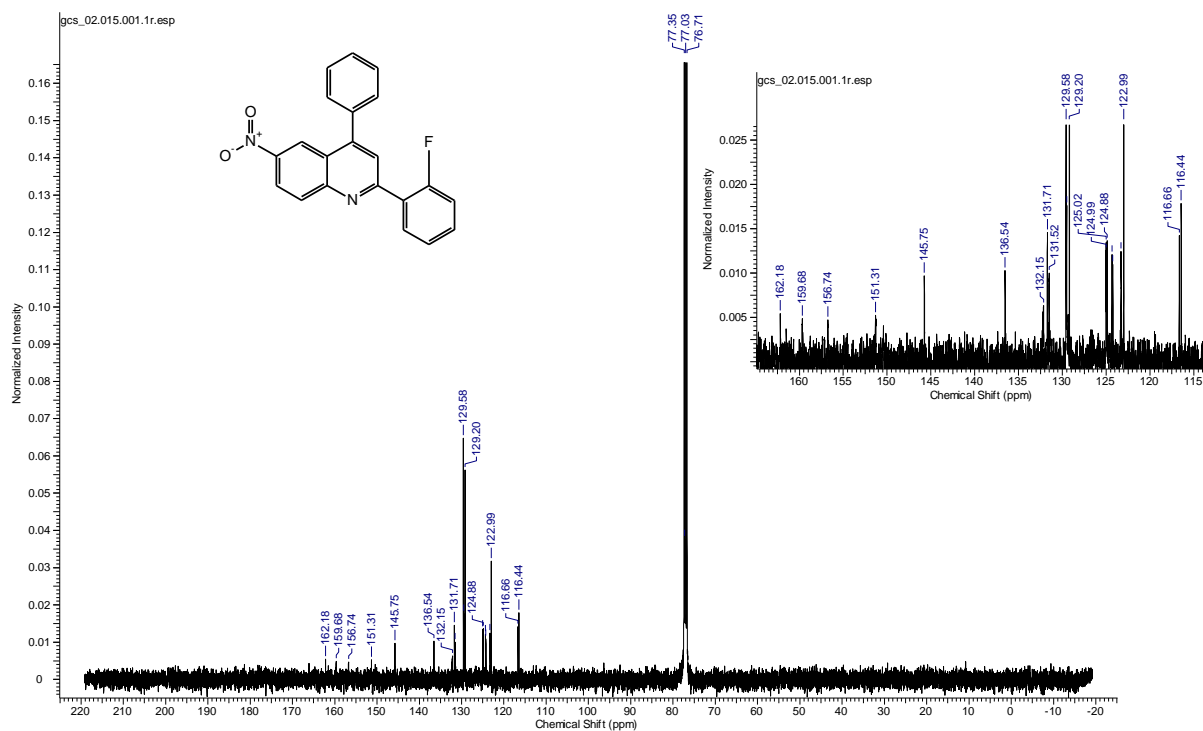
ZHU, J. BIENAYME, H. **Multicomponent Reactions**. Ed. Wiley-vch, Weinheim, 2006.

ZOLFIGOL, M. A.; SALEHI, P.; GHADERI, A.; SHIRI, M. A catalytic and green procedure for Friedländer quinoline synthesis in aqueous media. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v.8, p.1214-1218, 2007.

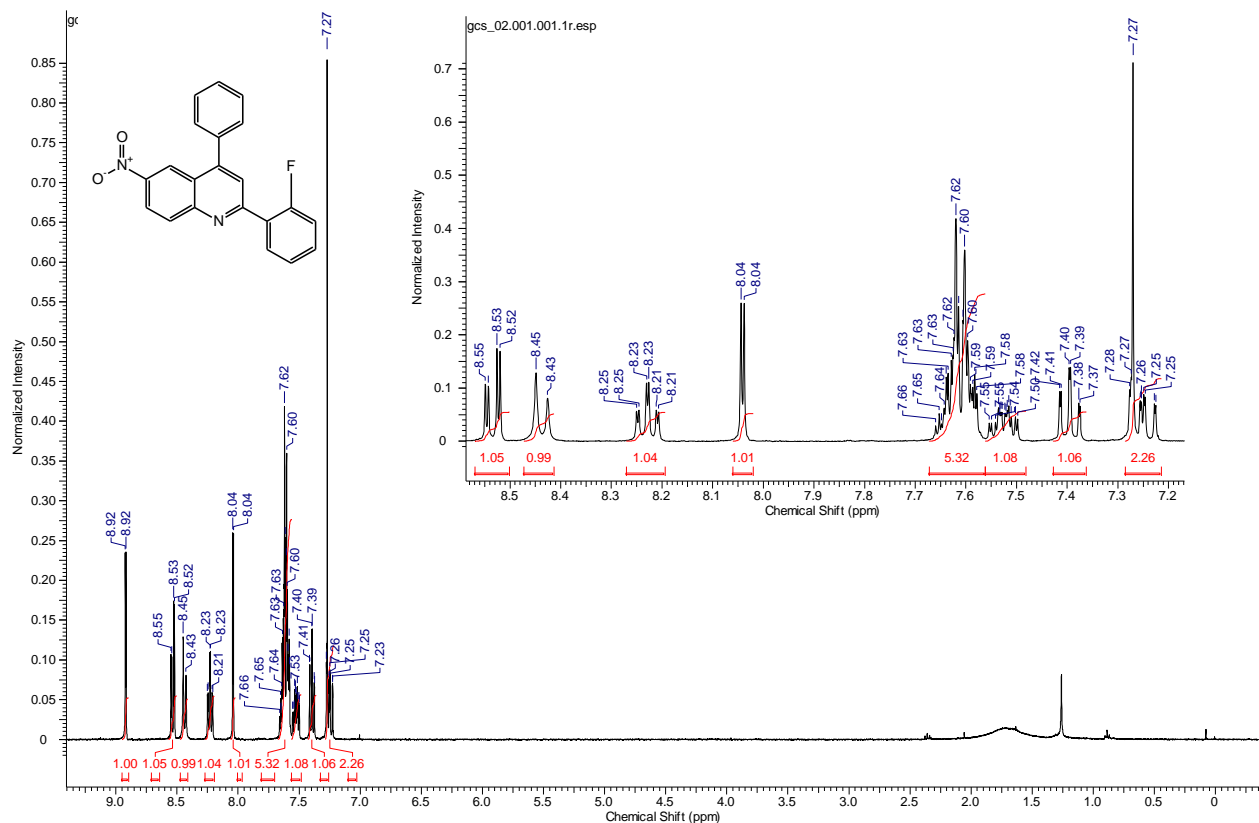
ZOLFIGOL, M. A.; SALEHI, P.; GHADERI, A.; SHIRI, M. Iodine-catalyzed Friedländer quinoline synthesis under solvent-free conditions. **Journal of the Chinese Chemical Society**, Taiwan, v.54, p.267-271, 2007.

APÊNDICE

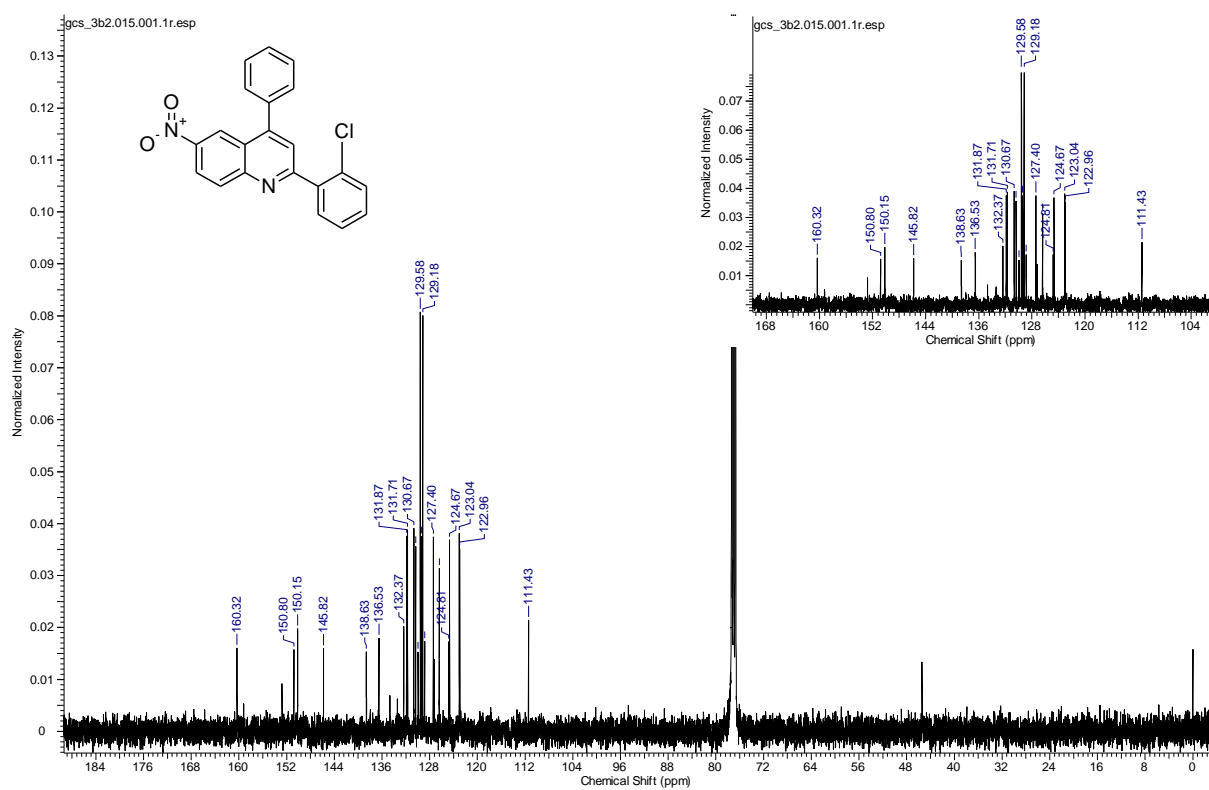
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4a



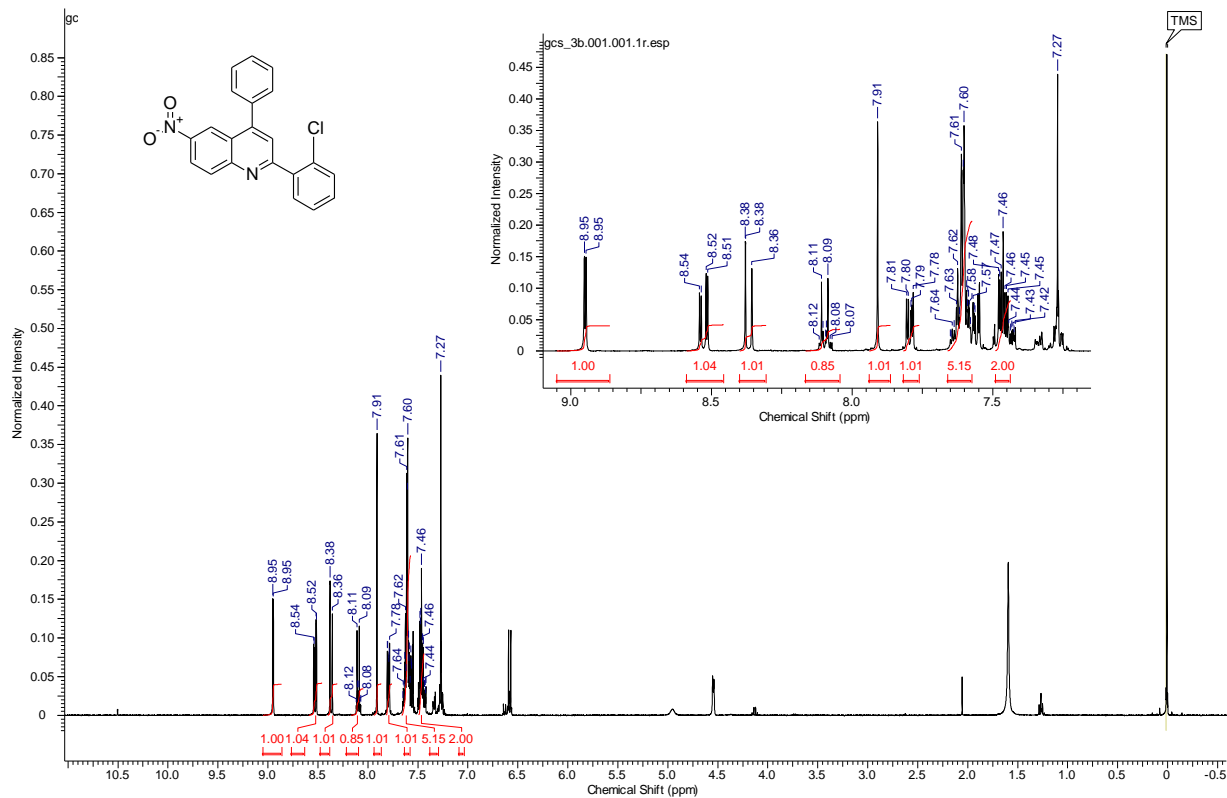
Espectro de RMN ^1H do composto 4a



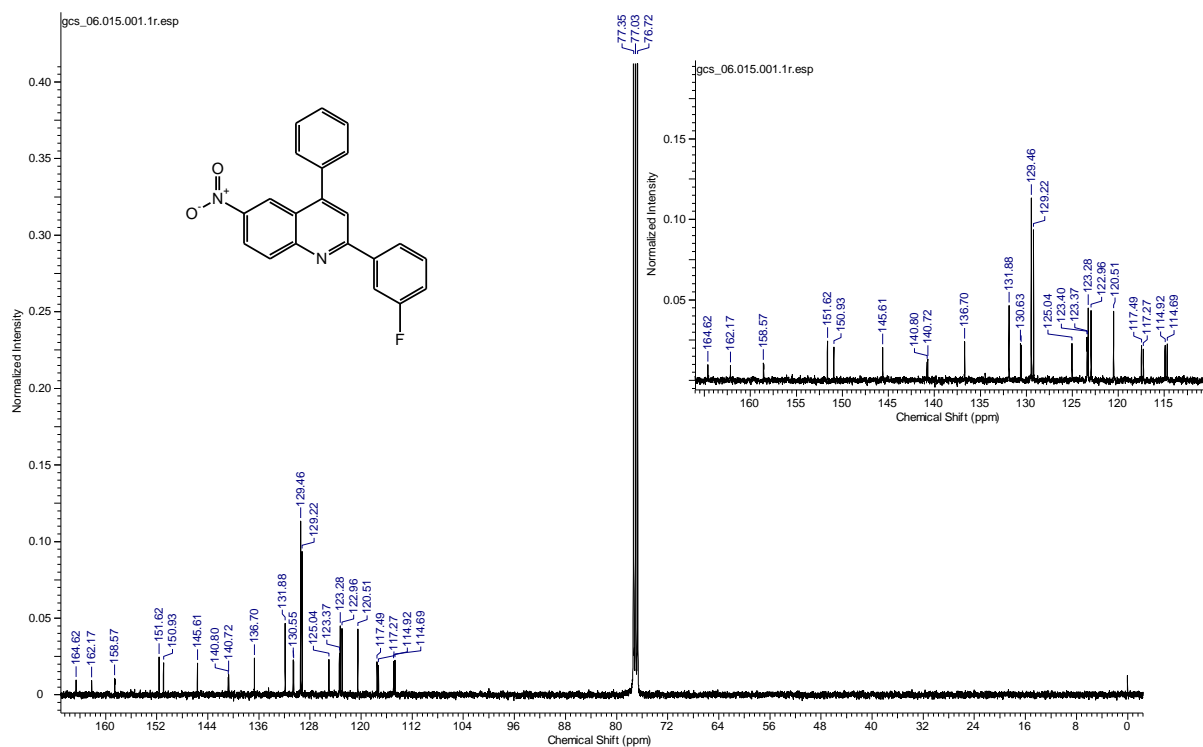
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4b



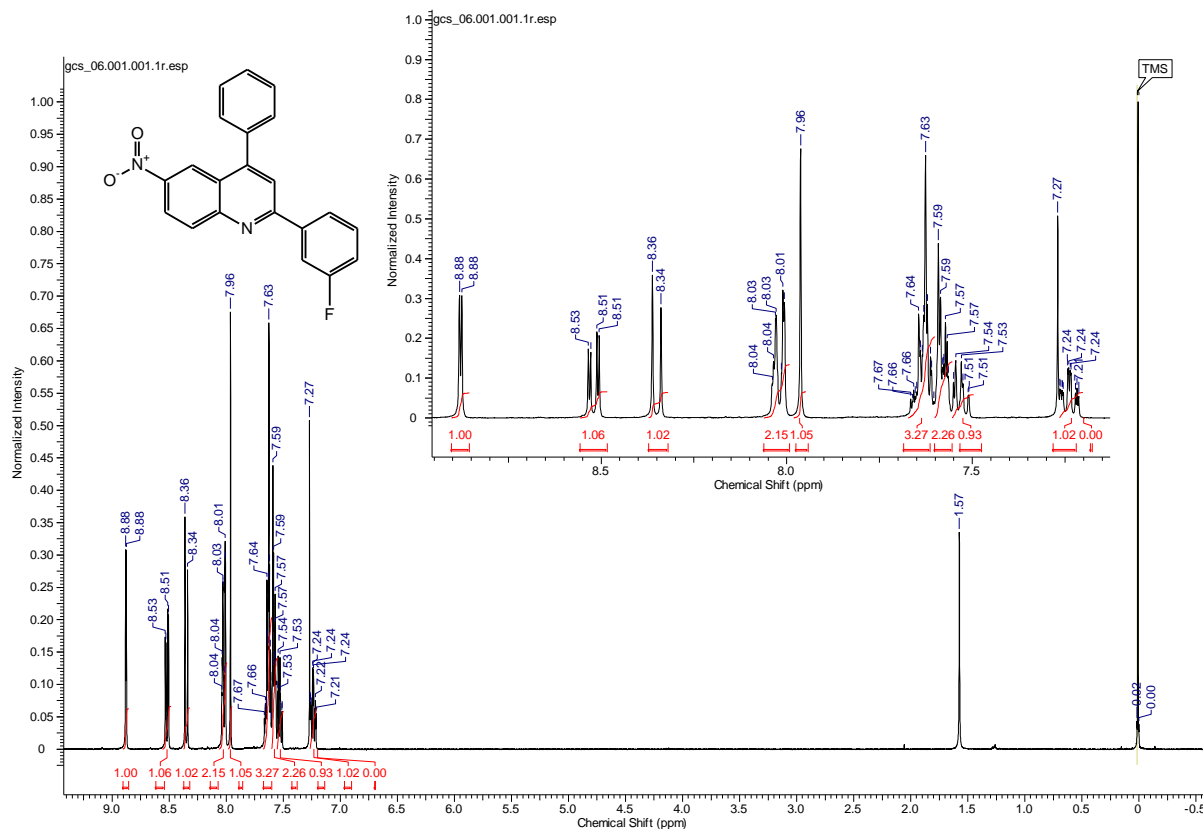
Espectro de RMN ^1H do composto 4b



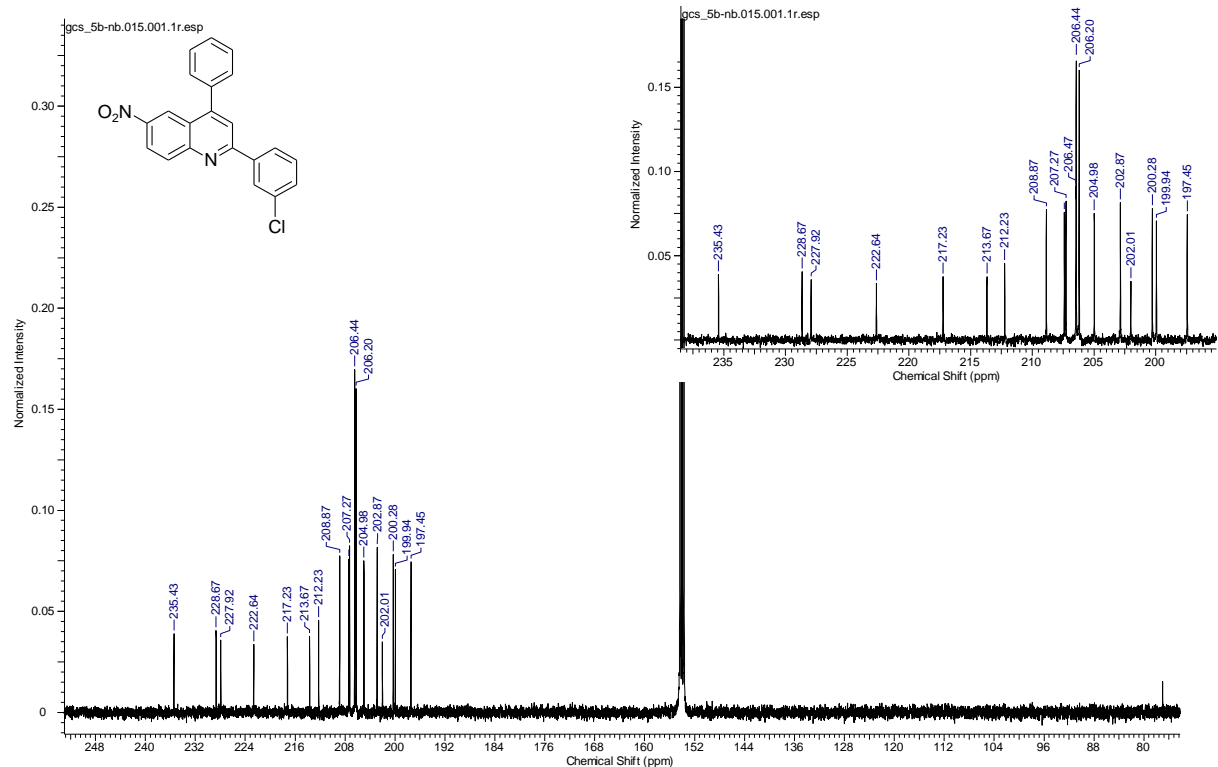
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4d



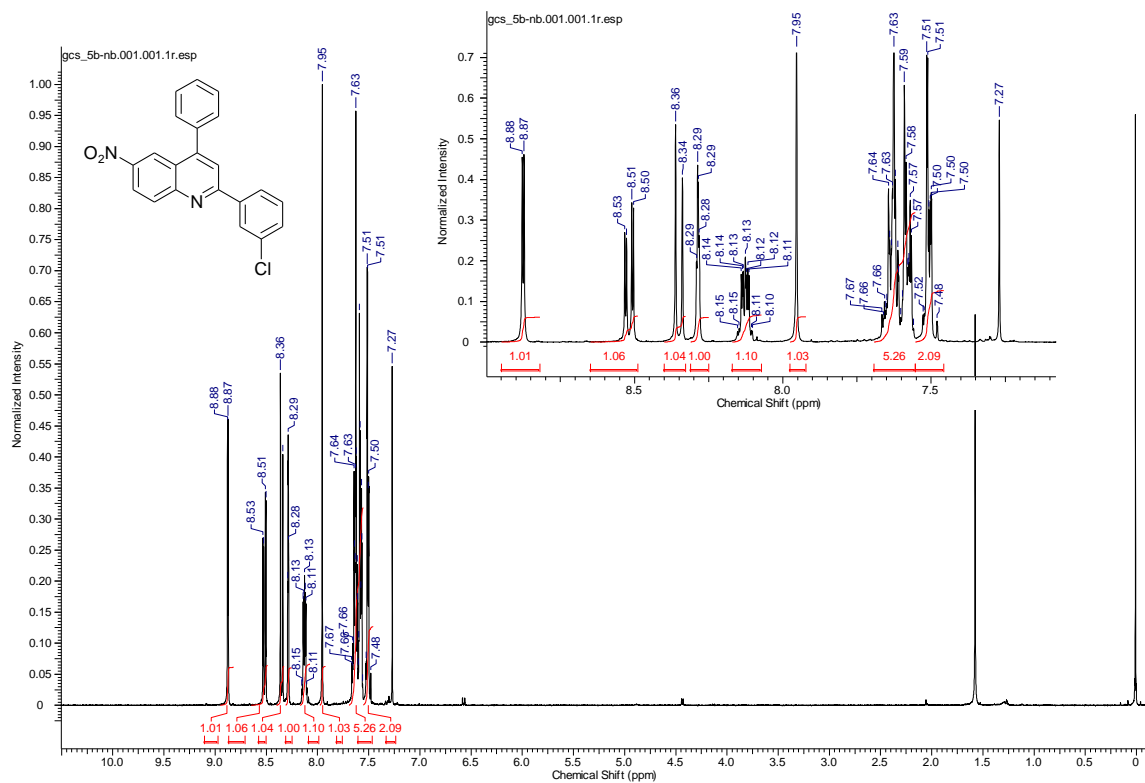
Espectro de RMN ^1H do composto 4d



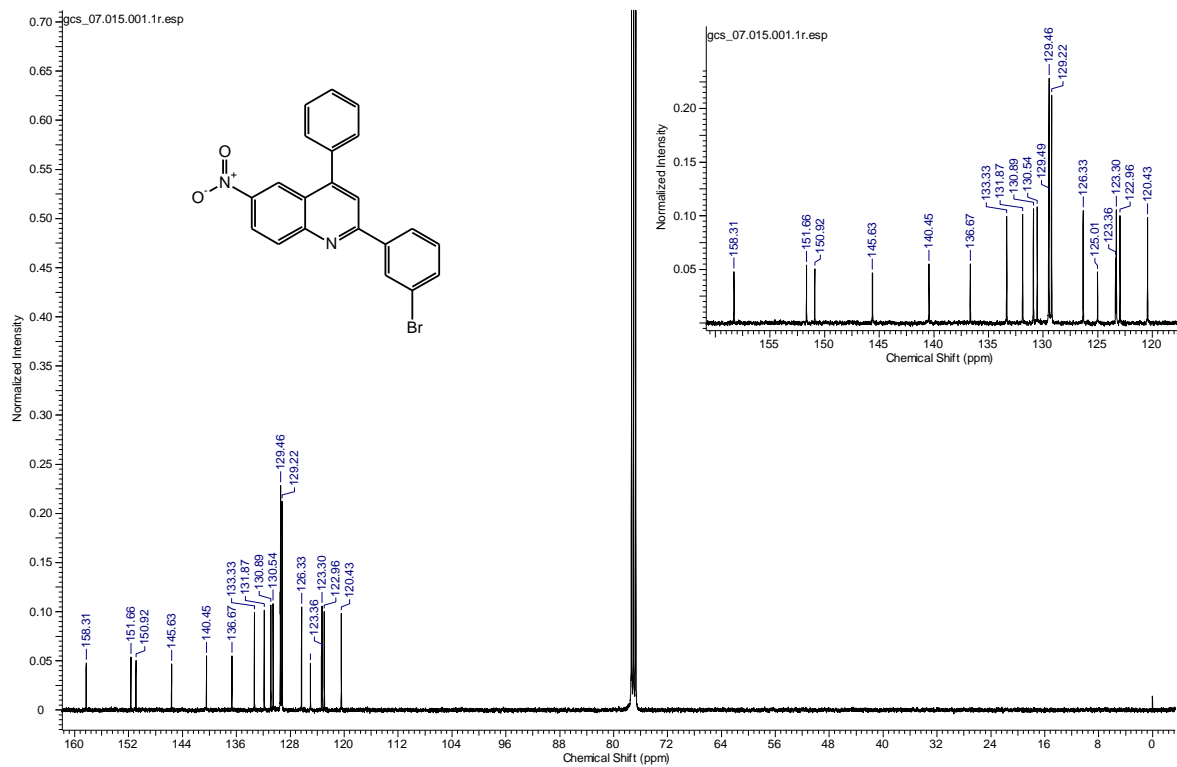
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4e



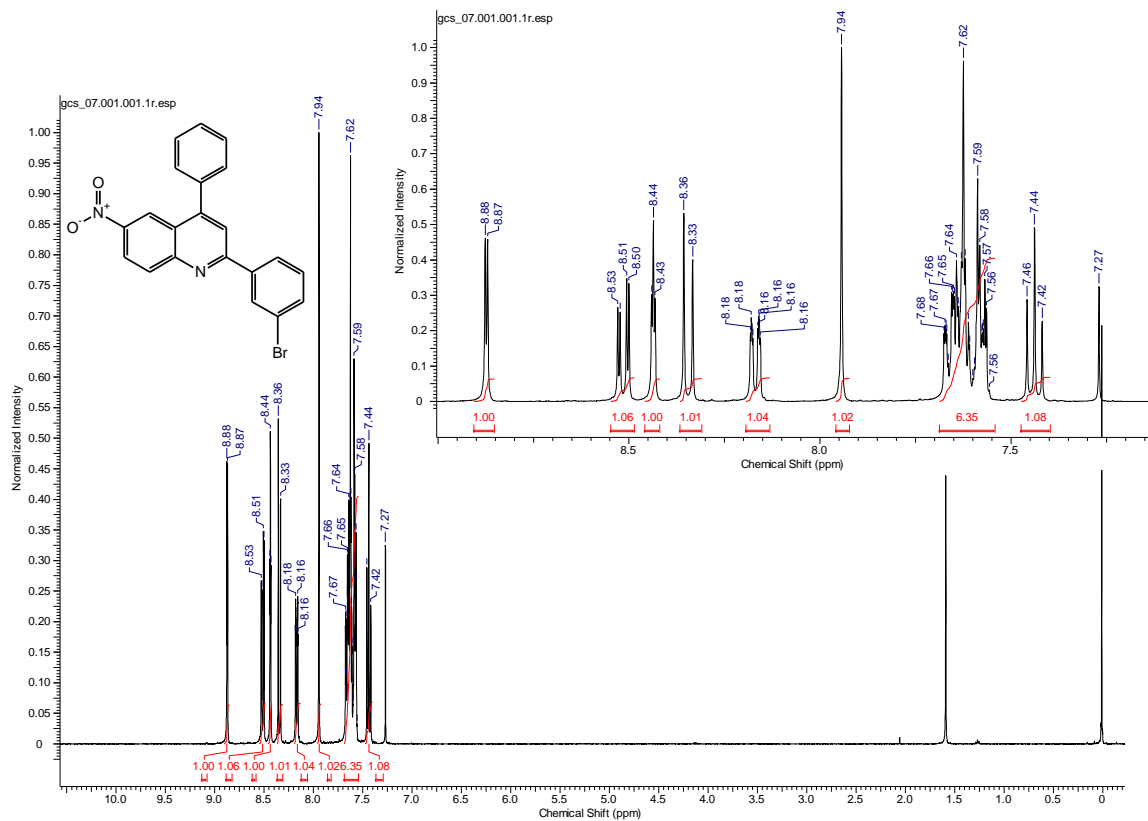
Espectro de RMN ^1H do composto 4e



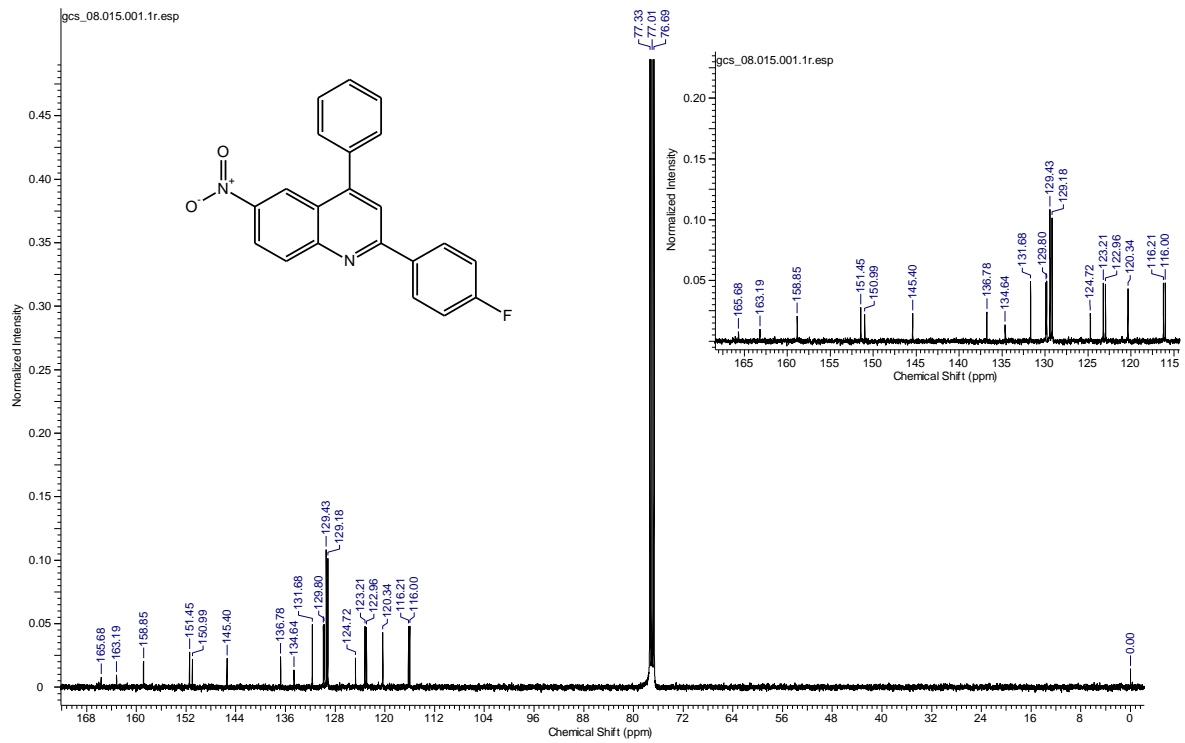
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4f



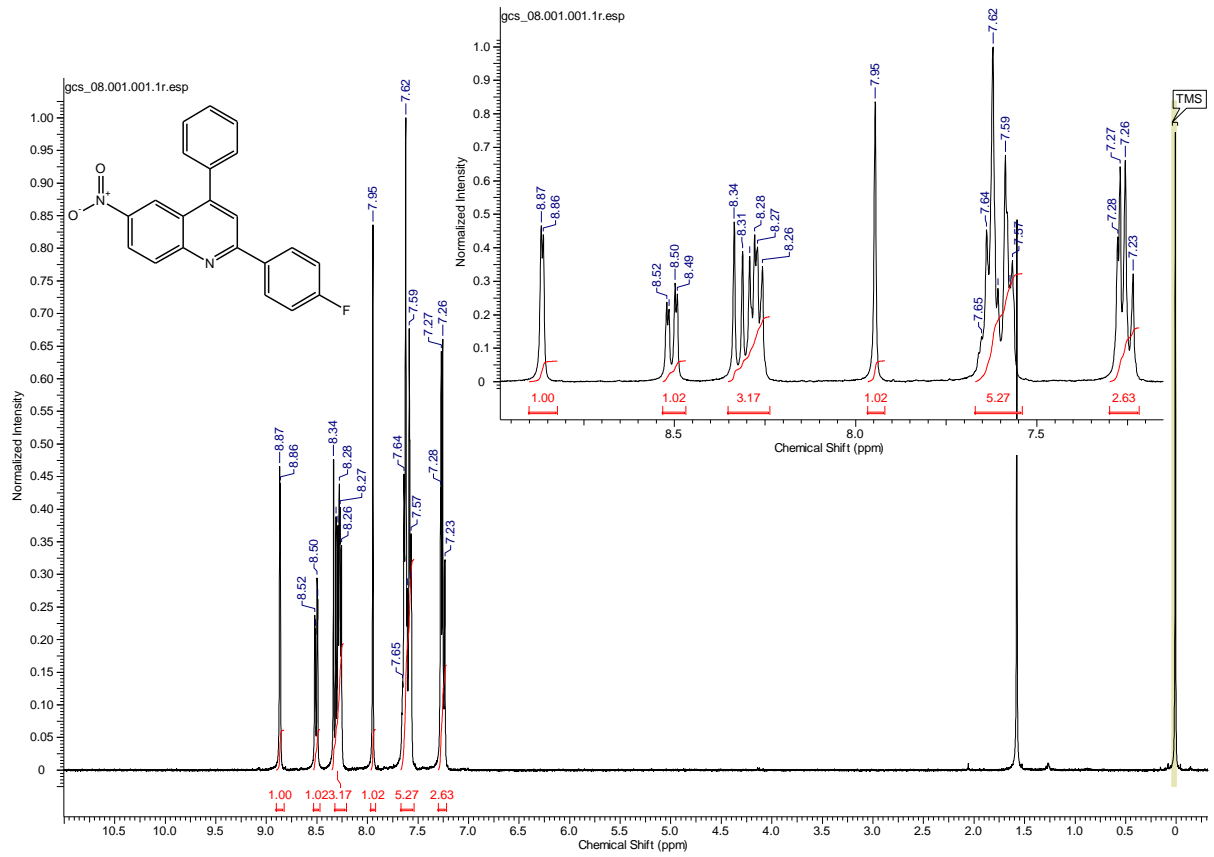
Espectro de RMN ^1H do composto 4f



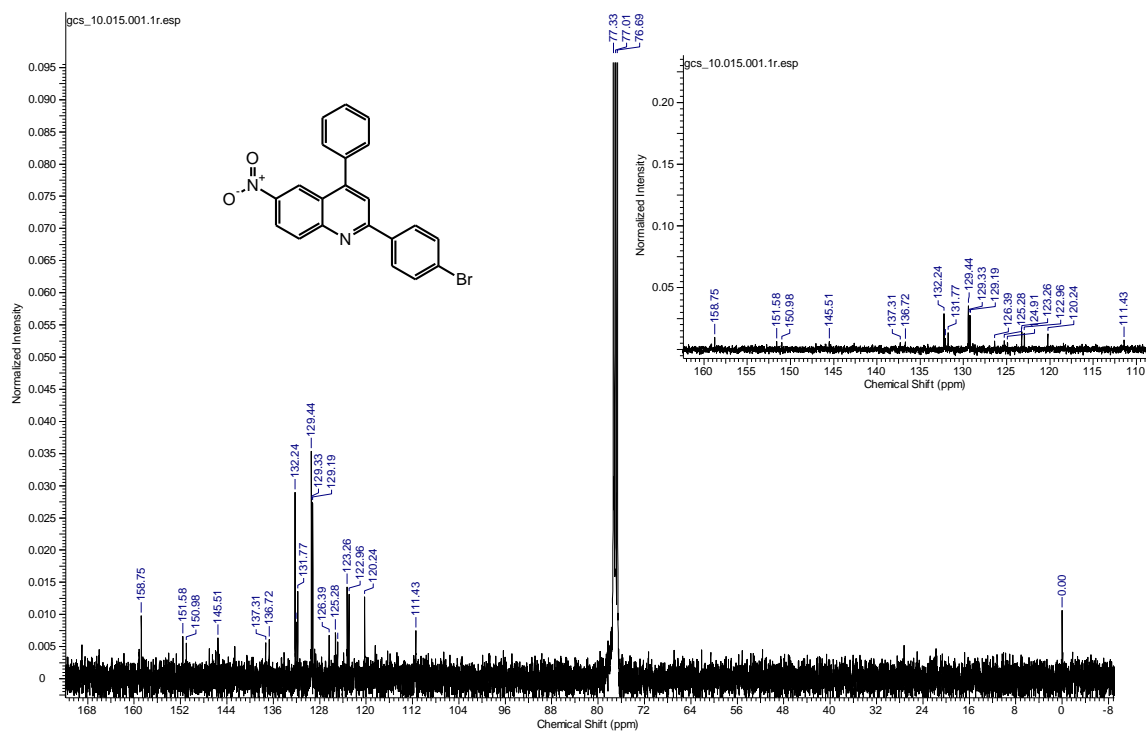
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4g



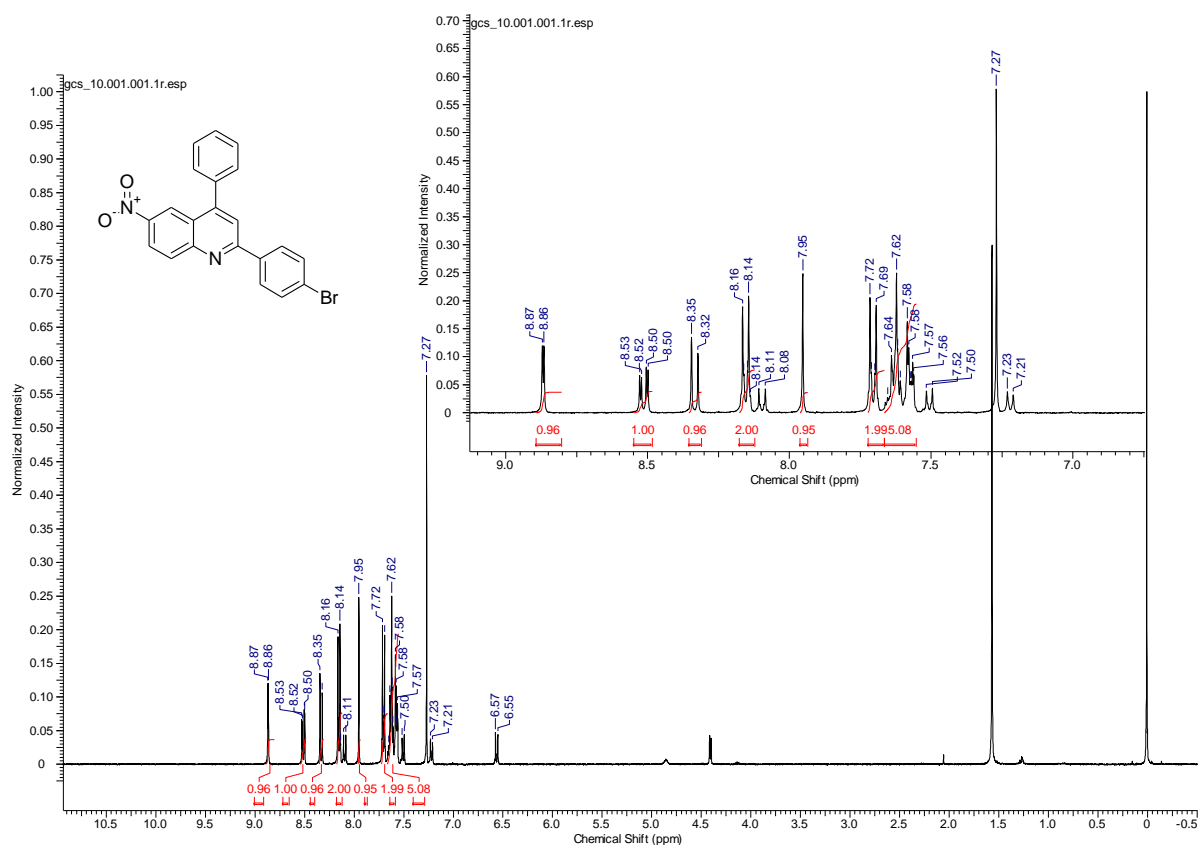
Espectro de RMN ^1H do composto 4g



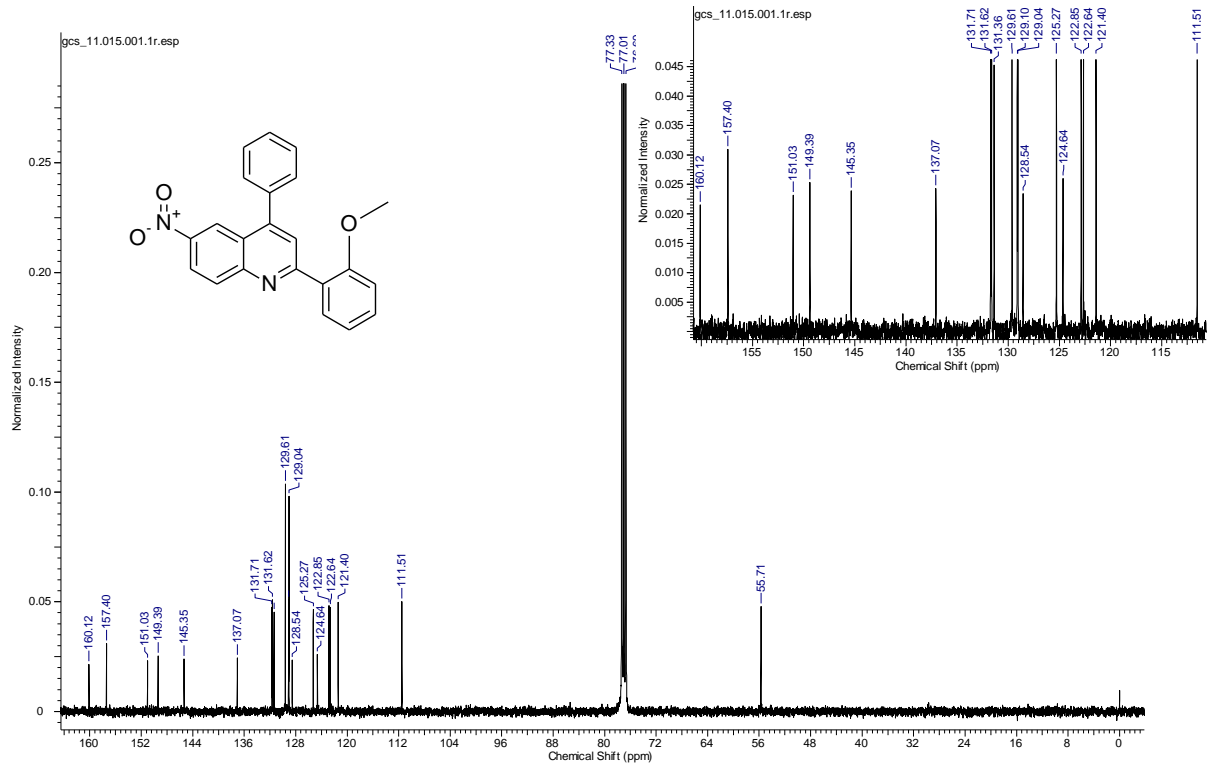
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4i



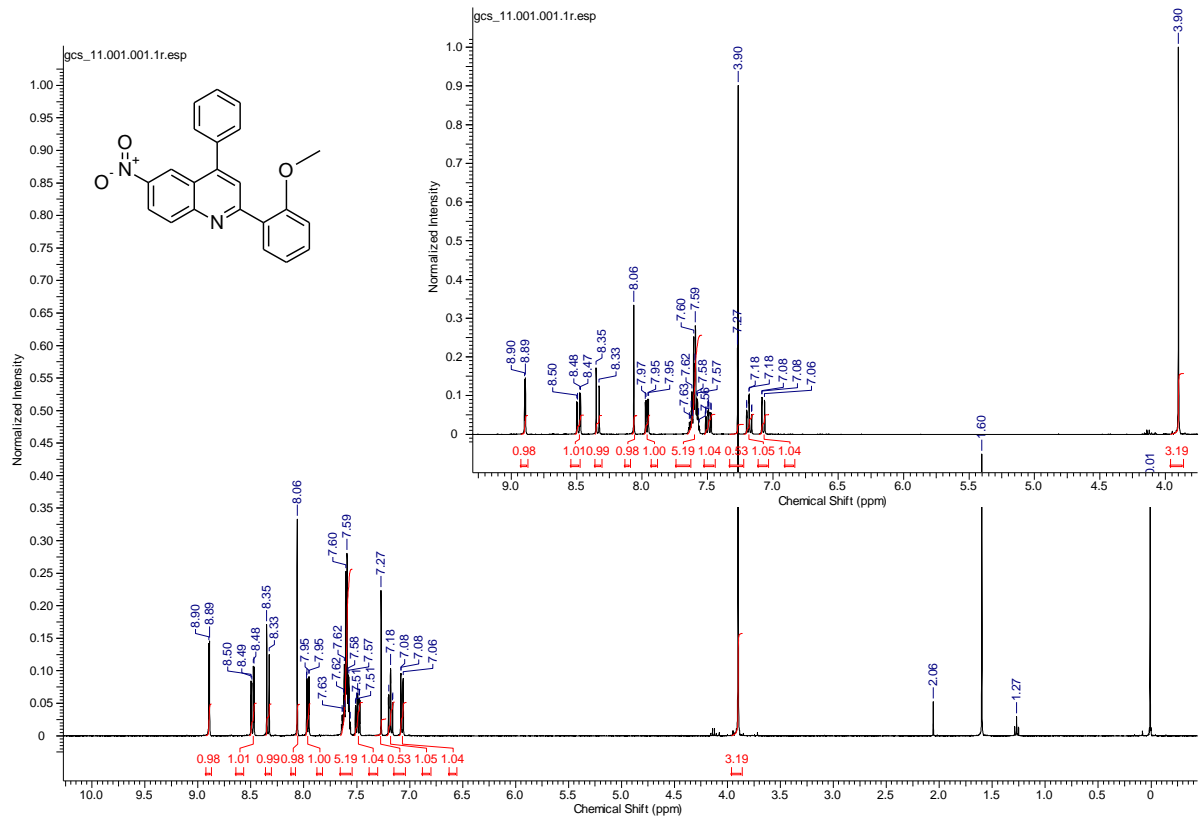
Espectro de RMN ^1H do composto 4i



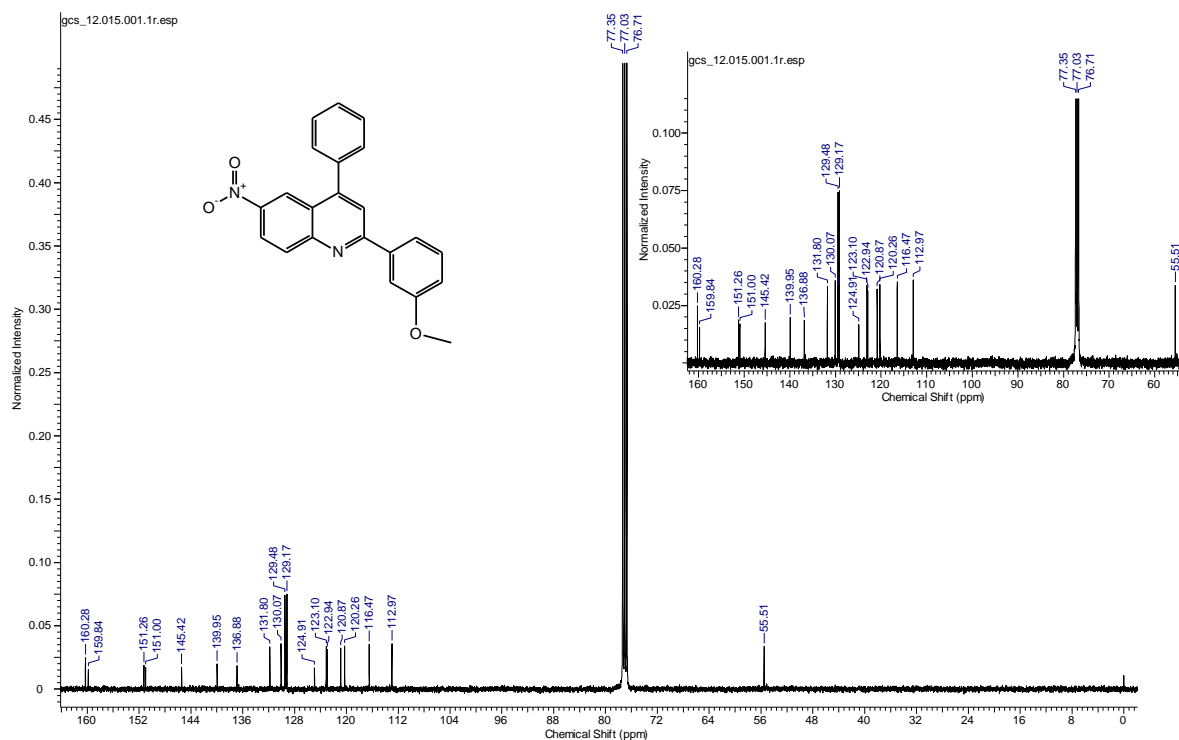
Espectro de RMN ¹³C {¹H} do composto 4j



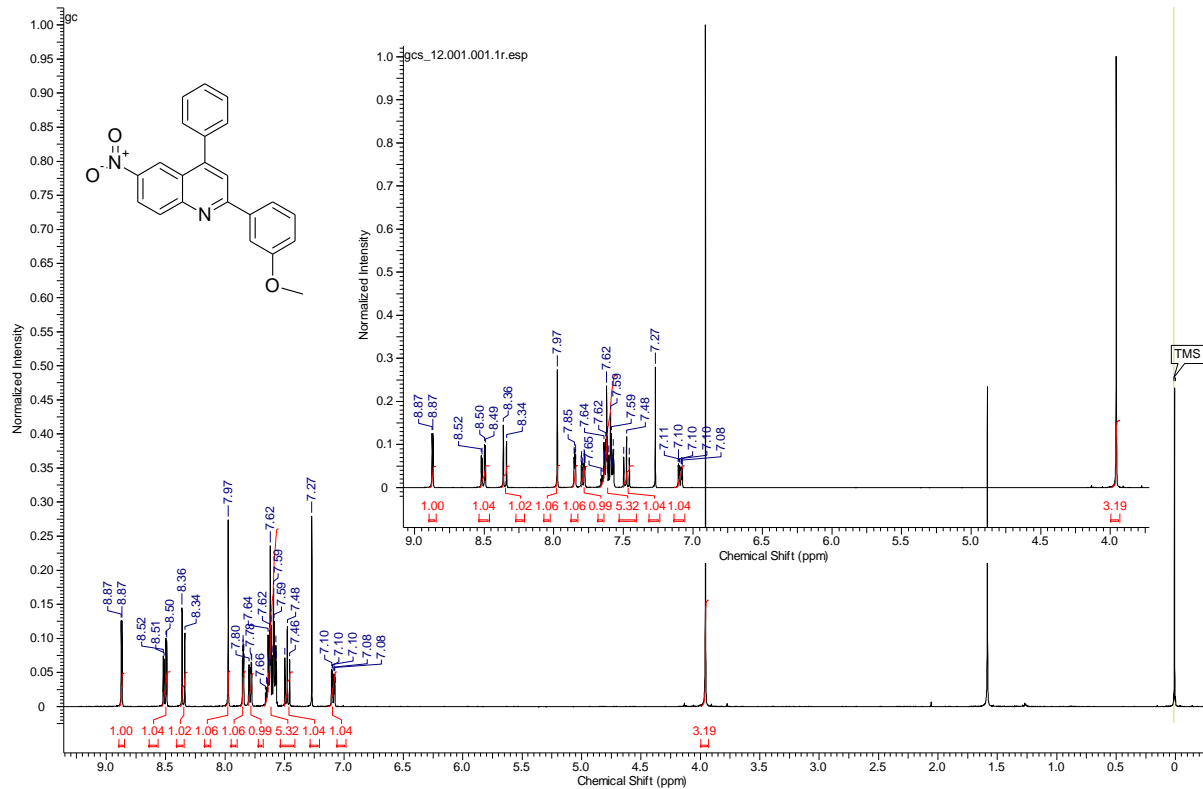
Espectro de RMN ¹H do composto 4j



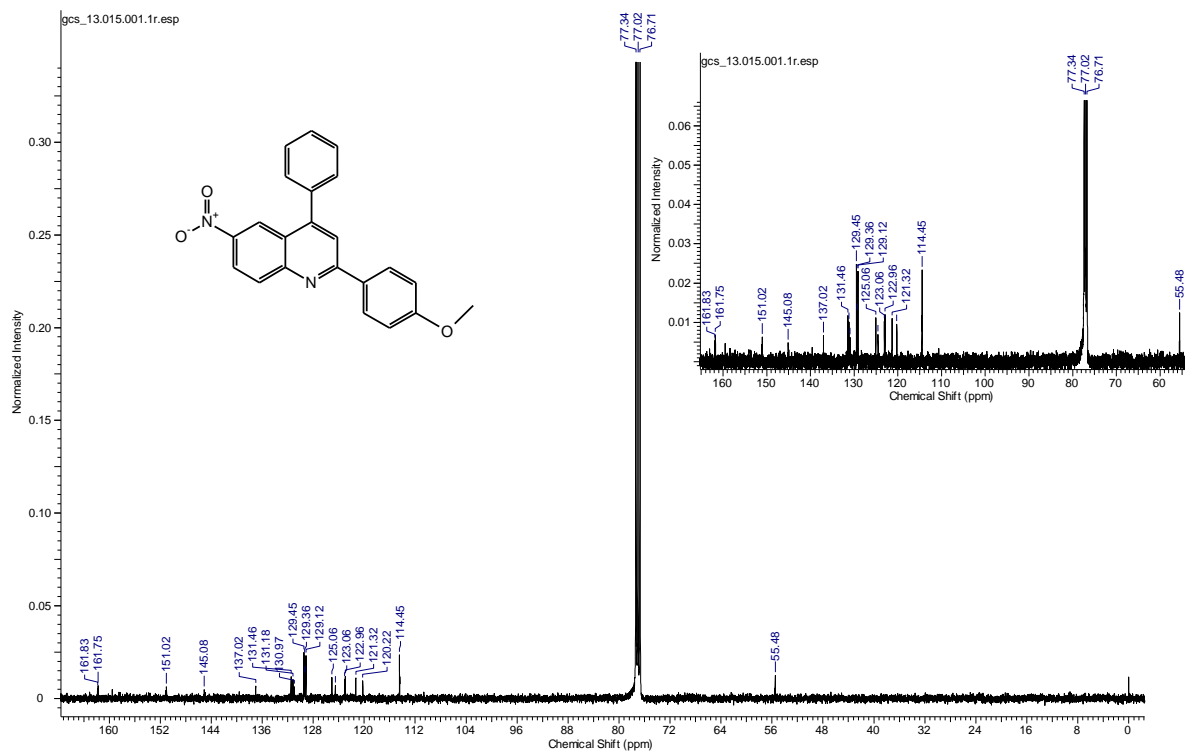
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4k



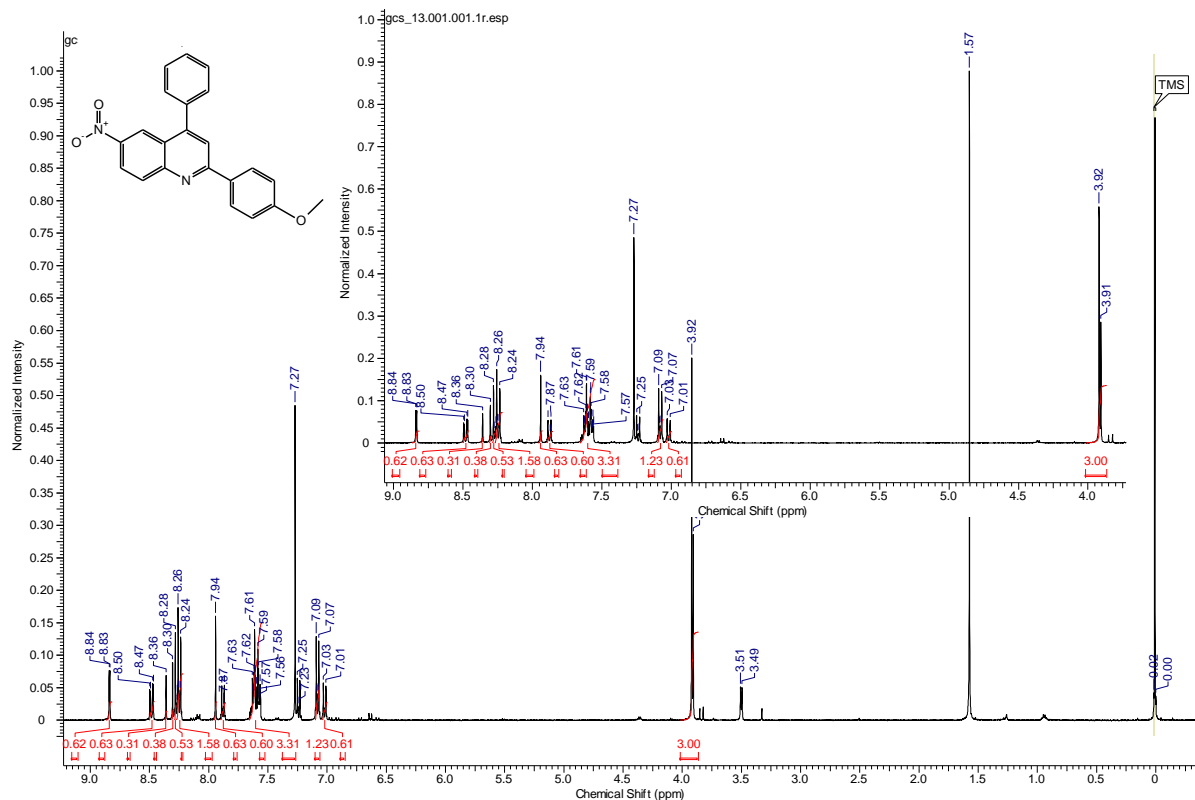
Espectro de RMN ^1H do composto 4k



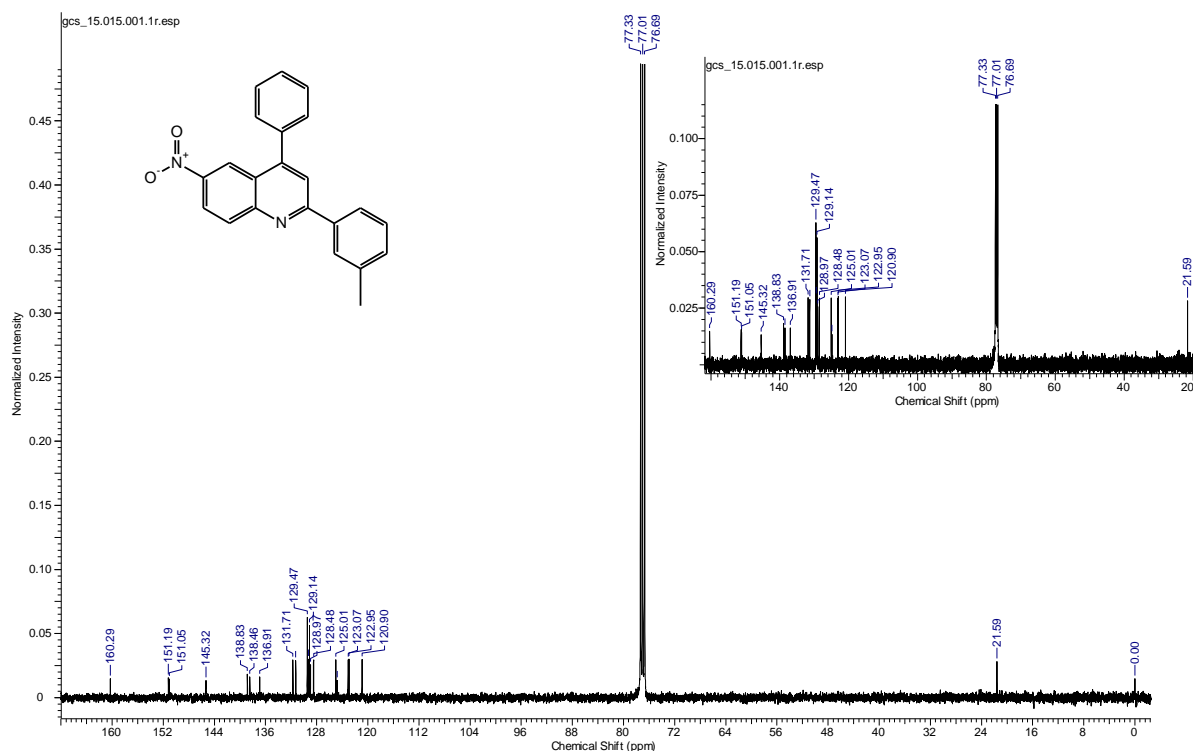
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4l



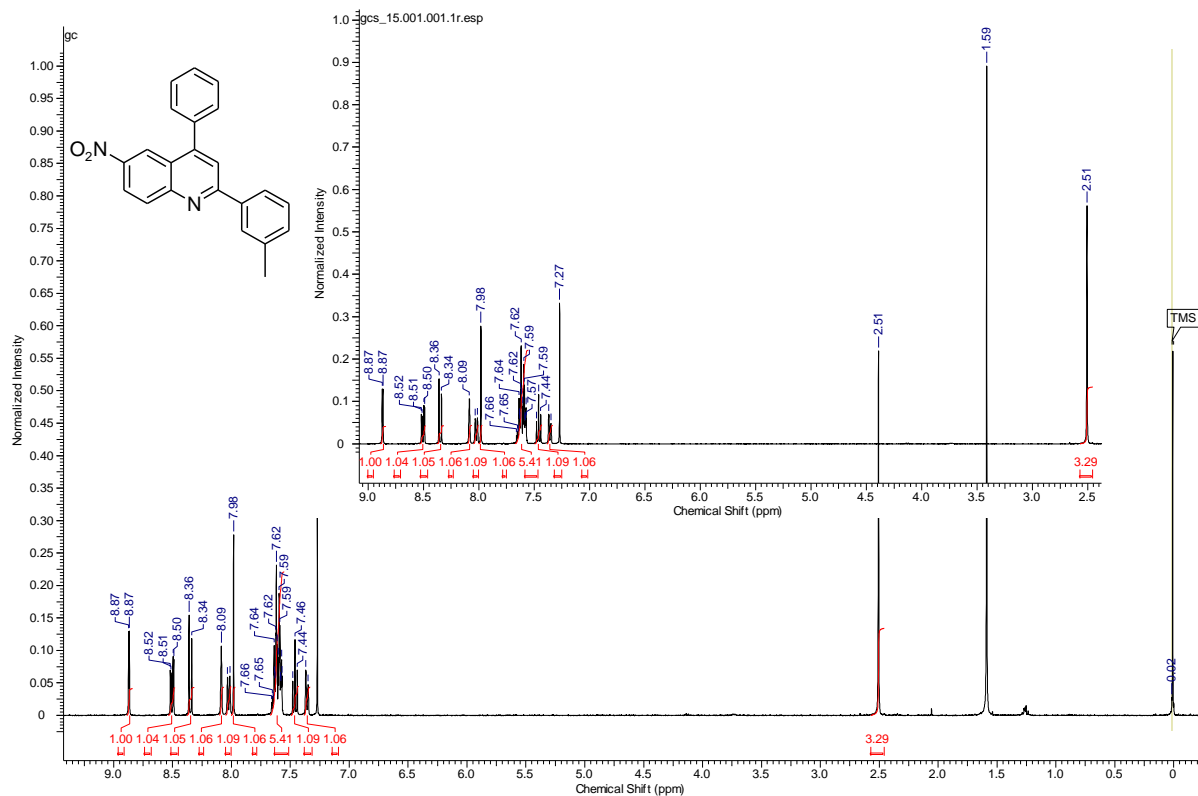
Espectro de RMN ^1H do composto 4l



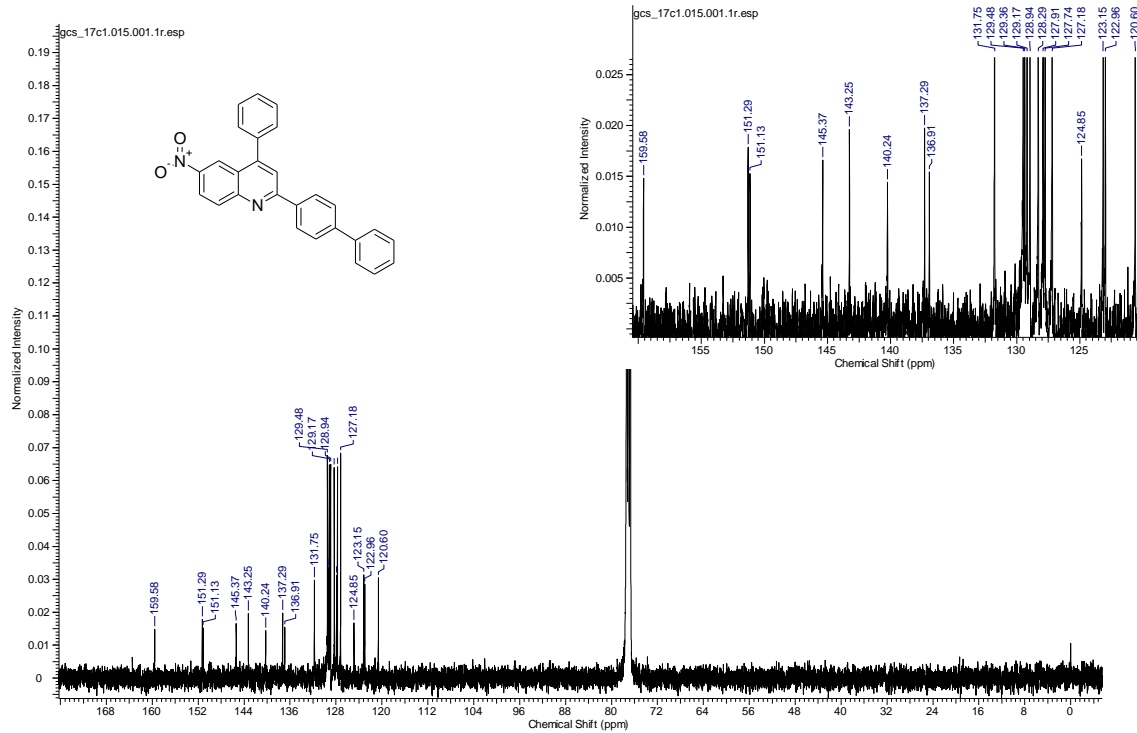
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4n



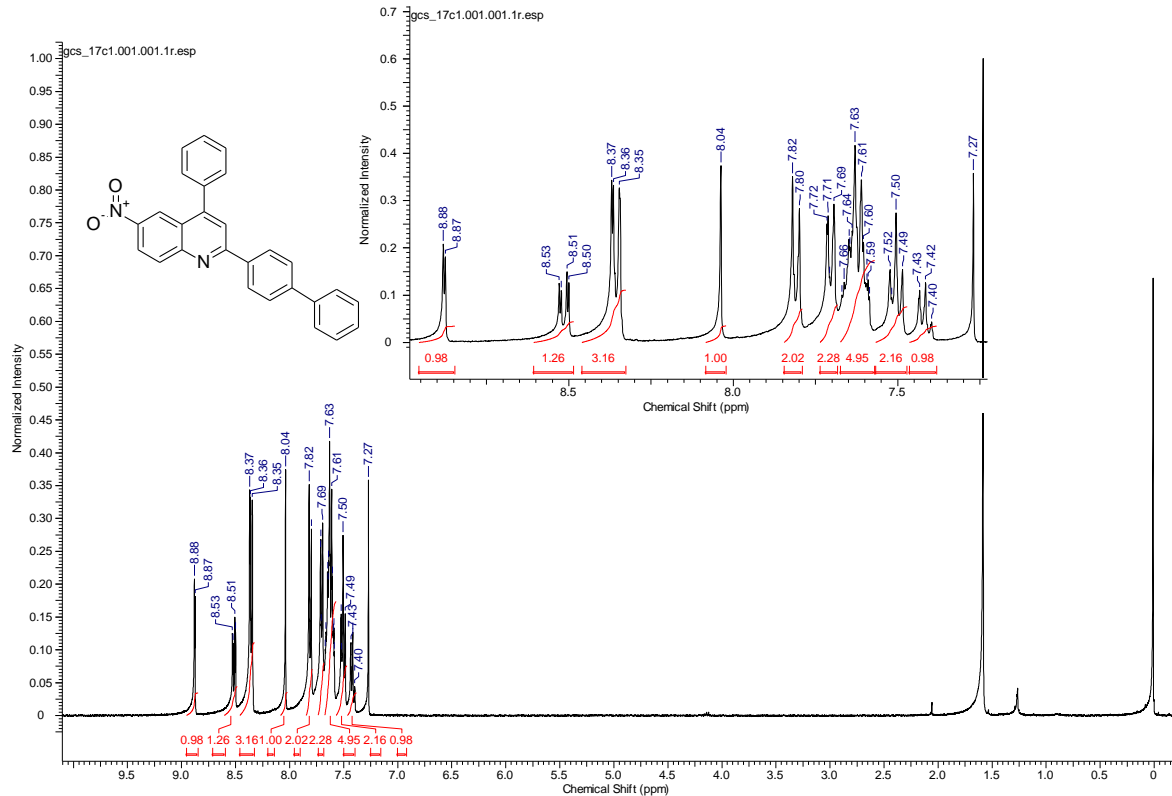
Espectro de RMN ^1H do composto 4n



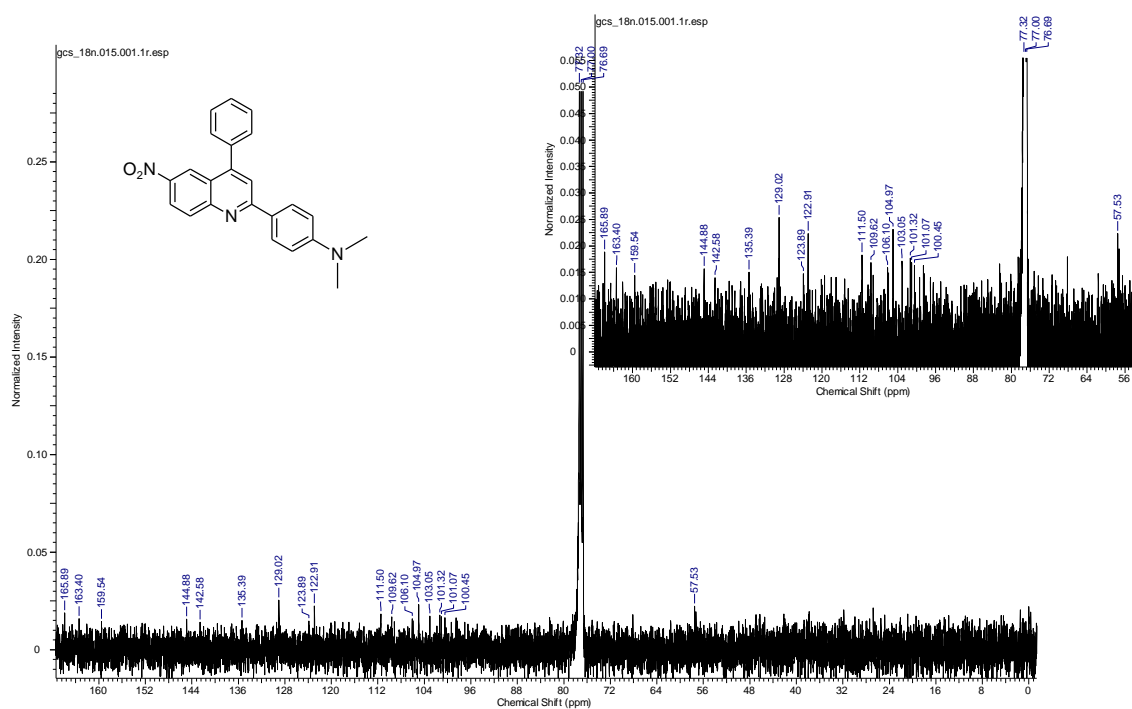
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4p



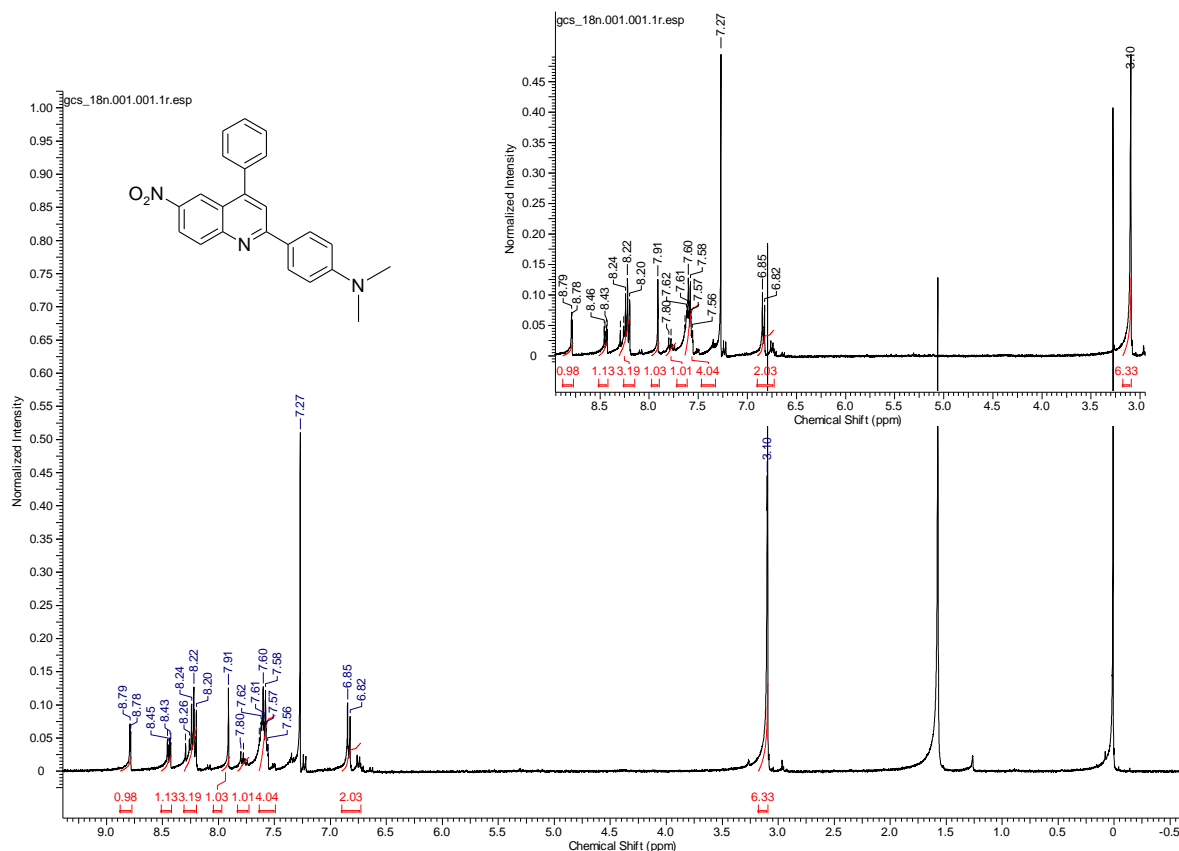
Espectro de RMN ^1H do composto 4p



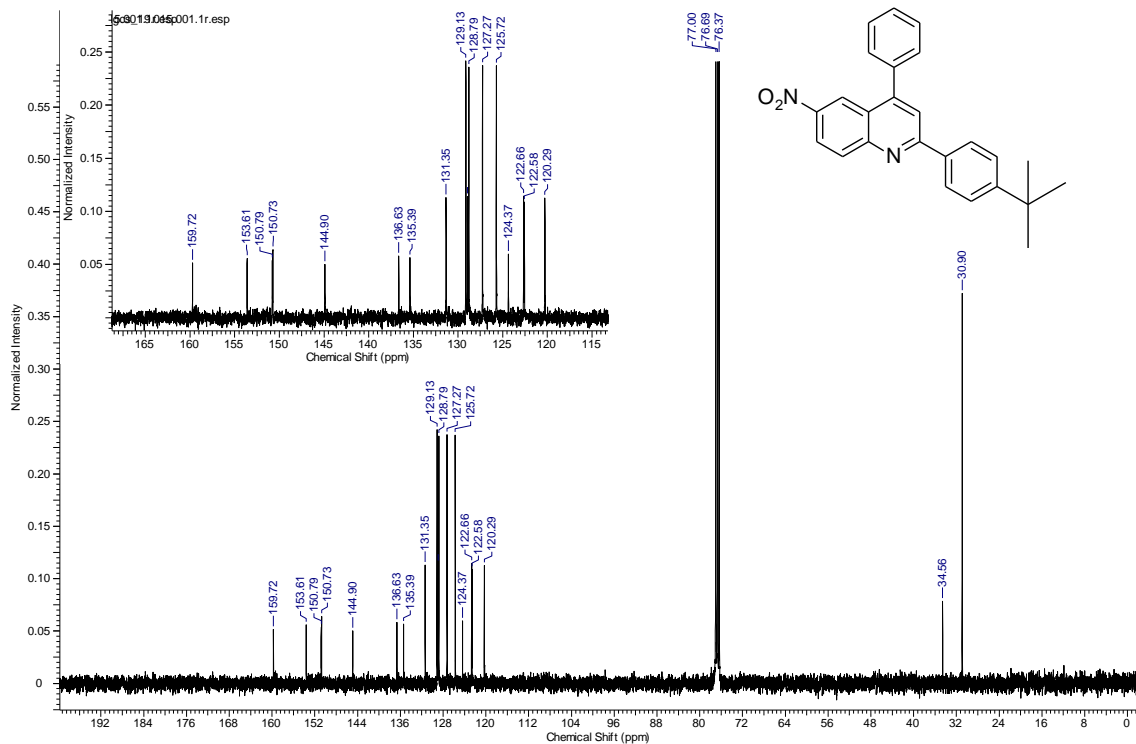
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4q



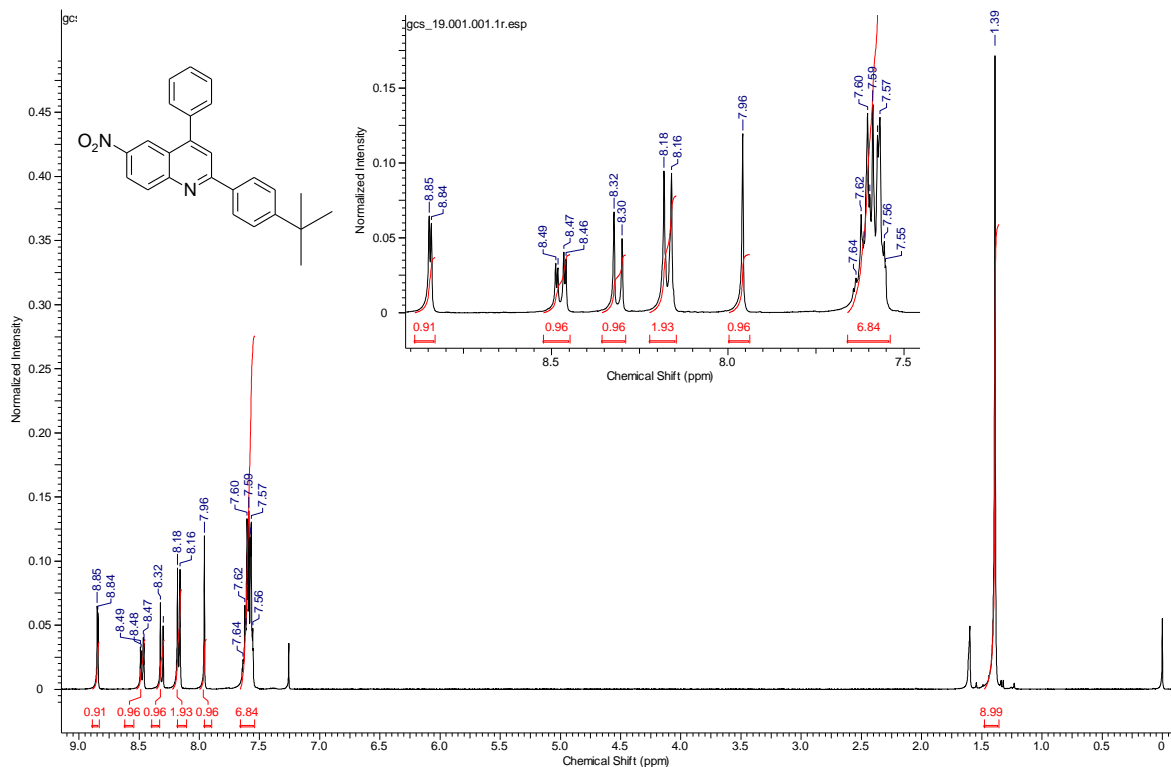
Espectro de RMN ^1H do composto 4q



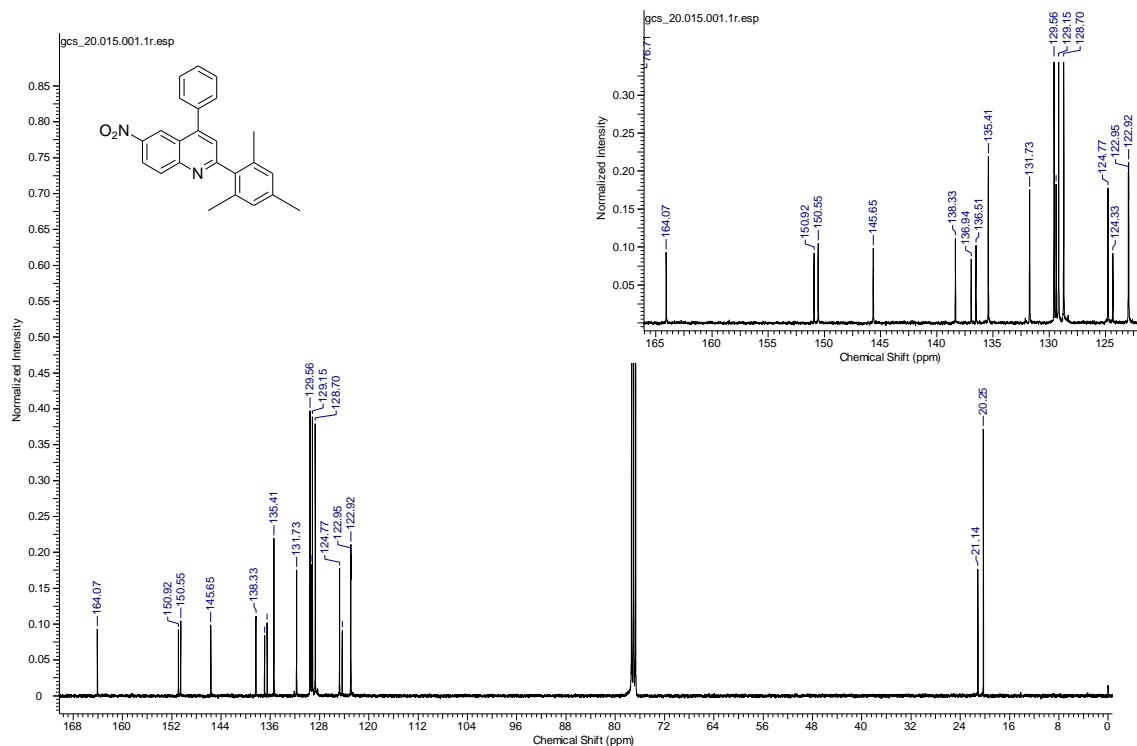
Espectro de RMN ¹³C {¹H} do composto 4r



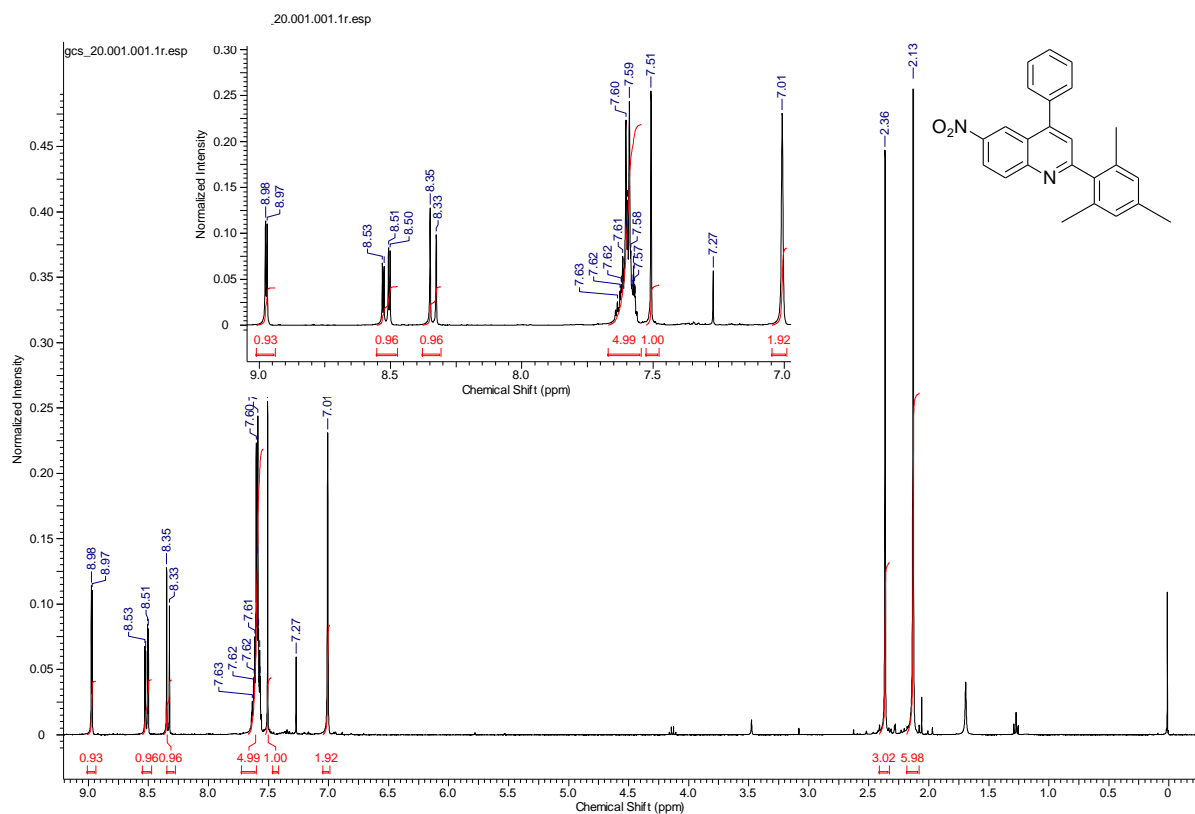
Espectro de RMN ¹H do composto 4r



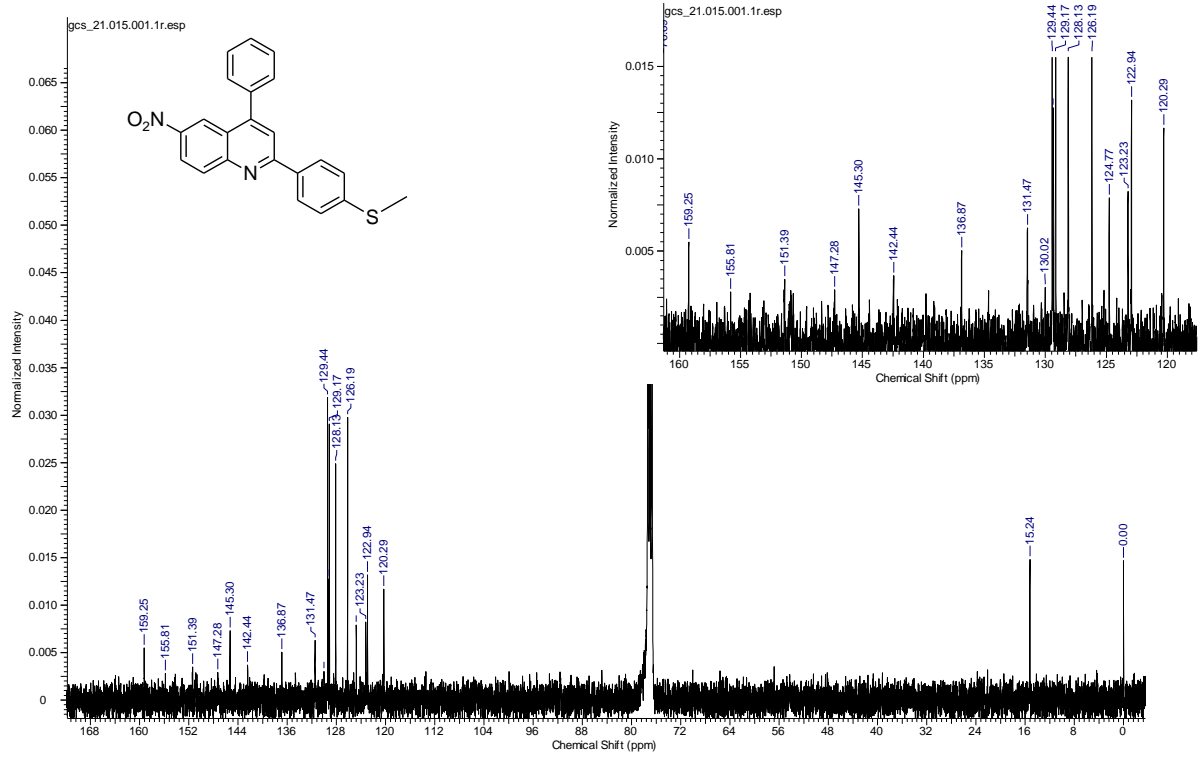
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4s



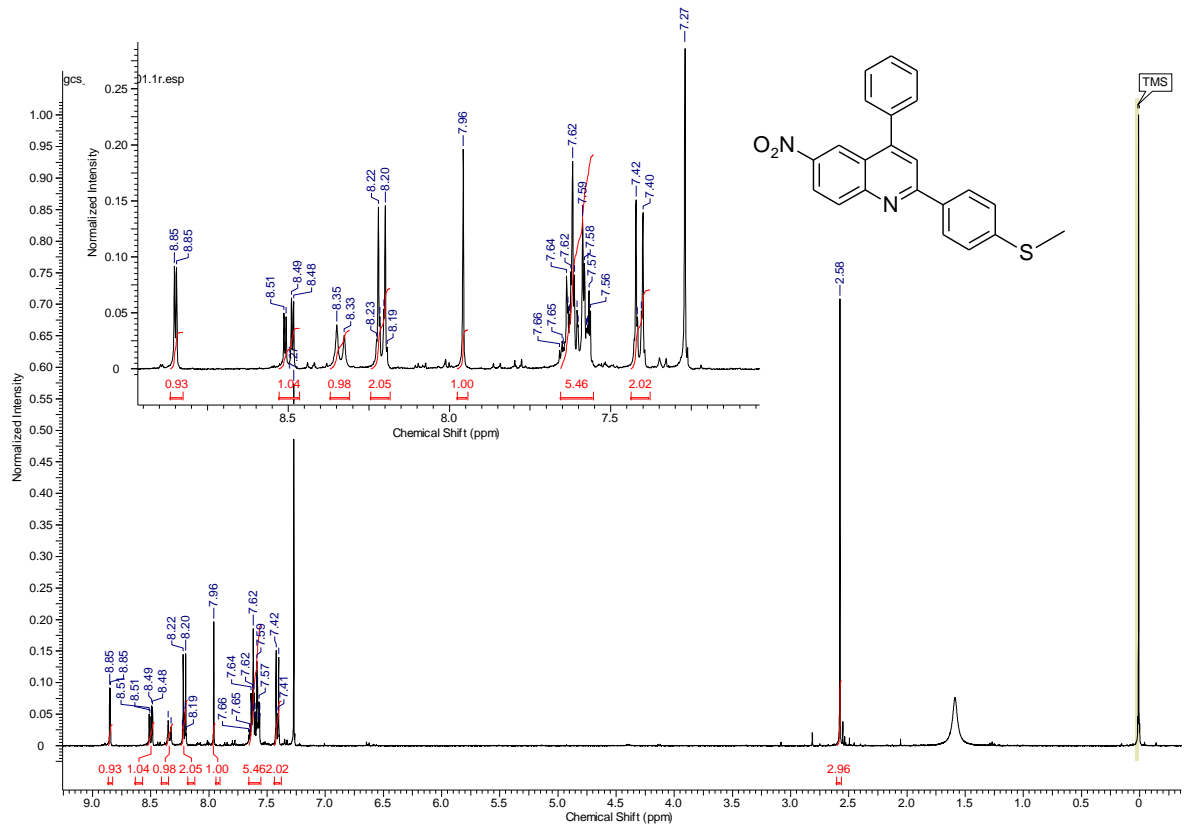
Espectro de RMN ^1H do composto 4s



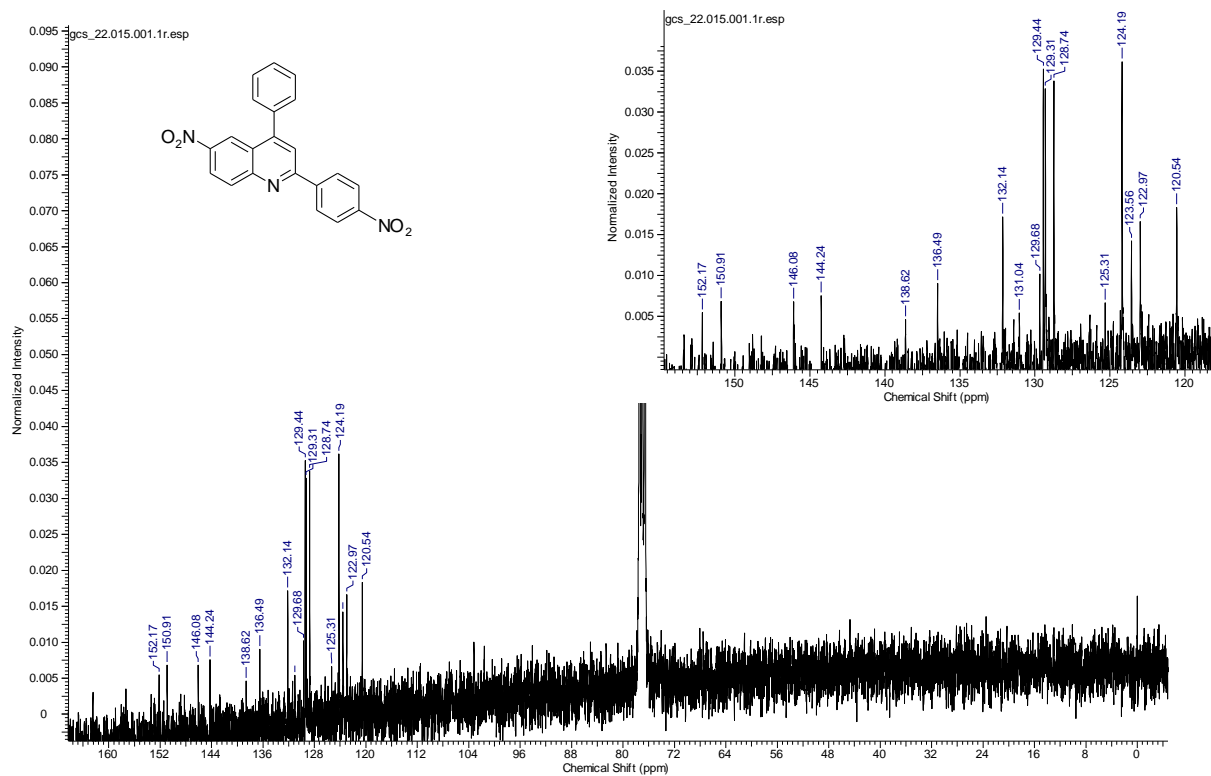
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4t



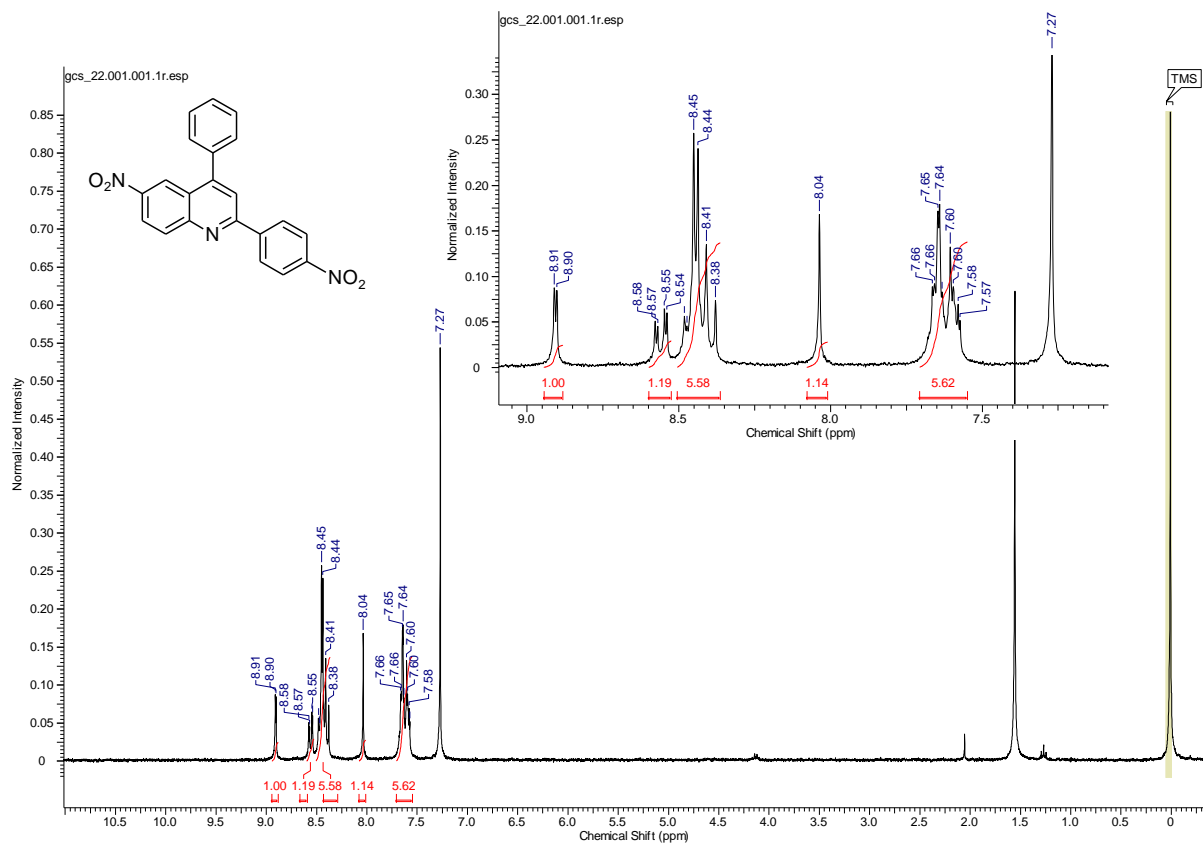
Espectro de RMN ^1H do composto 4t



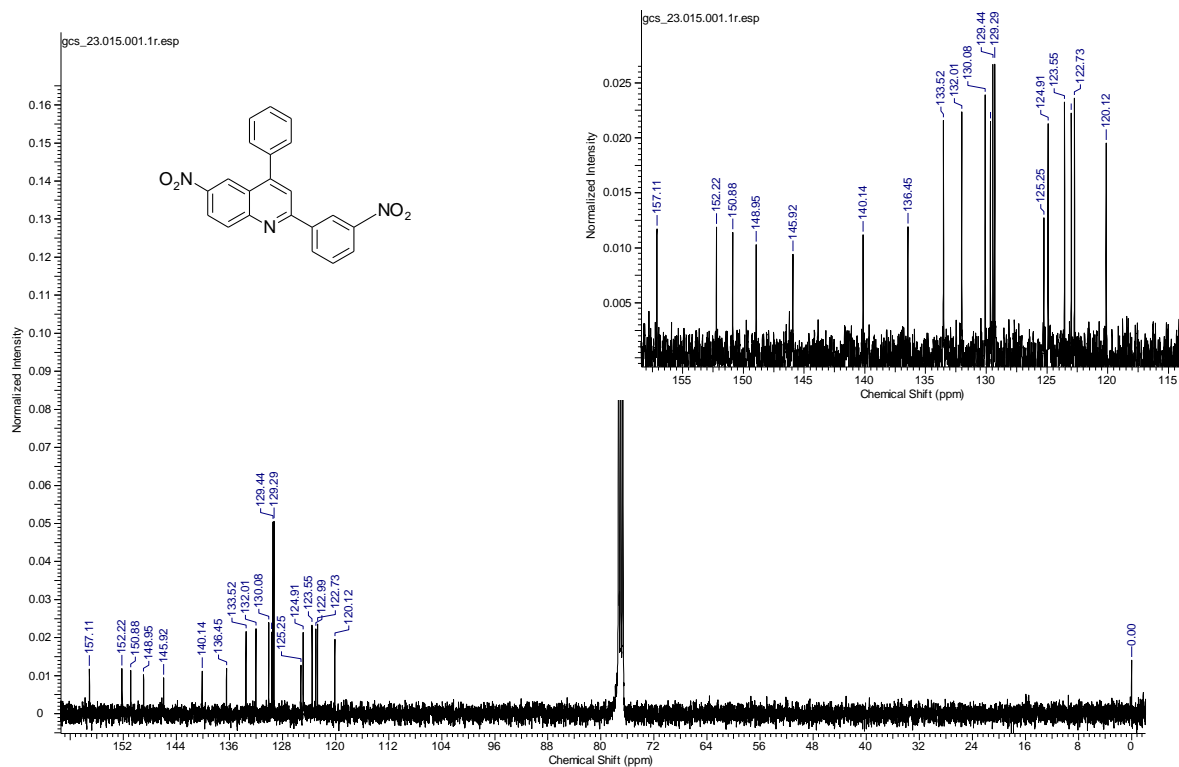
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4u



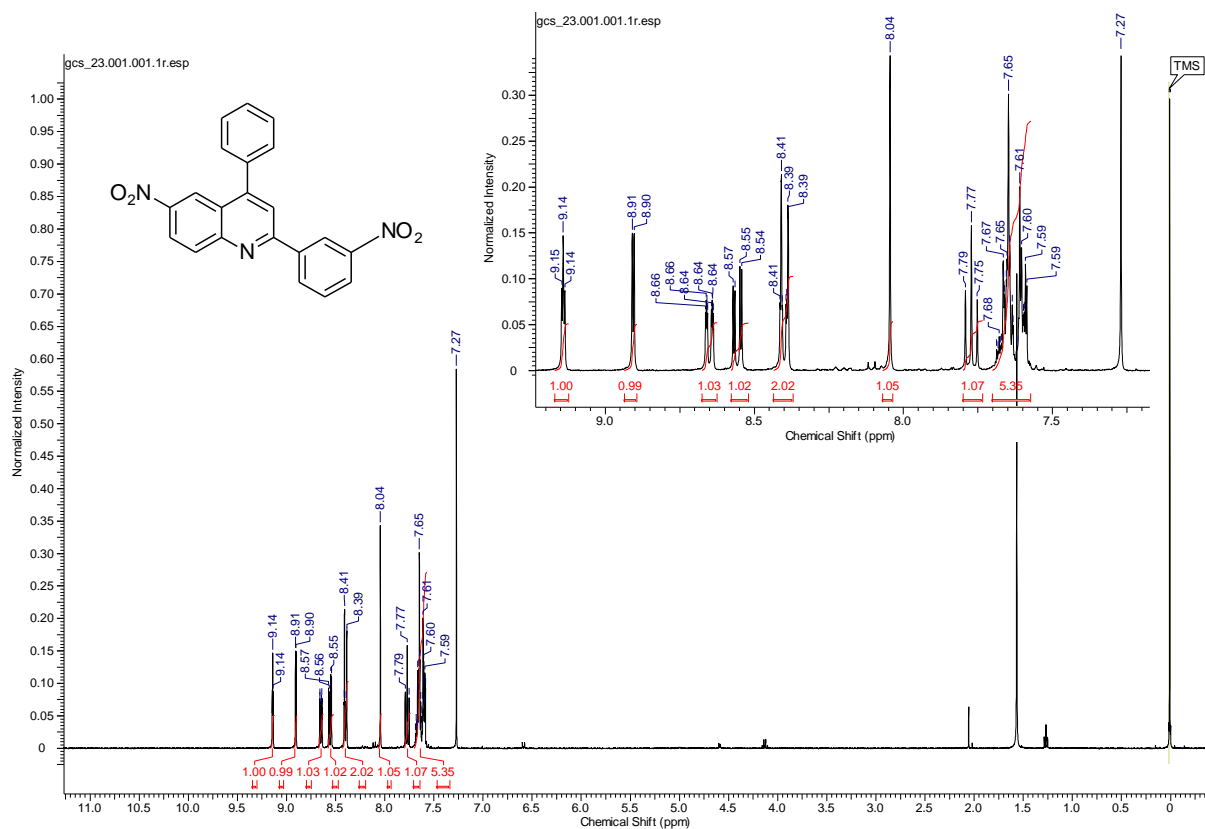
Espectro de RMN ^1H do composto 4u



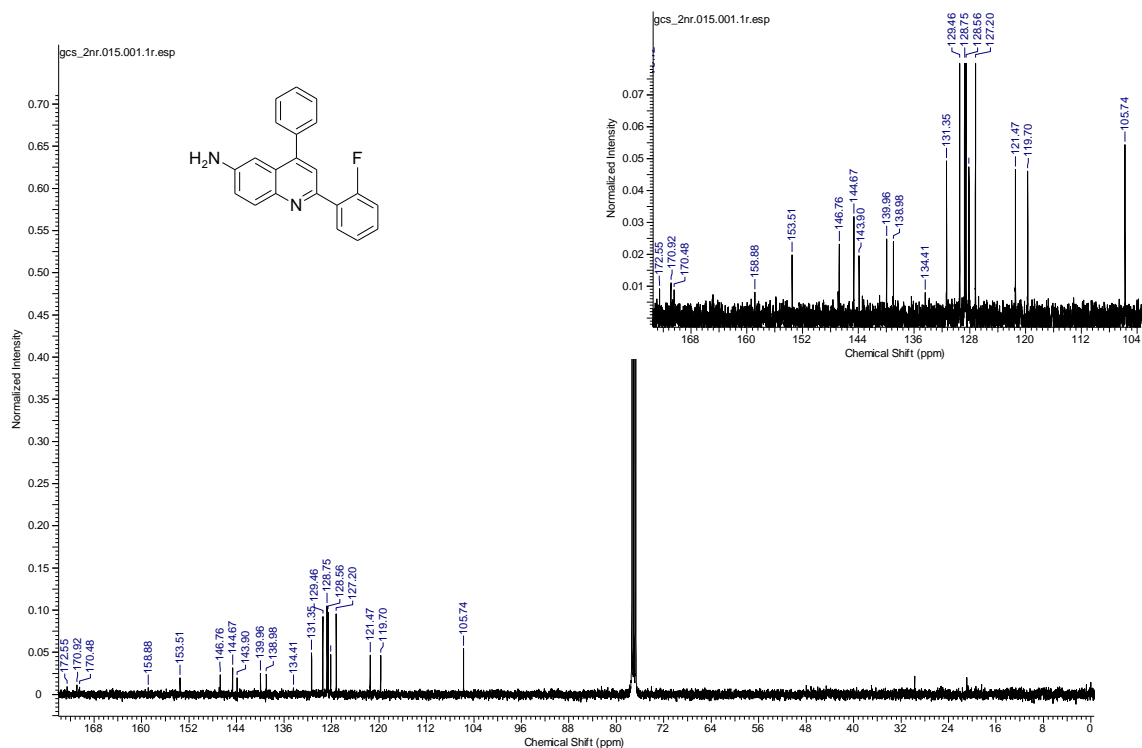
Espectro de RMN ¹³C {¹H} do composto 4v



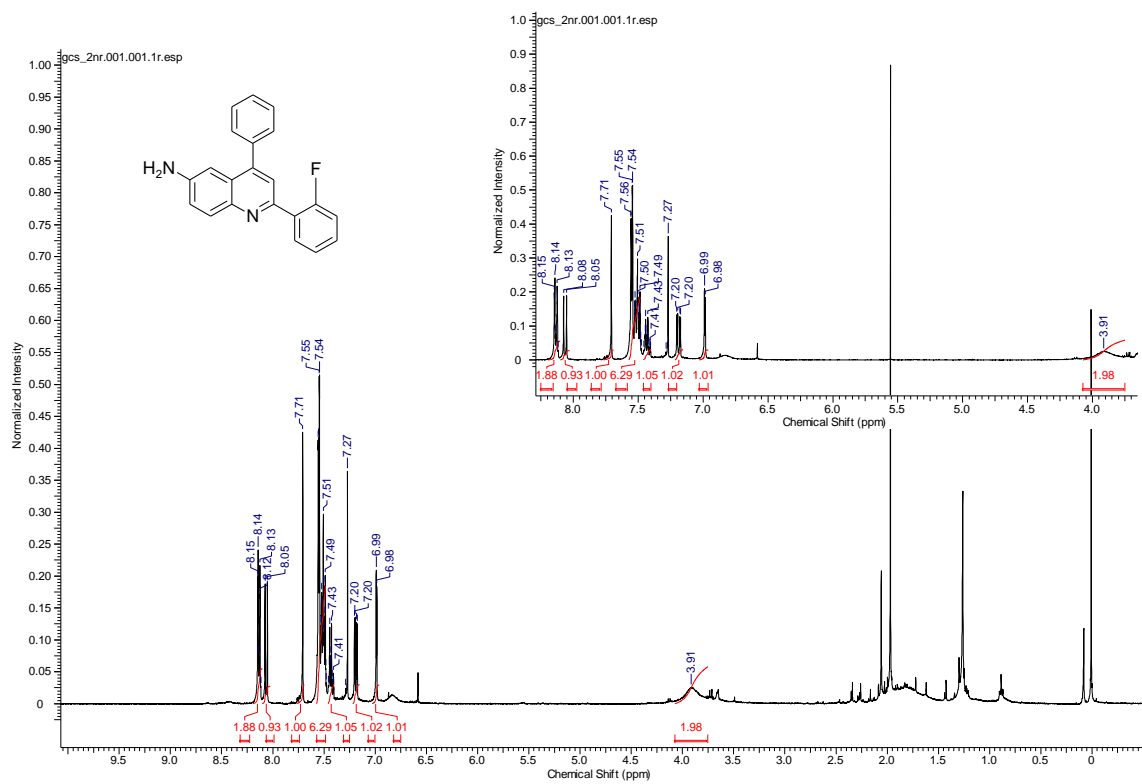
Espectro de RMN ¹H do composto 4v



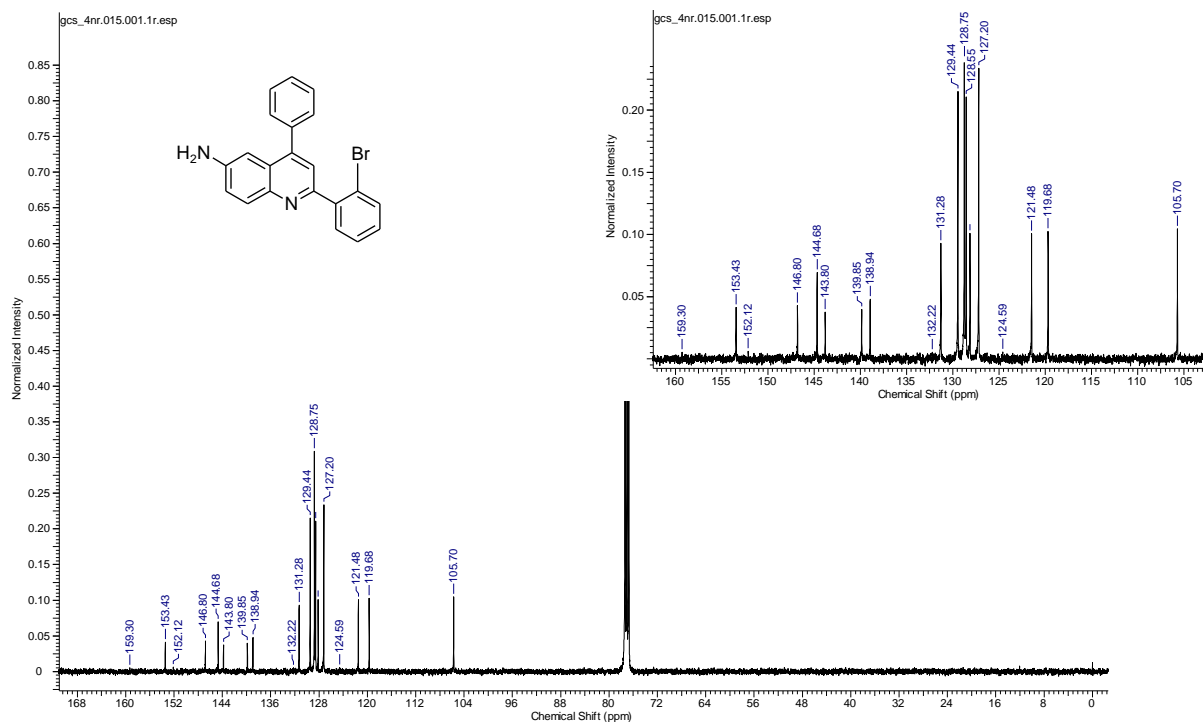
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 5a



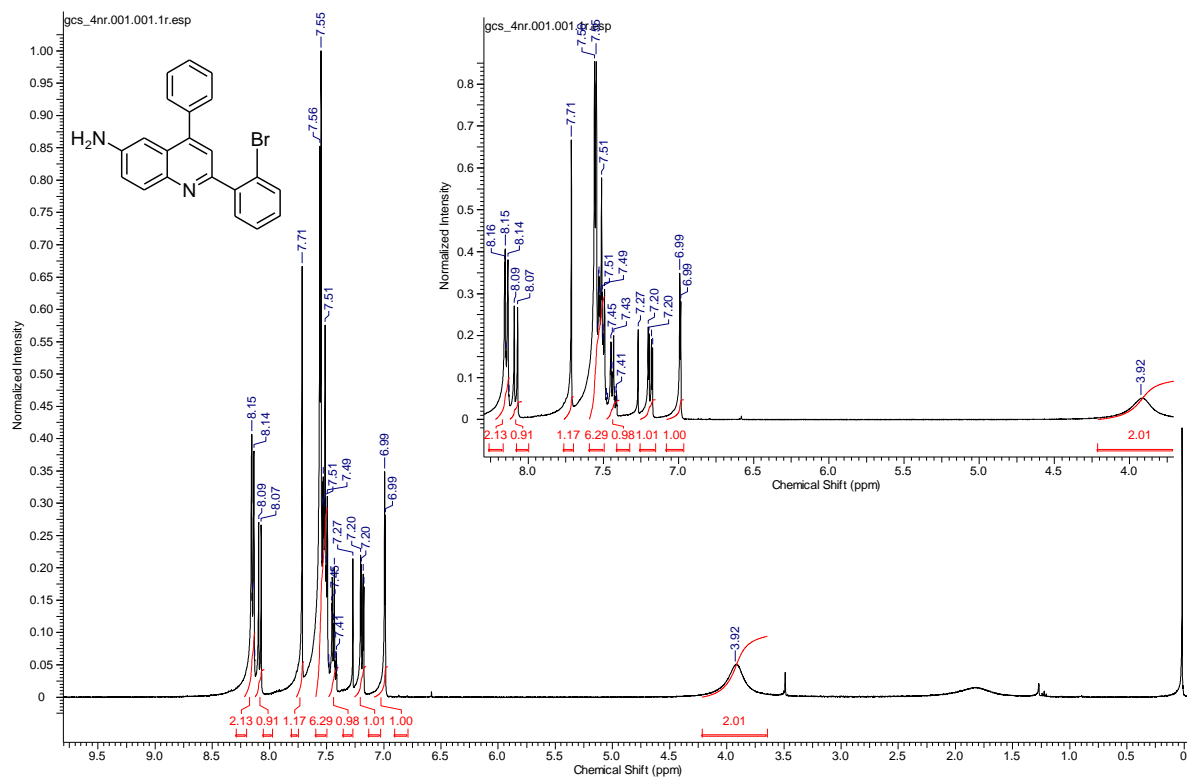
Espectro de RMN ^1H do composto 5a



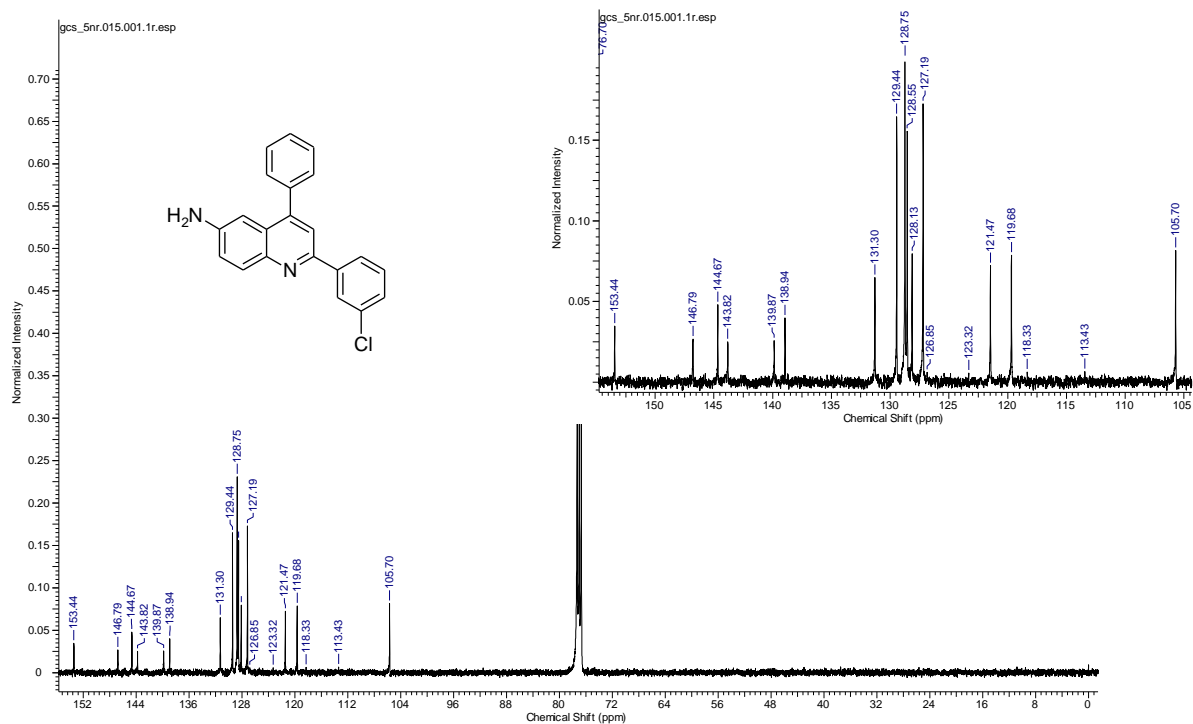
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 5c



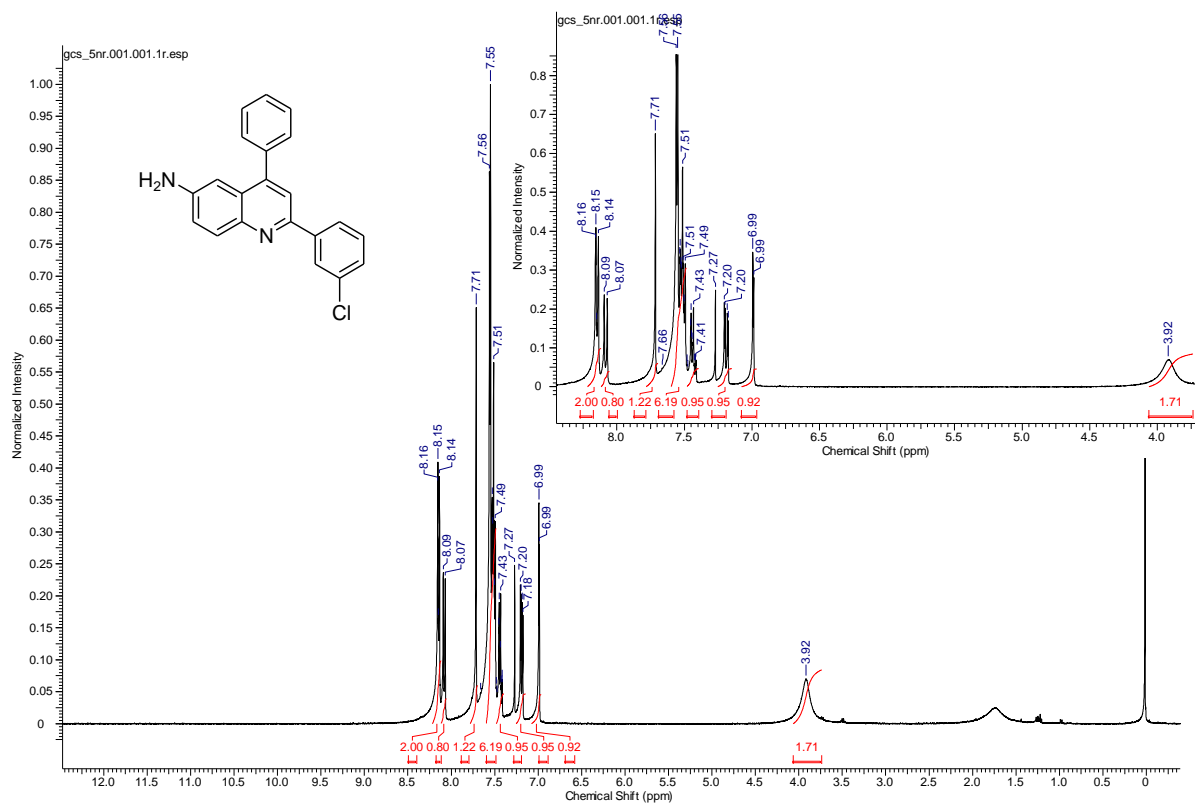
Espectro de RMN ^1H do composto 5c



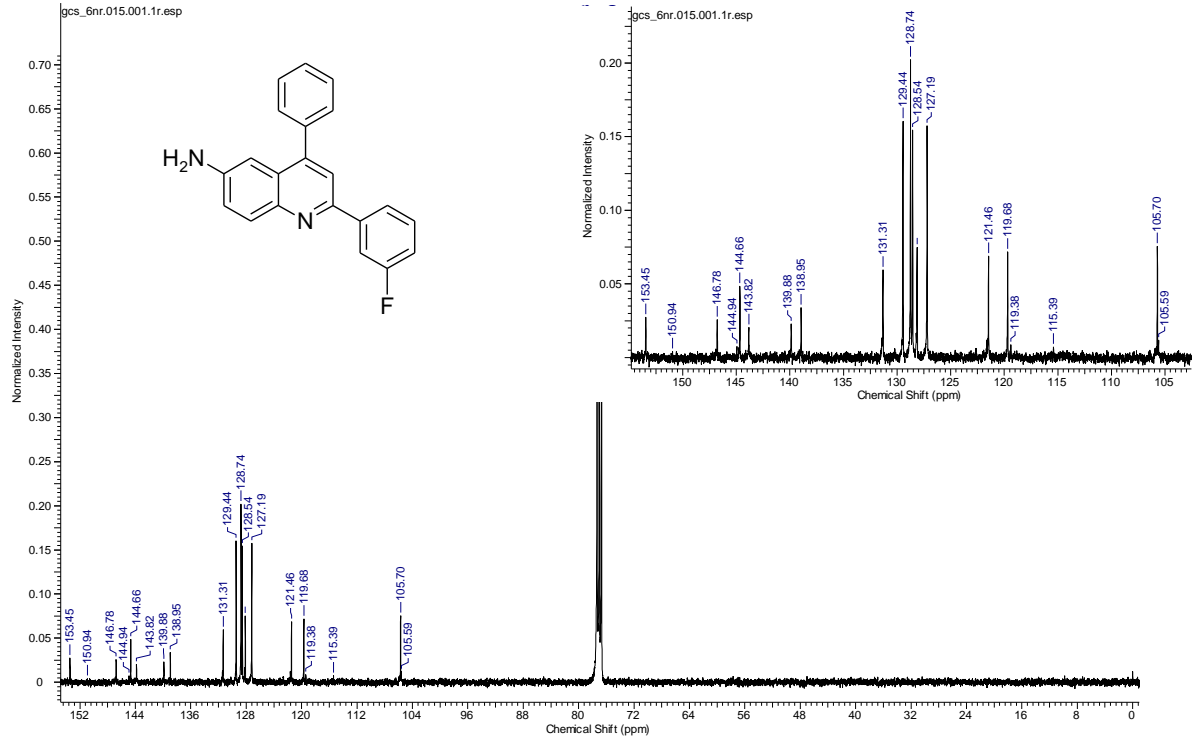
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 5d



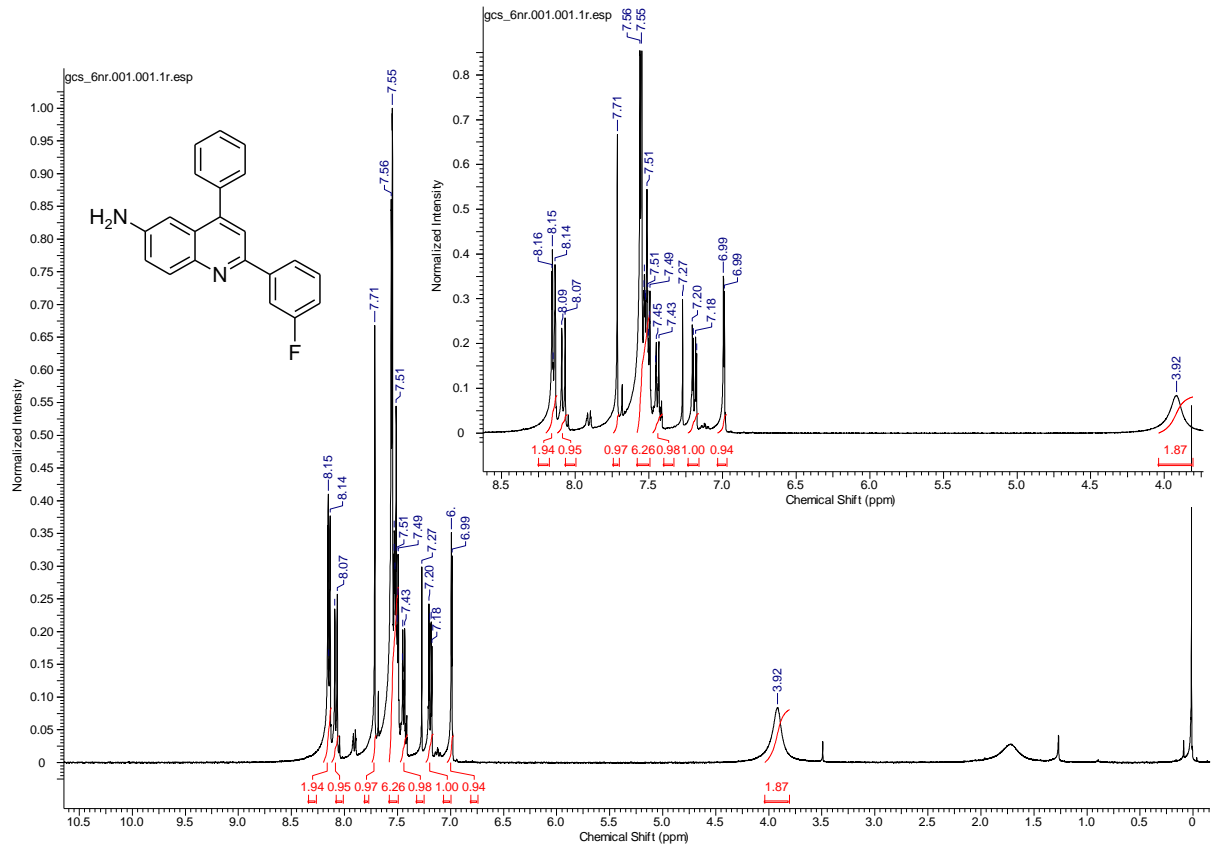
Espectro de RMN ^1H do composto 5d



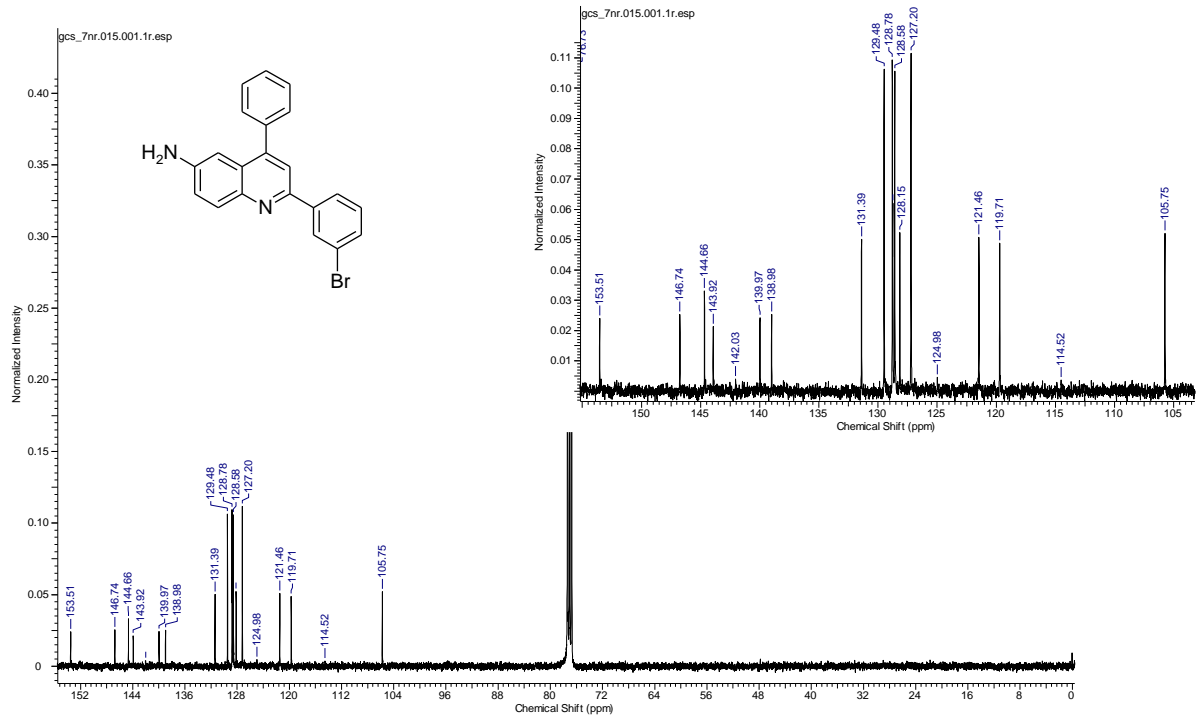
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 5e



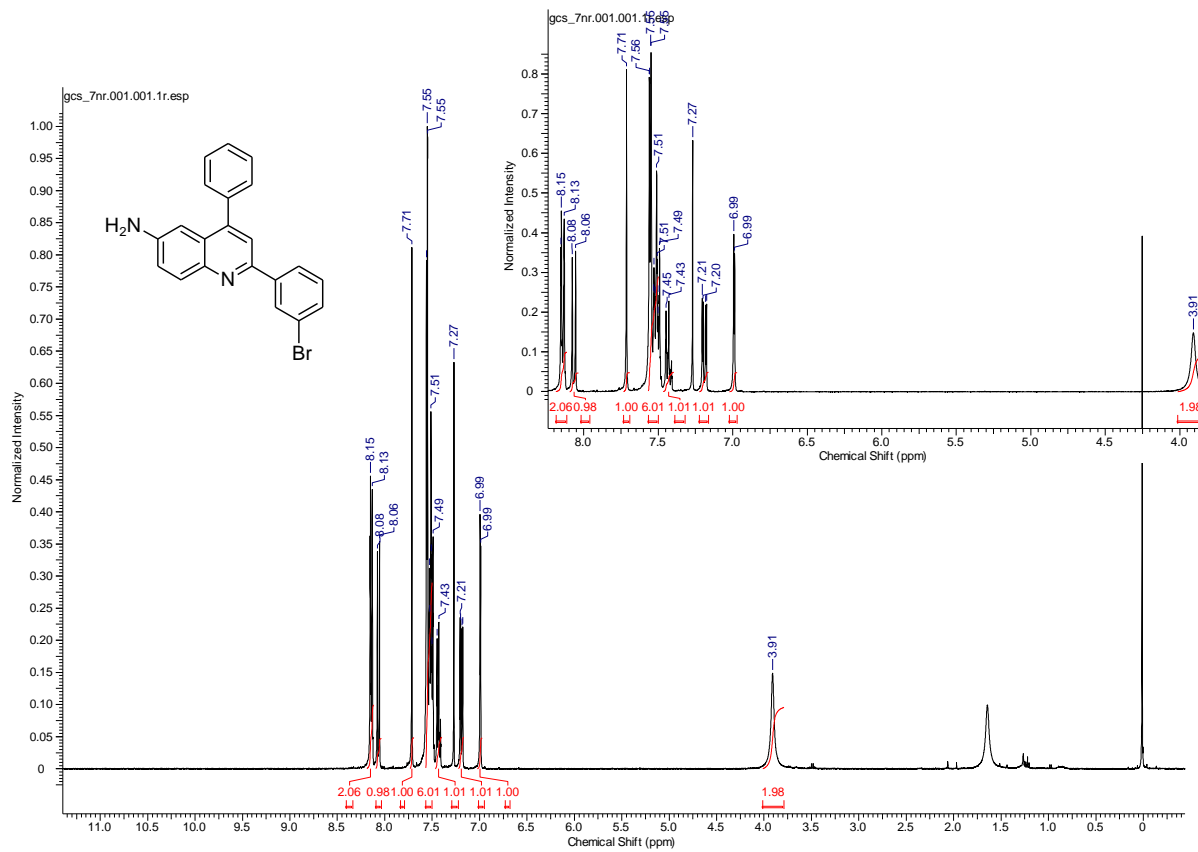
Espectro de RMN ^1H do composto 5e



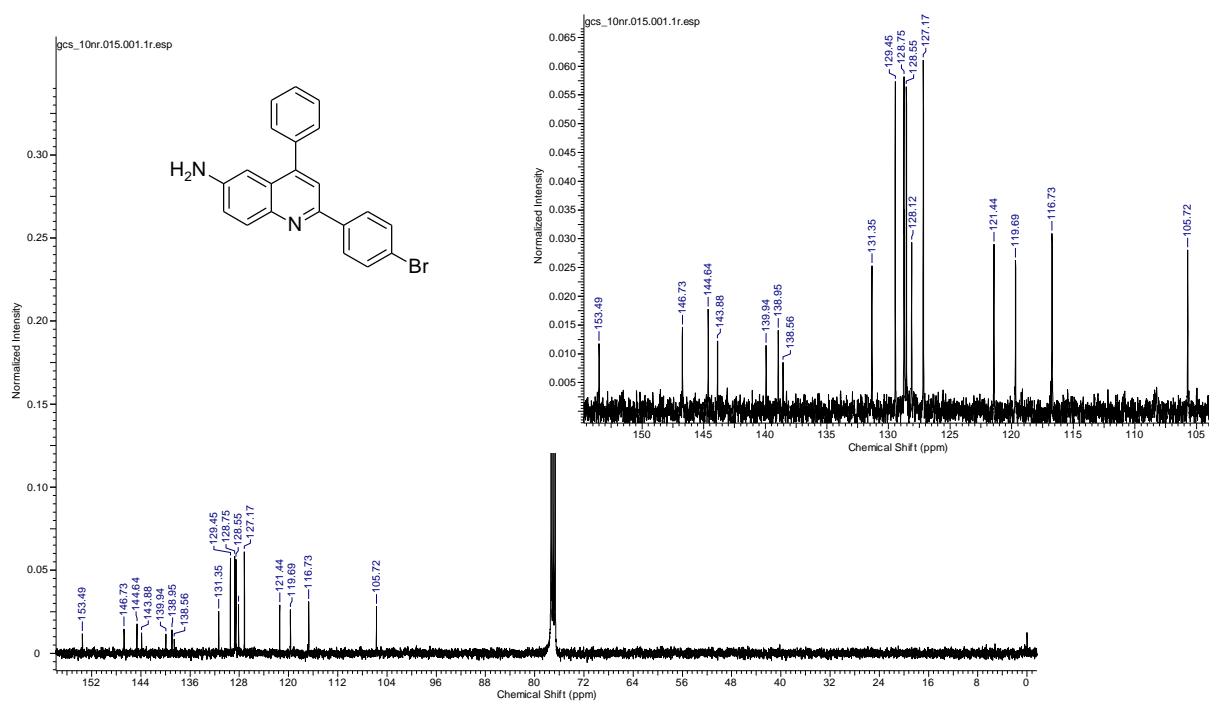
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 5f



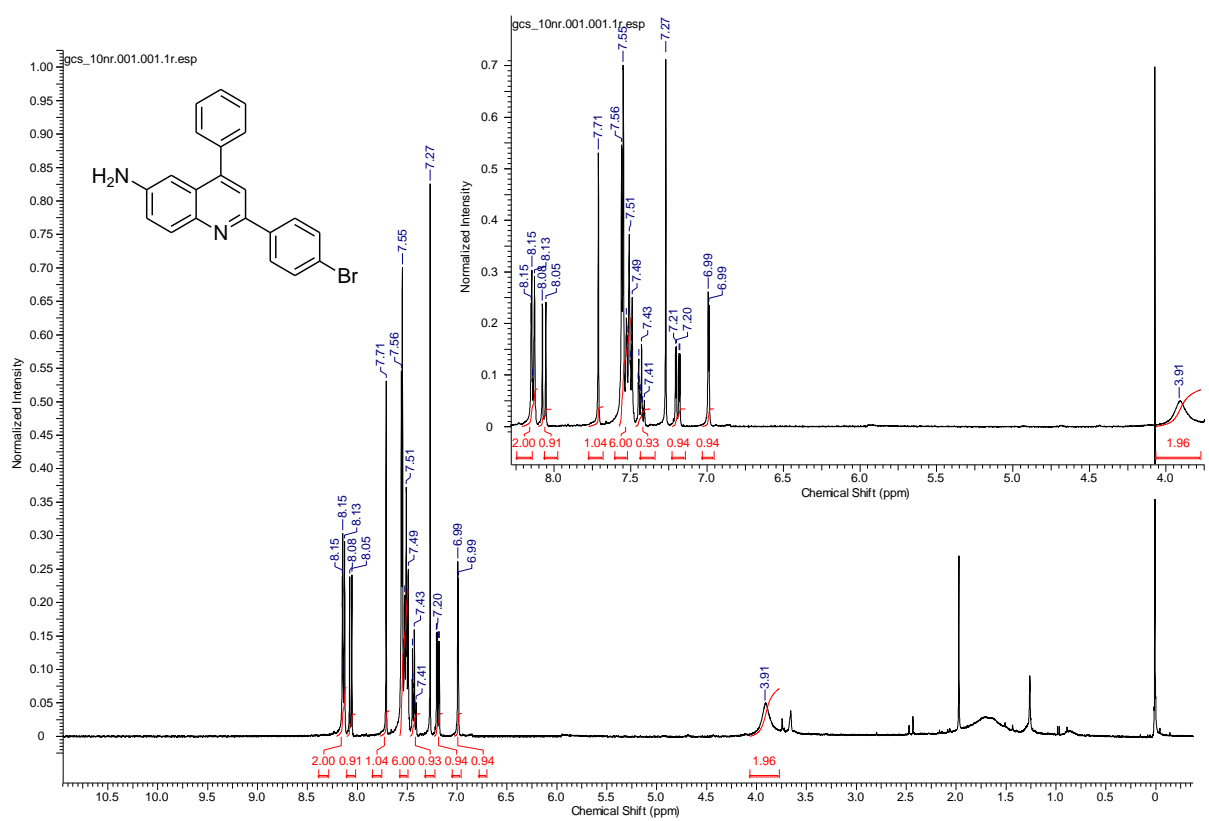
Espectro de RMN ^1H do composto 5f



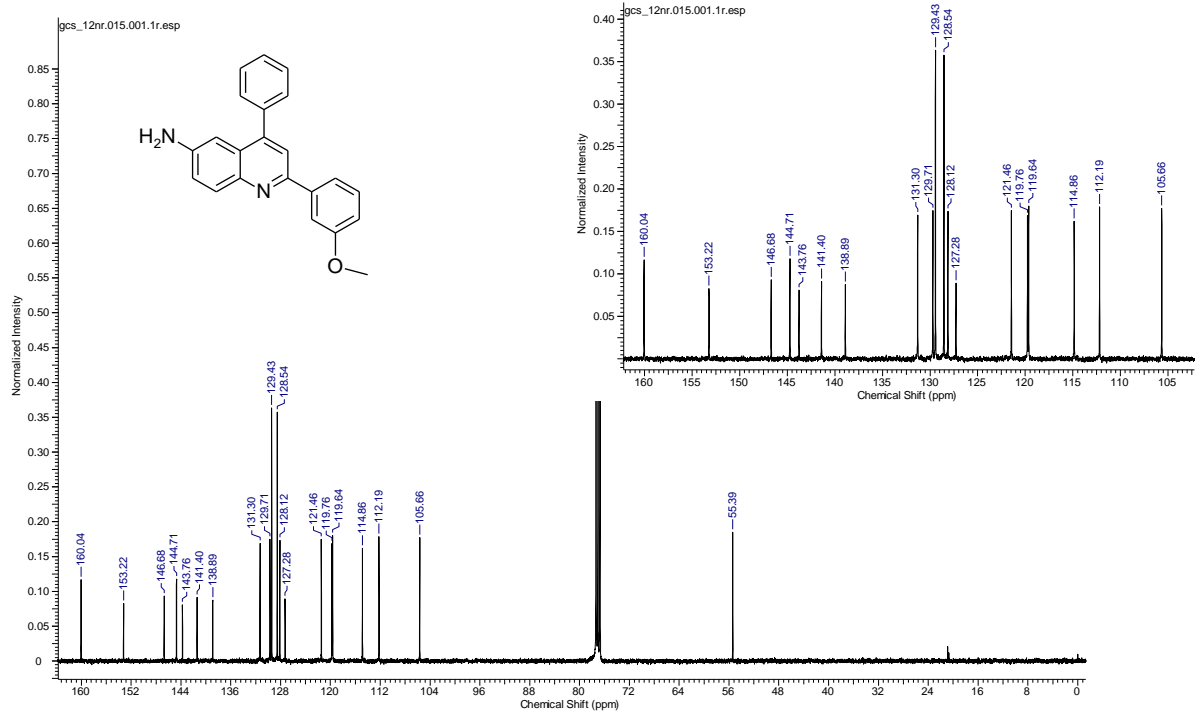
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 5i



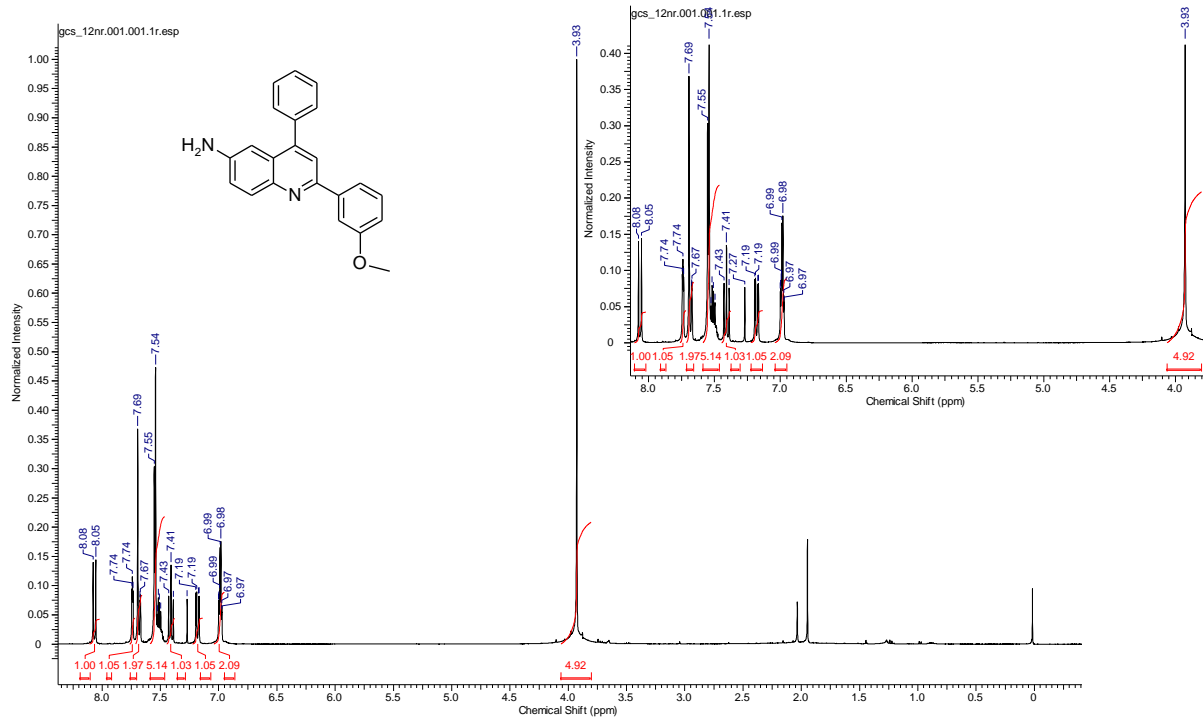
Espectro de RMN ^1H do composto 5i



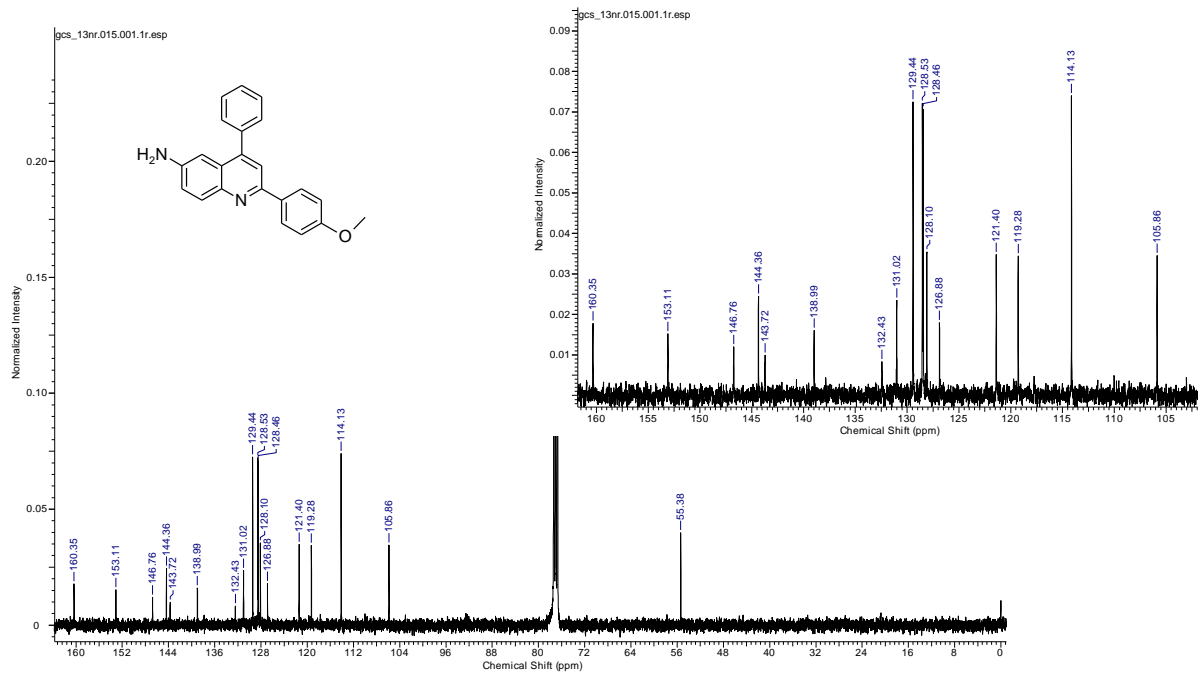
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 5k



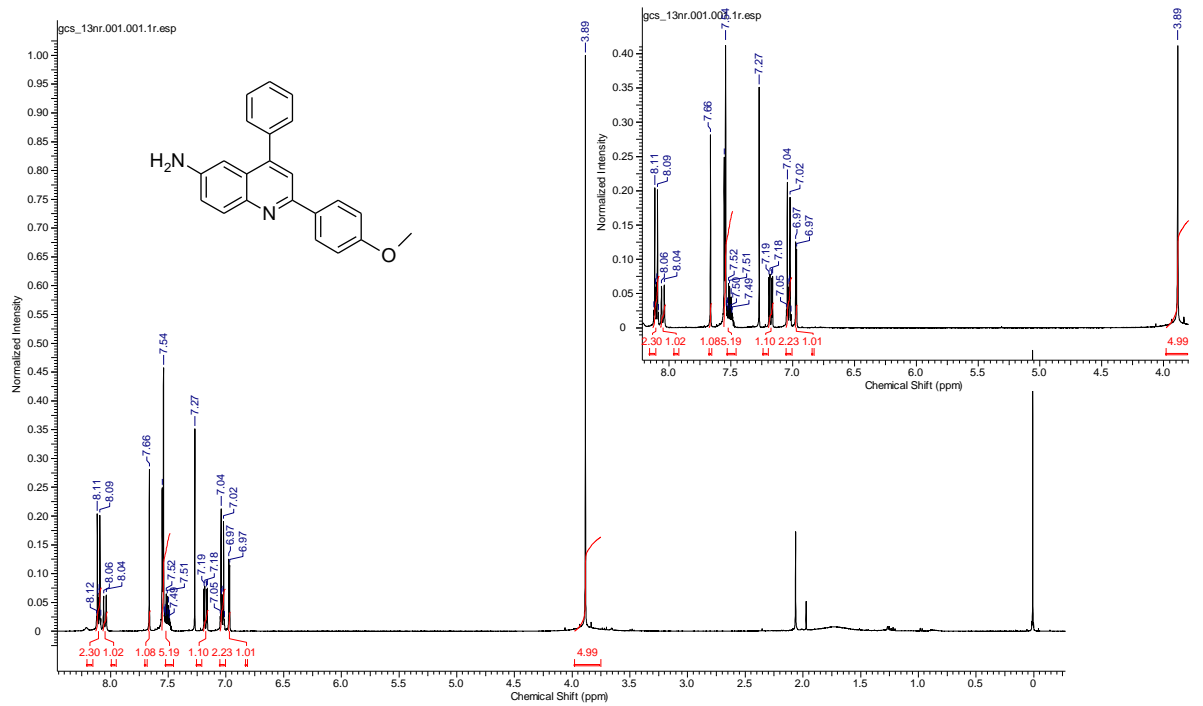
Espectro de RMN ^1H do composto 5k



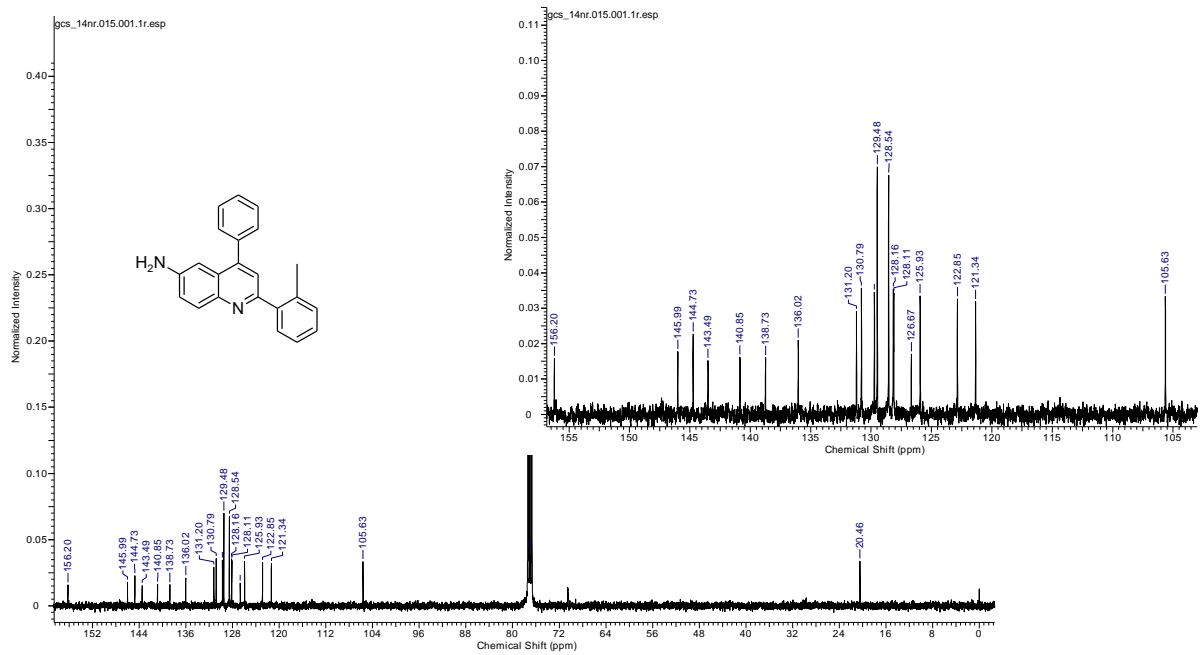
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 5l



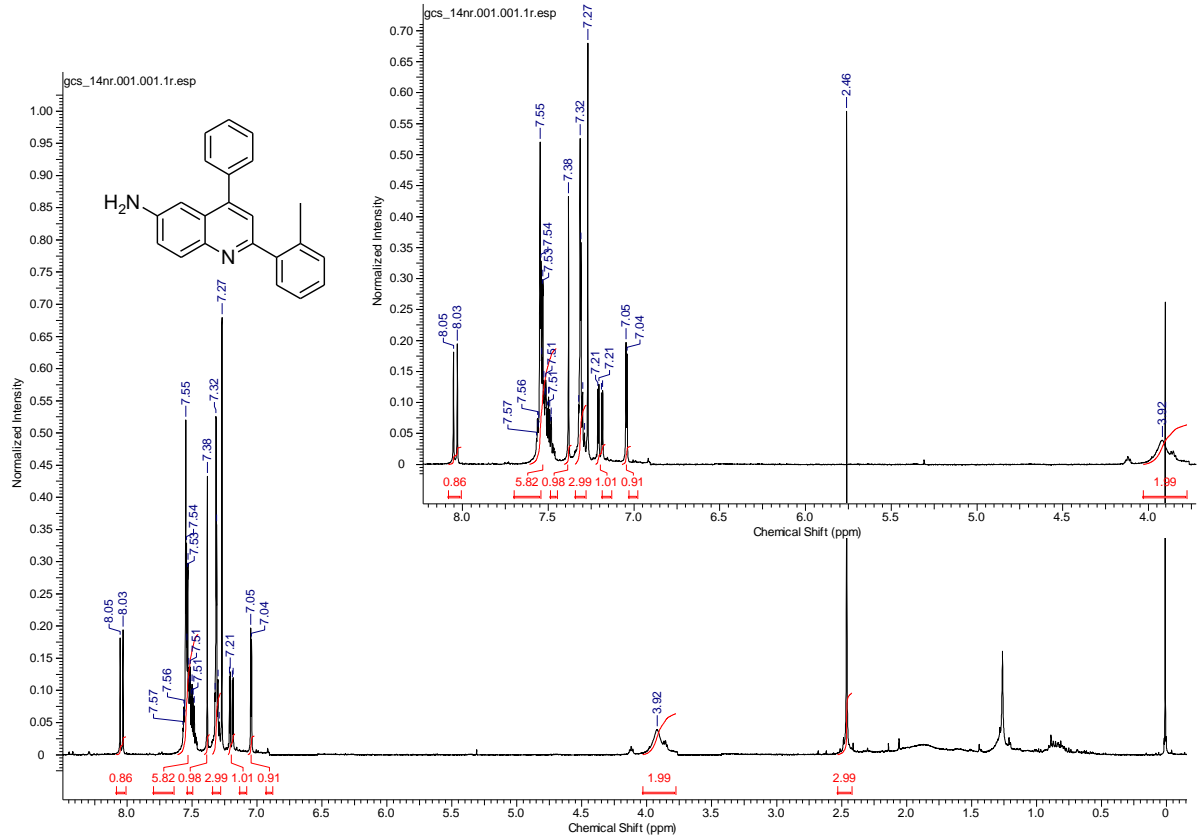
Espectro de RMN ^1H do composto 5l



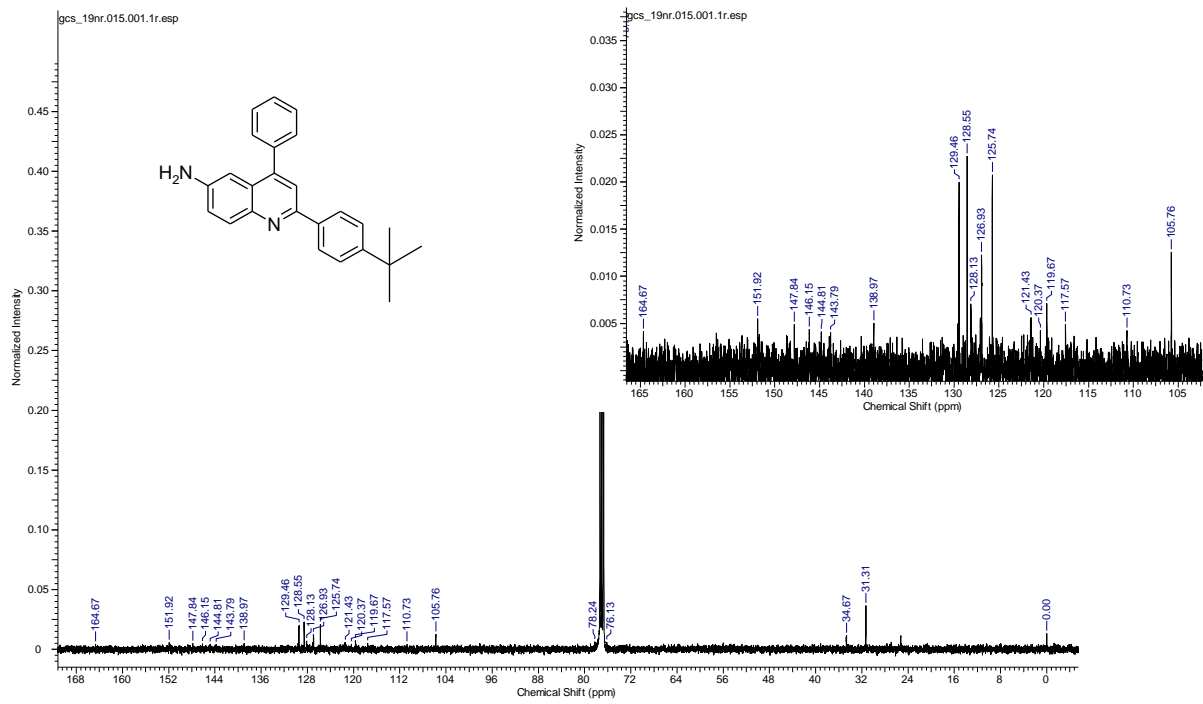
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 5m



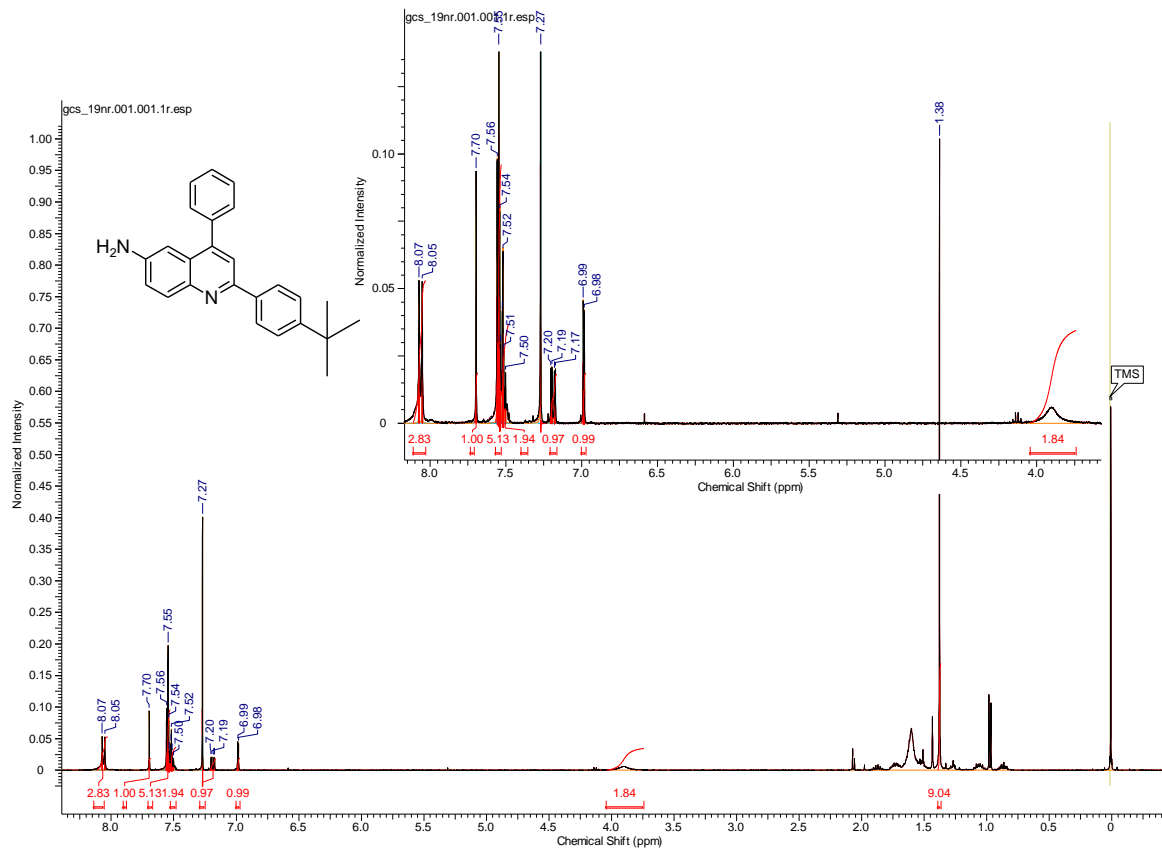
Espectro de RMN ^1H do composto 5m



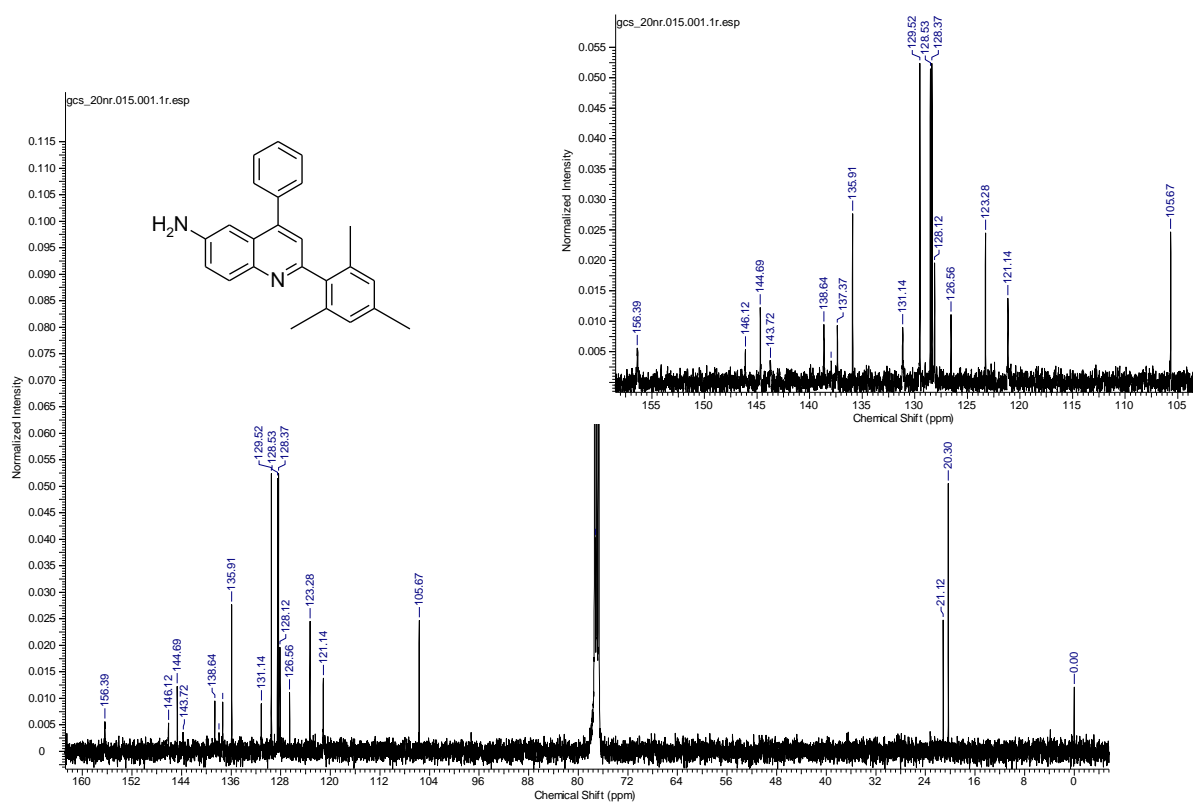
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 5r



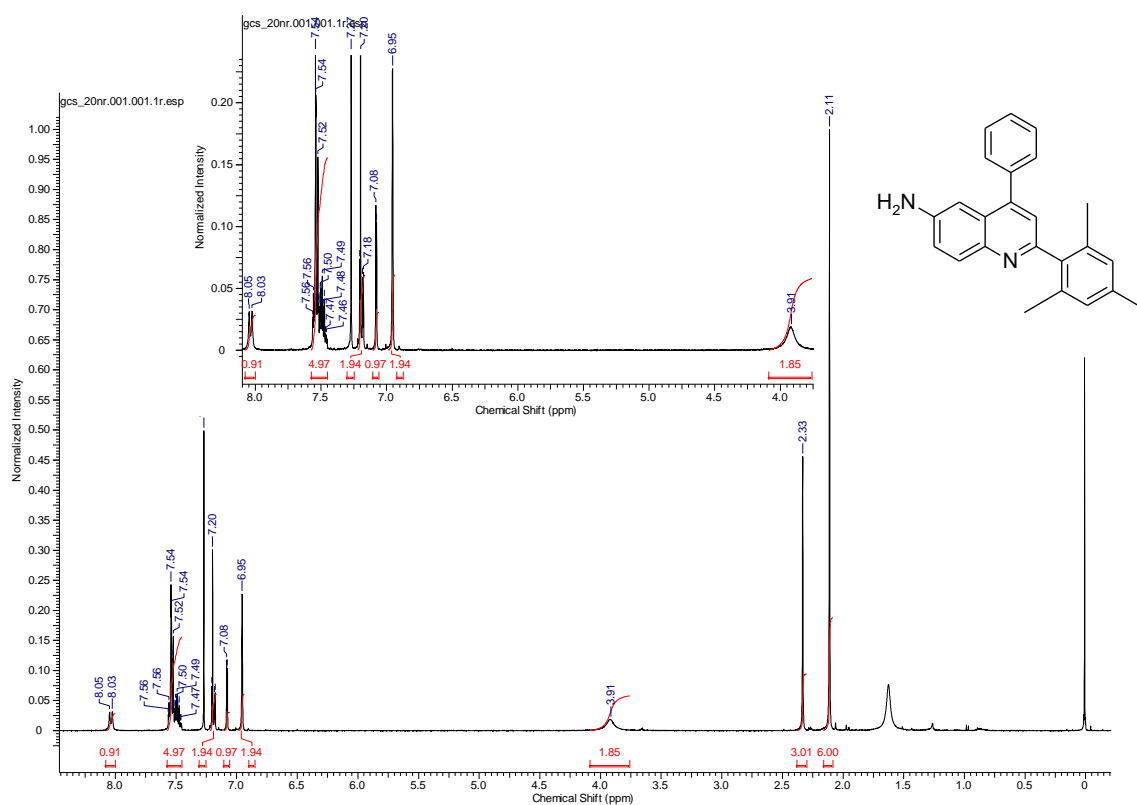
Espectro de RMN ^1H do composto 5r



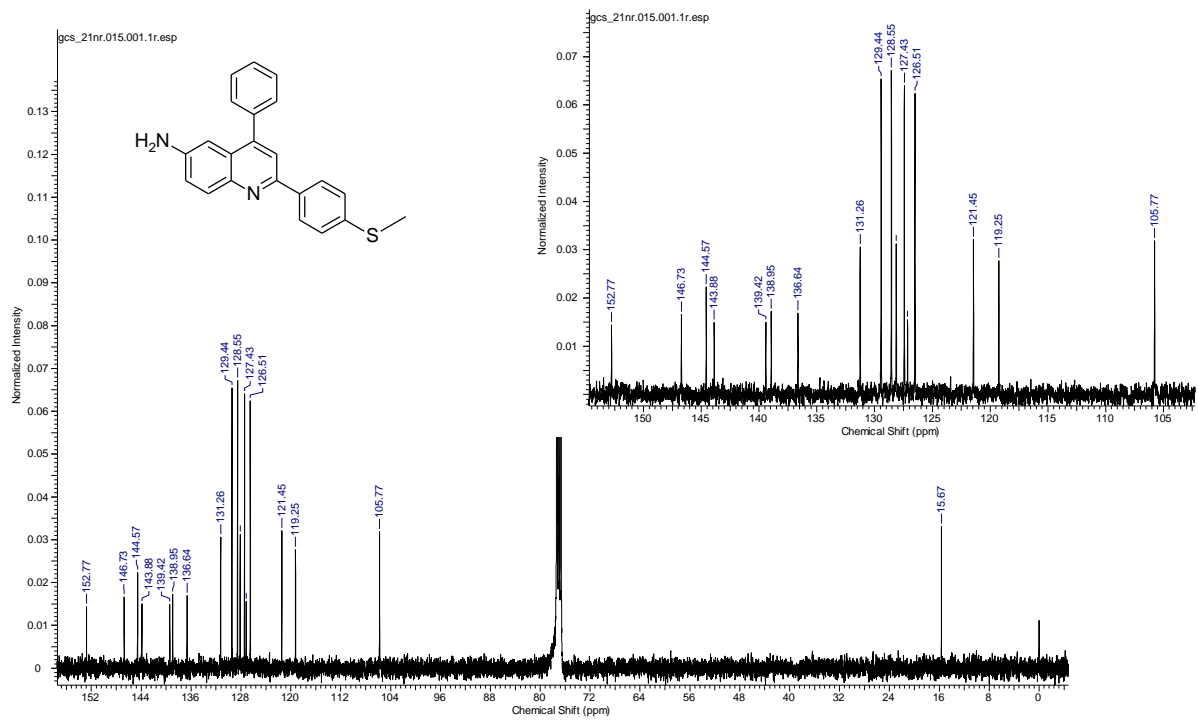
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 5s



Espectro de RMN ^1H do composto 5s



Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 5t



Espectro de RMN ^1H do composto 5t

