

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a),
o texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir de
20/09/2021.

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

GIOVANNY CARVALHO DOS SANTOS

**ESTUDOS SOBRE A SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FOTOQUÍMICA E
FOTOFÍSICA DE DERIVADOS QUINOLÍNICOS COM ESTRUTURA DOADOR- π -
ACCEPTOR, PARA UTILIZAÇÃO COMO CORANTES SENSIBILIZADORES DE
DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS**

Bauru
2019

GIOVANNY CARVALHO DOS SANTOS

ESTUDOS SOBRE A SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FOTOQUÍMICA E FOTOFÍSICA
DE DERIVADOS QUINOLÍNICOS COM ESTRUTURA DOADOR- π -ACCEPTOR, PARA
UTILIZAÇÃO COMO CORANTES SENSIBILIZADORES DE DISPOSITIVOS
ELETRÔNICOS ORGÂNICOS

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

Bauru
2019

Santos, Giovanny Carvalho dos.

Estudos sobre a síntese e caracterização fotoquímica e fotofísica de derivados quinolínicos com estrutura doador- π -aceptor, para utilização como corantes sensibilizadores de dispositivos eletrônicos orgânicos / Giovanny Carvalho dos Santos - Bauru: 256p, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências, Bauru, 2019

1. Pentacloroeto de Nióbio. 2. Reações Multicomponentes. 3. Derivados Quinolínicos. 4. Dispositivos Eletrônicos Orgânicos 5. Corantes Sensibilizadores 6. Solvatocromismo I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE GIOVANNY CARVALHO DOS SANTOS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 20 dias do mês de setembro do ano de 2019, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro do Departamento de Química da Faculdade de Ciências (Unesp/Bauru), reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual Paulista, Prof. Dr. EMILIO CARLOS DE LUCCA JÚNIOR do(a) Departamento de Química Orgânica / Universidade Estadual de Campinas (Instituto de Química), Prof. Dr. RODRIGO LUIZ OLIVEIRA RODRIGUES CUNHA do(a) Departamento de Química / Universidade Federal do ABC, Prof. Dr. GIULIANO CESAR CLOSOSKI do(a) Departamento de Química Orgânica / Universidade de São Paulo (Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Ribeirão Preto), Prof. Dr. VALDECIR FARIAS XIMENES do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual Paulista, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de GIOVANNY CARVALHO DOS SANTOS, intitulada **Estudos sobre a síntese e caracterização fotoquímica e fotofísica de derivados quinolínicos com estrutura doador--aceptor, para utilização como corantes sensibilizadores de dispositivos eletrônicos orgânicos**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO

Prof. Dr. EMILIO CARLOS DE LUCCA JÚNIOR

Prof. Dr. RODRIGO LUIZ OLIVEIRA RODRIGUES CUNHA

Prof. Dr. GIULIANO CESAR CLOSOSKI

Prof. Dr. VALDECIR FARIAS XIMENES

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus, que tem me guiado pelos caminhos do bem e dado forças para travar as batalhas da vida sempre iluminado pelo Espírito Santo e protegido por Nossa Senhora.

Meus mais sinceros agradecimentos àqueles que durante toda a vida me ajudaram a crescer, e mais do que uma criação, deram carinho e amor, e mostraram que basta a união da família para que a felicidade reine dentro de um lar. Eles que me educaram, me ensinaram, me educam e me ensinam até nos dias de hoje, meus amados pais Laura e Wilson (Geléia). Que eu possa carregar a fé de minha mãe e o bom humor de meu pai mesmo nas situações difíceis por todo sempre.

Agradeço também àquela que me encoraja, me ampara nos momentos difíceis e que independente da situação e das escolhas que faço sempre tem me apoiado, acompanhado, aconselhado e mostrado seu amor por mim. Mais que um papel de conjugê essa mulher me faz acreditar numa vida plena e feliz pela eternidade ao lado de alguém. Com certeza um presente de Deus que foi colocado para viver ao meu lado, obrigado minha esposa Adriana.

Sou grato a Angela (Na), Kauan (Pacotinho), tia Ni, tio Juvenal (Duva) e todos os outros familiares. Agradeço em especial minha avó Emilia (Mila) que partiu no último ano, mas que nos deixou toda força para construir uma família de muita fé. Grato também aos amigos da minha cidade natal (Presidente Alves-SP) e aos novos amigos que a vida me apresentou aqui na cidade de Bauru nestes últimos anos.

Ao Professor Luiz, meu orientador, por quem tenho grande admiração e respeito, que desde o último ano da graduação me deu a oportunidade de trabalhar junto ao seu grupo de pesquisa. Agradeço por me ensinar e me auxiliar na química e também aconselhar profissionalmente e para a vida, pela confiança dada, pelas palavras de encorajamento e pelo incentivo que me deu para o estágio no exterior. Muito obrigado Luizão.

Aos amigos do laboratório com os quais vivi grandes momentos prazerosos no cotidiano laboratorial compartilhando a maioria das manhãs e tardes, em congressos, nos nossos encontros e confraternizações: Bruno (Big Fish), Lucas (Love boy), José (The Queen), Willian (Monstrão), Vitor (Cabeluda) e Paula (Boshiro). E aqueles que já deixaram o grupo ou que recentemente chegaram para auxiliar no crescimento do LSOP: Bruna (do Santo Glauco), Gabriel (Rancharia), Mayara (Dos Santos) Bruna Pastrelo, Paulão, Zé Beraldo, Luiza, Roberta, Laís (vai quietinha), Gyordanna (mini-Adriana), Marcelo (Tibiriça) e Júlia (conterrânea). Ao meu grande amigo Aloisio que sempre esteve comigo desde o cursinho e que guardo imensa amizade e carinho para a vida.

Ao professor Valdecir por todo auxílio dado nos projetos, pelo uso dos equipamentos de Absorção e Fluorescência e todos os ensinamentos dados.

Ao professor A.C. Angelo pelos estágios e juntamente com sua orientanda Fran pelas medidas de Voltametria Cíclica.

Ao professor Manoel por todo carinho com que trata a todos ao seu redor, pelos ensinamentos e “macetes” laboratoriais compartilhados ao longo dos últimos anos, onde em grande parte dos momentos deixou o trabalho mais prazeroso com longas conversas.

Ao professor Gilbert Bannach e aos seus orientandos Rafael, Barreto, Carol e Arthur pelas análises térmicas e trabalhos desenvolvidos em conjunto.

Ao professor Johannes Gierschner pelo período de estágio em Madrid, onde pude aprender muito além de teorias e técnicas, mas também diferentes culturas e maneira de ver o mundo e a ciência.

Aos colegas que fiz no Instituto Madrilenho de Estudos Avançados (IMDEA); Junqing Shi, Ahmad Sousaraei e Morteza Skandari. E também às companheiras de moradia, Sheilla e Marie Amboma, que pela convivência pude crescer muito como ser humano. E aqui principalmente meu amigo Juan Roldao, pelos trabalhos desenvolvidos juntos, pelas longas conversas de café da tarde e que com um jeito único de ser me ensinou coisas que levarei para a vida.

Ao professor Lavarda pelos cálculos de DFT. E ao meu amigo Eliezer Fernando de Oliveira tanto pelos cálculos de DFT quanto pelos conselhos e parcerias nos trabalhos realizados.

Aos técnicos Vinicius Palareti e José Carlos Tomas pelas análises de RMN e HRMS.

Ao Programa de Pós-Graduação de Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT).

Agradeço também a FAPESP pela bolsa concedida (2015/00615-0) no país e a Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior (2018/10112-4), e pelo grande incentivo a pesquisa.

Agradeço a FAPESP, CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro ao grupo e a CBMM pelo NbCl_5 .

“Nunca falte a vocês o zelo, sejam fervorosos no espírito, sirvam ao Senhor. Alegrem-se na esperança, sejam pacientes na tribulação, perseverem na oração”.

(Romanos 12:11-12)

RESUMO

Nas duas últimas décadas, muitos grupos de pesquisa têm concentrado seus esforços em otimizar os processos e materiais que constituem dispositivos eletrônicos orgânicos, entre eles as DSSCs (dye-sensitized solar cells – células solares sensibilizadas por corante). O desenvolvimento de novas estratégias sintéticas para uma eficiente produção de novos compostos orgânicos tem auxiliado nesses objetivos. Os derivados quinolínicos mostram uma variedade de aplicações em diversas áreas, assim neste trabalho foi estudada a síntese destes derivados com utilização do pentacloreto de nióbio, como ácido de Lewis, em reações multicomponentes entre derivados de anilina, derivados de aldeído e fenilacetileno. A partir dos derivados aminoquinolínicos obtidos, e através de uma segunda reação multicomponente na presença do NbCl_5 , benzaldeído e fenilacetileno, foram obtidos novos derivados antrazolínicos, uma classe de compostos que tem chamado a atenção por suas propriedades físicas e óticas. Essa metodologia mostrou melhores rendimentos e tempos reacionais comparados a outros métodos descritos na literatura. Ambos compostos, quinolinas e antrazolinas, possuem características favoráveis para aplicação como corantes do tipo Doador- π -Aceptor, com potencial aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos, em especial as DSSCs.

Foram sintetizados vários derivados quinolínicos e antrazolínicos, muitos destes inéditos na literatura, através de novas abordagens sintéticas como a síntese one-pot de aminoquinolinas. Estes derivados foram submetidos a análises de caracterização estrutural, fotoquímica e fotofísica, para que pudesse ser viabilizada sua aplicação. Medidas de absorção UV-Vis, Fluorescência, Voltametria Cíclica (VC) e Análise Termogravimétrica (TG) foram realizadas para conhecermos melhor as propriedades das moléculas sintetizadas. As moléculas sintetizadas foram estudadas para diferentes áreas de aplicação (ex. Fotoiniciadores de polimerização, inibidores de corrosão, quimiossensores e sondas fluorescentes). Para termos

um estudo mais detalhado e obtermos uma visão das estruturas eletrônicas dos compostos, os cálculos da DFT também foram realizados e mostraram boa correlação com o experimental. Foram alcançadas estruturas com propriedades interessantes, com absorção no visível ($>400\text{nm}$), alguns compostos com fluorescência no estado sólido, baixos bandgaps e termicamente estáveis, características estas que conferem uma ampla gama de aplicabilidade aos compostos sintetizados. Por fim alguns compostos foram utilizados como fotoiniciadores em reações de polimerização, alcançando ótimas conversões ($> 61\%$) quando comparados aos padrões.

ABSTRACT

Over the past two decades, many research groups have focused their efforts on optimizing the processes and materials that constitute organic electronic devices, including dye-sensitized solar cells (DSSCs). The development of new synthetic strategies for the efficient production of new organic compounds has helped in these objectives. Quinoline derivatives show a variety of applications in several areas, so in this work, the synthesis of these derivatives using niobium pentachloride as Lewis acid was studied in multicomponent reactions between aniline derivatives, aldehyde derivatives and phenylacetylene. From the obtained aminoquinolinic derivatives, and by a second multicomponent reaction in the presence of NbCl_5 , benzaldehyde and phenylacetylene, new anthrazolinic derivatives were obtained, a class of compounds that has attracted attention for their physical and optical properties. This methodology showed better yields and reaction times compared to other methods described in the literature. Both compounds, quinolines and anthrazolines, have favorable characteristics for application as donor- π -acceptor dyes, with potential application in organic electronic devices, especially DSSCs.

Several quinoline and anthrazoline derivatives have been synthesized, many of them unpublished in the literature and through new synthetic approaches, such as one-pot aminoquinoline synthesis. These derivatives were subjected to structural, photochemical and photophysical characterization analyzes, so that their application could be made possible. Measurements of UV-Vis absorption, Fluorescence, Cyclic Voltammetry (VC) and Thermogravimetric Analysis (TG) were performed to better understand the properties of the synthesized molecules. The synthesized molecules were studied for different application areas (eg. polymerization photoinitiators, corrosion inhibitors, chemosensors and fluorescent probes). In order to have a more detailed study and get an overview of the electronic structures of the compounds, the DFT calculations were also performed and showed a good

correlation with the experimental one. Structures with interesting properties, with visible absorption ($> 400\text{nm}$) have been achieved, some compounds with solid state fluorescence, low bandgaps and thermally stable characteristics which give a wide range of applicability to the synthesized compounds. Finally some compounds were used as photoinitiators in polymerization reactions, achieving excellent conversions ($> 61\%$) when compared to the standards.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura dimérica de NbCl_5	6
Figura 2: Estrutura básica das quinolinas	9
Figura 3: Estrutura Cloreto de Pinacianol.	10
Figura 4: Aumento na quantidade de publicações envolvendo derivados quinolínicos, dados obtidos através de pesquisa da palavra Quinoline no Scifinder	16
Figura 5: Representação esquemática de uma RMC	17
Figura 6: Antrazolina.....	19
Figura 7: Transições eletrônicas possíveis em compostos orgânicos.....	24
Figura 8: Diagrama de Jablonski.	26
Figura 9: Eficiência das várias tecnologias de célula solar ao longo dos anos	38
Figura 10: Funcionamento da célula sensibilizada por corante.....	40
Figura 11: Exemplos de composto organometálico	44
Figura 12: Exemplos de corantes orgânicos	45
Figura 13: Esquema estrutural de um corante ideal	46
Figura 14: Exemplos grupos inseridos nos corantes orgânicos.....	48
Figura 15: a-c) Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda dos reagentes utilizados nas RMC. d) Base de Schiff.....	69
Figura 16: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do primeiro minuto reacional.....	70
Figura 17: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda dos primeiros 30 minutos de reação.	71
Figura 18: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda das primeiras 12 horas de reação.....	72
Figura 19: a) Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda das 48 horas de reação. b) derivado quinolínico 4 isolado.....	73
Figura 20: Espectro de RMN- ^1H da 6-nitro-4-fenil-2-tiofenoquinolina	74
Figura 21: Mecanismo de redução do grupo nitro à amino.....	82
Figura 22: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda dos derivados quinolínicos sintetizados.....	109
Figura 23: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do composto 8.	111

Figura 24: Fluorescência do composto 9 e 14 em estado sólido, sem e com irradiação sobre luz à 365 nm.	111
Figura 25: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do derivado quinolínico 8	113
Figura 26: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do derivado quinolínico 13	114
Figura 27: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do derivado quinolínico 9	115
Figura 28: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do derivado quinolínico 14	116
Figura 29: Gráfico do comprimento de onda máximo dos derivados quinolínicos em função dos solventes.....	119
Figura 30: Espectro de absorção dos derivados quinolínicos com uma unidade tiofeno	125
Figura 31: Espectro de absorção dos derivados quinolínicos com duas unidades tiofeno	126
Figura 32: Espectro de emissão dos derivados quinolínicos.	127
Figura 33: Espectro de emissão dos derivados quinolínicos.	129
Figura 34: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do derivado antrazolínico tipo D- π -A.....	131
Figura 35: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do derivado antrazolínico tipo D- π -D.....	132
Figura 36: Formas estruturais do Vermelho de Metila.....	133
Figura 37: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda dos derivados antrazolínicos em Diclorometano.....	134
Figura 38: Correlação teórico-experimental dos valores de λ_{max}	137
Figura 39: a) Gráfico de barras com valores teórico e ótico dos gaps b) Correlação teórica-experimental do gap de energia	138
Figura 40: Voltamograma cíclico do derivado 8	140
Figura 41: Voltamograma cíclico do derivado 20	140
Figura 42: Voltamograma cíclico do derivado 22	141
Figura 43: Voltamograma cíclico do derivado 9	141
Figura 44: Voltamograma cíclico do derivado 21	142
Figura 45: Voltamograma cíclico do derivado 23	142
Figura 46: Termogramas dos derivados quinolínicos.....	145

Figura 47: Voltamograma cíclico do derivado 26i	149
Figura 48: Voltamograma cíclico do derivado 26j	150
Figura 49: Voltamograma cíclico do derivado 26a	150
Figura 50: Voltamograma cíclico do derivado 26c	151
Figura 51: Voltamograma cíclico do derivado 26b	151

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reação de Diels-Alder	7
Esquema 2: Síntese ftalocianina-quinolina de zinco	8
Esquema 3: Métodos tradiocinais de síntese de derivados quinolínicos	13
Esquema 4: Reação de Povarov.....	14
Esquema 5: RMC de quinolinas com FeCl_3	15
Esquema 6: RMC para a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolinas na presença de NbCl_5	18
Esquema 7: Exemplos de síntese de derivados antrazolínicos: via Povarov.....	20
Esquema 8: Exemplos de síntese de derivados antrazolínicos: Condensação de Friedlander. 21	
Esquema 9: Reação multicomponente (Povarov) de derivados do antrazolinas Simétricos.	22
Esquema 10: Proposta de síntese dos derivados quinolínicos com estrutura D- π -A	54
Esquema 11: Reação de Vilsmeier-Haack do tiofeno	55
Esquema 12: Bromação do tiofeno na posição 2.....	55
Esquema 13: Reação de Kumada para síntese do 2,2-bitiofeno.....	55
Esquema 14: Reação de Vilsmeier-Haack sobre o 2,2-bitiofeno	56
Esquema 15: RMC para a síntese de Derivados de 2,4-difenilquinolinas na presença de NbCl_5	57
Esquema 16: Formação da base de Schiff entre p-nitroanilina e 2-tiofenocarboxaldeído	58
Esquema 17: Mecanismo para RMC de formação dos derivados de 6-nitro-4-fenil-2-tiofenoquinolina catalisado pelo NbCl_5	59
Esquema 18: Reação Multicomponente catalisada por NbCl_5	60
Esquema 19: Reação Multicomponente catalisada por NbCl_5	77
Esquema 20: Resumo comparativo entre sínteses da primeira etapa e segunda etapa.....	79
Esquema 21: Reação de redução do grupo nitro	80
Esquema 22: Reação de bifenilação da aminoquinolina	83
Esquema 23: Reação de bifenilação da aminoquinolina	84
Esquema 24: Reação de bifenilação do derivado quinolínico 18.....	85
Esquema 25: Redução do grupo nitro em derivados quinolínicos.	86
Esquema 26: Reação de Vilsmeier-Haack.....	87
Esquema 27: Formação do agente de formilação	87
Esquema 28: Mecanismo de formilação dos derivados tiofenoquinolinicos	88

Esquema 29: Reação de Knoevenagel para inserir grupo acceptor e de ancoragem	89
Esquema 30: Reações de síntese dos derivados quinolínicos com grupo acceptor e de ancoragem.....	91
Esquema 31: Síntese de aminoquinolinas em duas etapas	94
Esquema 32: Síntese One-Pot de aminoquinolinas	94
Esquema 33: Redução do grupo nitro de quinolinas formiladas e com unidade de ácido cianoacético	97
Esquema 34: Síntese one-pot dos derivados quinolínicos.....	98
Esquema 35: RMC para a síntese dos derivados quinolínicos com a utilização de NbCl ₅ como catalisador.....	99
Esquema 36: síntese de antrazolinas.	103
Esquema 37: síntese de antrazolina D- π -A.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais compradores de nióbio brasileiro.	3
Tabela 2: Otimização da quantidade de NbCl ₅ nas RMC.	61
Tabela 3: Otimização do período de tempo da reação da primeira etapa.....	62
Tabela 4: Efeito da temperatura em função do tempo reacional	63
Tabela 5: Efeito do solvente na reação da primeira etapa	64
Tabela 6: Reação com outros ácidos de Lewis.....	65
Tabela 7: Rendimentos utilizando agentes oxidantes adicionais.....	66
Tabela 8: Comparação entre NbCl ₅ com outros catalisadores	68
Tabela 9: Comparação entre os dados descritos na literatura e os produtos obtidos na síntese de derivados bitiofenoquinolina.	78
Tabela 10: Métodos de bifenilação do grupo amino	85
Tabela 11: Comparação de rendimentos reacionais entre os métodos	90
Tabela 12: Síntese dos derivados quinolínicos com grupo acceptor e de ancoragem.....	91
Tabela 13: Avaliação de métodos para obtenção de aminoquinolinas.....	95
Tabela 14: Rendimento reacional dos derivados antrazolínicos	104
Tabela 15: Rendimentos reacionais dos derivados antrazolínicos.	107
Tabela 16: Comprimentos de onda máximos absorção da quinolína em função dos solventes em ordem crescente de constante dielétrica	117
Tabela 17: Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência dos derivados quinolínicos.	121
Tabela 18: Espectro de absorção teórico e experimental	136
Tabela 19: Características eletroquímicas dos derivados quinolínicos.	139
Tabela 20: Valores de gap de energia, teórico, ótico e eletroquímico.....	143
Tabela 21: Temperatura de decomposição dos derivados quinolínicos.	146
Tabela 22: Características eletroquímicas das antrazolinas	148

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 (CI)

ISC - Intersystem crossing - Cruzamento intersistemas (CIS)

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 - Multipleteo

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.....	2
1.1	O NIÓBIO.....	2
1.1.1	Aplicações do nióbio.....	4
1.1.2	Pentacloreto de nióbio.....	5
1.2	QUINOLINAS.....	8
1.3	REAÇÕES MULTICOMPONENTES (RMCS)	17
1.3.1	RMCS de quinolinas.....	18
1.4	ANTRAZOLINAS.....	19
1.5	TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO.....	23
1.5.1	Estado eletrônico de singlete e triplete e Diagrama de Jablonski	25
1.5.2	Deslocamento de Stokes.....	27
1.5.3	Compostos solvatocrômicos: Efeito hipsocrômico, batocrômico, hipercrômico e hipocrômico.....	28
1.5.4	Efeitos dos solventes no espectro de absorção.....	30
1.5.5	Efeito do solvente no espectro de emissão.....	31
1.5.6	Rendimento quântico de fluorescência	32
1.6	DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS	33
1.7	FONTES ALTERNATIVAS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA	35
1.7.1	Células solares.....	36
1.7.2	As DSSCs e seu Funcionamento.....	40
1.7.3	Corantes organometálicos e orgânicos.....	42
1.7.4	Estrutura dos corantes: Sistema doador, ponte π , acceptor.....	46
2	OBJETIVOS	51
3	ATIVIDADES REALIZADAS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	53
3.1	REAÇÕES DE PREPARAÇÃO DE REAGENTES CONTENDO TIOFENO.....	53
3.2	APLICAÇÃO DO NbCl_5 EM RMC PARA A SÍNTESE DE DERIVADOS TIOFENO-QUINOLINA.....	56
3.2.1	Otimização reacional: quantidade de catalisador	61
3.2.2	Otimização reacional: Tempo reacional em temperatura ambiente	62
3.2.3	Otimização reacional: Efeito do solvente.....	64
3.2.4	Otimização reacional: Utilização de outros catalisadores.....	65

3.2.5 Otimização reacional: Uso de agente oxidante adicional na RMC dos derivados quinolínicos.	66
3.2.6 Comparação com outras sínteses da mesma molécula.....	67
3.2.7 Andamento reacional acompanhado por medidas de absorção UV-Vis	68
3.2.8 Aplicação do Pentacloreto de Níbio em RMC para a síntese de derivados 2,2-bitiofeno-quinolina.	76
3.3 REDUÇÃO DO GRUPO NITRO.....	80
3.4 ARILAÇÃO DO GRUPO AMINO	82
3.5 REAÇÃO DE FORMILAÇÃO DE VILSMEIER-HAACK	86
3.6 REAÇÃO DE KNOEVENAGEL PARA ADIÇÃO DE GRUPO ACCEPTOR E DE ANCORAGEM NOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS.....	88
3.7 USO DO NBCL ₅ NAS REAÇÕES DE REDUÇÃO E REAÇÃO ONE-POT NA SÍNTESE DE DERIVADOS AMINOQUINOLÍNICOS.....	93
3.8 REDUÇÃO DO GRUPO NITRO NAS MOLÉCULAS FORMILADAS.	96
3.9 NOVO MÉTODO DE SÍNTESE ONE-POT DE HALOGENO-AMINOQUINOLINAS.....	98
3.10 METODOLOGIA APRIMORADA PARA SÍNTESE DE DERIVADOS TIOFENO-QUINOLÍNICOS DO TIPO D- π -A.	99
3.11 APLICAÇÃO DO PENTACLORETO DE NÍOBIO EM RMCS PARA A SÍNTESE DE NOVAS MOLÉCULAS E INVESTIGAÇÃO DE POTENCIAIS APLICAÇÕES.	101
3.12 APLICAÇÃO DO PENTACLORETO DE NÍOBIO EM RMCS PARA A SÍNTESE DE NOVOS DERIVADOS ANTRAZOLÍNICOS	102
3.13 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS COM UNIDADES TIOFENO SINTETIZADOS.	108
3.13.1 Efeito do solvente – estudo do solvatocromismo dos derivados quinolínicos sintetizados.	112
3.13.2 Caracterização física e química dos derivados quinolínicos das etapas subsequentes a RMC....	120
3.13.3 Caracterização ótica dos derivados antrazolínicos.....	130
3.14 ESTUDOS TEÓRICOS ATRAVÉS DE CÁLCULOS COMPUTACIONAIS DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS.	135
3.15 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA EXPERIMENTAL.....	139

3.15.1 Caracterização térmica dos derivados quinolínicos	144
3.15.2 Caracterização eletroquímica experimental dos derivados antrazolínicos- voltametria.	
147	
3.16 APLICAÇÃO DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS COMO INICIADOR DE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO.	152
4 PARTE EXPERIMENTAL	154
4.1 REAGENTES E PROCESSOS CROMATOGRÁFICOS.....	154
4.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	155
4.3 ESPECTOFOTOMETRIA DE UV-VIS E FLUORESCÊNCIA	155
4.4 TERMOGRAVIMETRIA - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG-DTA) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)	156
4.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	156
4.6 VOLTAMETRIA CICLICA (VC)	157
4.7 PROCEDIMENTO PARA AS REAÇÕES DE BROMAÇÃO DO TIOFENO.....	157
4.8 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE VILSMEIER DO TIOFENO.....	158
4.9 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE GRIGNARD PARA AUMENTO DE UNIDADES DE TIOFENO.....	159
4.10 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS RMCS PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS TIOFENOQUINOLINICOS, UTILIZANDO NbCl ₅ COMO CATALISADOR..	160
4.11 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE KNOVENAGEL PARA INSERÇÃO DO GRUPAMENTO ACIDO CIANOACÉTICO (MÉTODO I).....	161
4.12 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO PARA PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE 6-AMINO-2-TIOFENO-4-FENILQUINOLINAS.	162
4.13 PROCEDIMENTOS PARA AS REAÇÕES DE KNOEVENAGEL PARA INSERÇÃO DO GRUPO CARBOXÍLICO E CIANO (MÉTODO II).....	163
4.14 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO UTILIZANDO COMPLEXO NbCl ₅ /ZN PREPARAÇÃO DE DERIVADOS AMINOQUINOLÍNICOS	164

4.15 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES ONE-POT PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS TIOFENOQUINOLINICOS, UTILIZANDO NbCl ₅ COMO CATALISADOR.	165
4.16 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS RMCS PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS 2,4-DIFENILQUINOLINICOS, UTILIZANDO NbCl ₅ COMO CATALISADOR.	166
4.17 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO PARA PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE 6-AMINO-2,4-DIFENILQUINOLINAS.	167
4.18 PROCEDIMENTO PARA SÍNTESE DIRETA DAS AMINOQUINOLINAS (REAÇÃO ONE-POT)	168
4.19 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS RMCS PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS ANTRAZOLINICOS UTILIZANDO NbCl ₅ COMO CATALISADOR.....	169
4.20 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE BIFENILAÇÃO DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS (MÉTODO I)	170
4.21 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE BIFENILAÇÃO DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS (MÉTODO II).	171
4.22 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE BIFENILAÇÃO DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS (MÉTODO III).....	172
4.23 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE ALQUIILAÇÃO DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS.	173
5 ATIVIDADES FUTURAS	175
6 CONCLUSÕES	177
7 REFERÊNCIAS	180

1. INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 O NIÓBIO

Descoberto pelo britânico Charles Hatchett no século XIX, quando este examinava uma amostra de rocha (columbita) enviada dos Estados Unidos para o Museu Britânico (HATCHETT, 1802), o nióbio (Nb) é um metal de transição do grupo 5, o mesmo grupo do vanádio, tântalo e dúbnio. Primeiramente recebeu o nome de Colúmbio e após anos de discussões a respeito de sua nomenclatura, a IUPAC oficializou o nome nióbio em 1949 (GREENWOOD, 2003). Algumas informações deste metal que apresenta baixa concentração no planeta são: ponto de fusão de 2468°C e ebulição 4744°C, dureza 6 (Mohs), moderadamente mole e dúctil, cor prateada característica dos metais de transição, densidade 8,57g/cm³, número atômico 41 e massa 92,90638 u, configuração eletrônica [Kr] 4d⁴5s¹, apresentando estados de oxidação de -I à +V (DNPM, 2015; LEE, 1999). É reativo com haletos (formação de NbX₅), oxigênio (formação de Nb₂O₅), nitrogênio (formação de nitretos intersticiais), carbono (formação de carbetos intersticiais) e hidrogênio (formação de hidretos não estequiométricos), entre outros (LEE, 1999).

Este metal raro está junto com o lítio no posto de 20º elemento em ordem decrescente de abundância com proporção de 20 ppm. As principais fontes de nióbio são a columbita-tantalita (Fe,Mn)(Nb,Ta₂)O₆ e o pirocloro (Na₃,Ca)₂(Nb,Ti)(O,F)₇, com teor máximo de 76% e 71% de Nb₂O₅, respectivamente, onde nas rochas é encontrado muitas vezes associado ao tântalo pela alta afinidade geoquímica que apresenta com este (DNPM, 2015).

Dados sobre a oferta mundial de nióbio no ano de 2014 mostram que o Brasil tem as maiores reservas mundiais deste (98,2%), e é seguido por Canadá (nas províncias de Québec e

Introdução

Ontário), Austrália (província da Austrália Ocidental), Egito, República Democrática do Congo, Groenlândia (território pertencente à Dinamarca), Rússia (Sibéria, República da Yakútia), Finlândia, Gabão, Tanzânia, dentre outros. O país também tem mais de 90% da produção mundial da substância, onde as reservas lavráveis estão nos estados de Minas Gerais (Araxá – 411,5 Mt de minério pirocloro), Amazonas (Presidente Figueiredo 159,7 Mt – columbita-tantalita), Goiás (Catalão 106,8 Mt de pirocloro) e Rondônia (42,1 Mt). Destas rochas os teores de nióbio variam em média de 0,23% a 2,30% de Nb₂O₅ contido (DNPM, 2015).

Logicamente, com estes dados o Brasil não importa produtos derivados do nióbio e sua exportação foi aproximadamente 71.263 t de liga Fe-Nb, com 47.034 t de nióbio contido, por volta de 90% da produção do país, o que gerou uma receita de US\$ 1,7 bilhão.

Os principais países importadores da liga ferro-nióbio e óxido de nióbio podem ser vistos na Tabela 1 (DNPM, 2015).

Tabela 1: Principais compradores de nióbio brasileiro.

	Liga ferro-nióbio	Óxido de nióbio
Holanda	29 %	----
China	22 %	19%
Cingapura	16 %	----
Estados Unidos	14 %	----
Japão	11%	----
NAFTA	----	81%
Outros	8%	---

No Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior (Alice Web), que divulga as estatísticas brasileiras de exportações e importações, mostra que nos últimos dois

anos o Ferro-Nióbio é o segundo produto mais exportado pelo Brasil, ficando atrás somente da soja (BRASIL, 2017).

Normalmente as adições de nióbio em ligas são na faixa de 0,04% do total de uma peça, um valor muito baixo, mas que confere ao material uma maior resistência, mesmo quando comparado ao vanádio e o tântalo que também são usados em ligas (JUNIOR, 2009). O nióbio não é somente aplicado em ligas, mas também é utilizado em áreas que serão destacadas nos próximos tópicos.

1.1.1 Aplicações do nióbio

O nióbio devido a suas propriedades como metal é aplicado em vários setores industriais desde aços microligados, com aplicações na construção civil, na indústria mecânica, aeroespacial, naval, automobilística, dentre outras. (JUNIOR, 2009; LEE, 1999). Para garantir resistência a altas temperaturas e a corrosão o nióbio é utilizado na indústria automobilística e aeroespacial. Além disso, o óxido de nióbio de alta pureza apresenta aplicação na produção de cerâmicas finas como lentes óticas, capacitores cerâmicos e condensadores (JUNIOR, 2009).

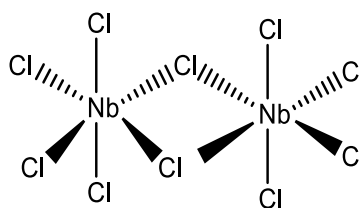
A CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) investiu no uso do nióbio em ligas com aço nas caçambas dos caminhões que carregam minério, com isso tiveram maior leveza no peso total (perda de 25% do peso), o que possibilita um transporte de maior quantidade de minério por trecho e reduz o consumo de combustível nas viagens de volta quando os caminhões estão descarregados. Além do mais ganharam na manutenção das

peças por consequência da resistência das ligas contendo nióbio. Os gastos iniciais no investimento foram recuperados em apenas dois meses (JUNIOR, 2014).

Pesquisadores da UTFPR (Universidade Técnica Federal do Paraná) recentemente patentearam junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) um processo que trata da utilização de banhos de fosfatização, que é um processo metalúrgico que protege a superfície de metais, com a inserção de nióbio, para que os metais sejam capazes de receber camadas de tinta. O objetivo é diminuir o impacto ambiental e o custo deste processo substituindo os tradicionais banhos de fosfato de zinco contendo níquel, que apesar de serem usados há mais de 150 anos são considerados tóxicos e poluentes ao meio ambiente (DNPM, 2015)

1.1.2 Pentacloreto de nióbio

O pentacloreto de nióbio se apresenta sólido a temperatura ambiente, tem coloração amarelo-limão e é facilmente hidrolisado em contato com o ar, o que gera HCl e NbOCl_3 ou ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Quando o metal Nb é aquecido em temperaturas por volta de 300-350°C na presença de gás cloro produz-se o NbCl_5 que apresenta boa solubilidade em solventes orgânicos polares. No estado sólido este composto está estruturado em unidades diméricas, onde forma-se um octaedro distorcido como mostra a Figura 1 (FAIRBROTHER, 1967; ANDRADE, 2004).

Figura 1: Estrutura dimérica de NbCl_5 

Por ser um composto fortemente eletrofílico, o NbCl_5 é utilizado na síntese orgânica como ácido de Lewis, podendo mediar diversos tipos de reações.

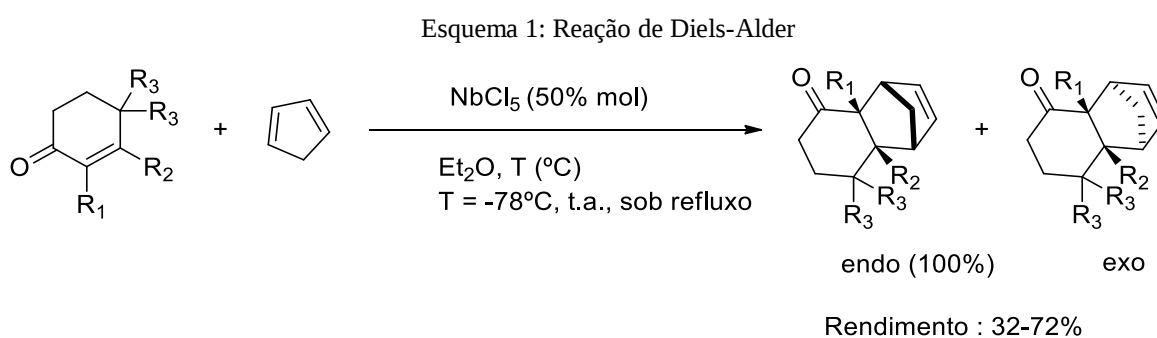
O primeiro uso do NbCl_5 em reações orgânicas é datado de 1937 em uma alquilação de Friedel-Craft de um trabalho publicado por Grosse e Ipatieff (GROSSE, IPATIEFF, 1937). A partir daí até os dias atuais muitos grupos de pesquisa mostraram a versatilidade deste composto na síntese orgânica, onde dentre as sínteses estão: compostos β -Mercapto, 3,4-Di-hidropirimidinonas (reação de Biginelli), β -ceto ésteres, acilação de Friedel-Crafts, acetilação de álcoois e fenóis, reações do tipo Mannich, condensação de Knoevenagel, reações aldol e aza-aldólicas, reação de Sakurai, reações de acoplamento cruzado, reações de acoplamento de compostos carbonílicos, reações de redução, cicloadições e ciclizações, multicomponente, one-pot, reações de polimerização, transesterificações/esterificações de microalgas para produção de biodiesel, condensação de compostos 1,3-dicarbonilas com aminas, reações Diels-Alder, entre outras (LACERDA JR et al., 2012; ARPINI et al., 2015).

Além disso, nos últimos anos, o NbCl_5 foi muito utilizado pelo nosso grupo de pesquisa e provou ser um catalisador eficiente e versátil em metodologias sintéticas em várias reações para síntese de compostos importantes: isoquinuclidinas, xantenedionas, 4H-piranos, fluoresceínas, Floroglucionois, [4,3-b] cromenos, quinolinas, xantenos e tetraaril-1,4-dihidropirrol-[3,2-b]-pirois.

A cicloadição de Diels-Alder é considerada uma das ferramentas de amplo uso dentro da síntese orgânica e foi criada pelos laureados com o Nobel da química Otto Paul Hermann

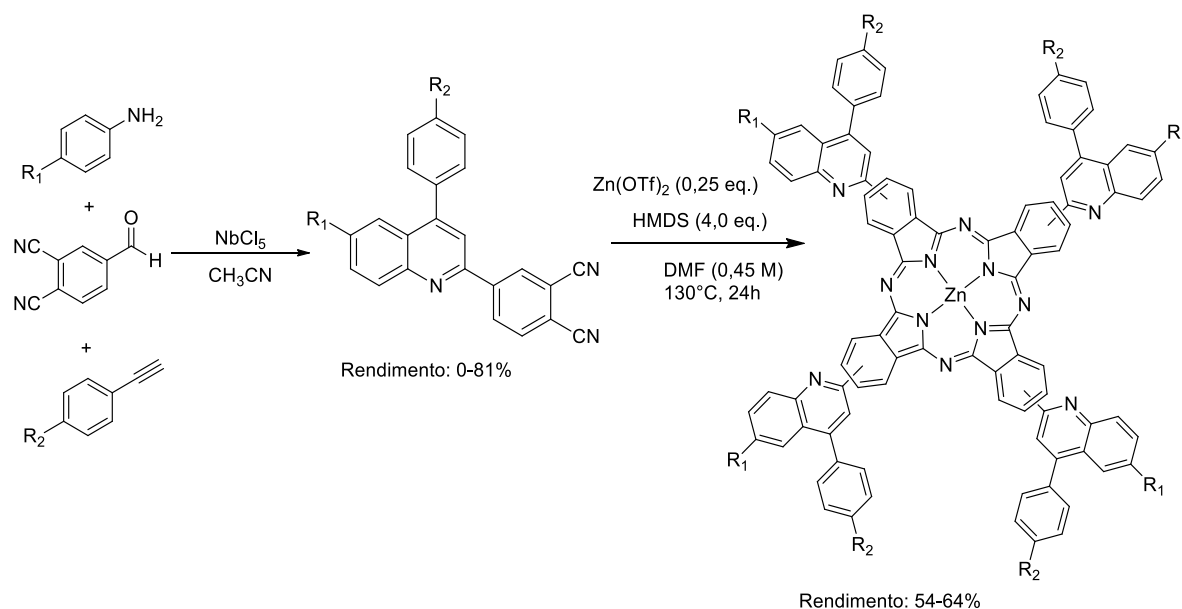
Introdução

Diels e Kurt Alder. Esta é uma das reações em que o NbCl_5 pode atuar eficientemente. Isto foi comprovado por Silva-Filho e colaboradores em 2005, esta reação apresentou bons rendimentos quando reagiu-se cicloenonas e o ciclopentadieno utilizando o NbCl_5 em temperatura ambiente, sob refluxo e a -78°C . Os produtos apresentaram alta estereoseletividade quando realizada em baixa temperatura (Esquema 1) (SILVA-FILHO et al., 2005; ANDRADE, 2006).



Recentemente, em 2018, Bartolomeu e colaboradores demonstraram a eficiência do NbCl_5 para promover uma reação multicomponente (RMC) para a síntese de uma biblioteca de díades de ftalonitrilo-quinolinas, que são muito úteis e podem atuar como novos *building blocks* funcionalizados para a síntese de uma classe muito importante de compostos, as ftalocianinas (Esquema 2).

Esquema 2: Síntese ftalocianina-quinolina de zinco



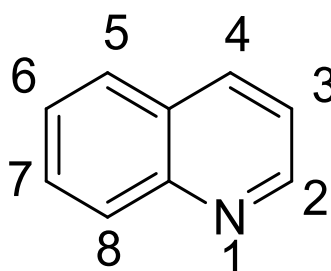
A diversidade de publicações envolvendo o nióbio não só na síntese orgânica, mas em outras aplicações, mostra a importância deste composto dentro da química.

1.2 QUINOLINAS

A quinolina é um aza-heterocíclico fortemente aceptor de elétrons com alta estabilidade térmica e oxidativa, além de propriedades optoeletrônicas interessantes. Em sua estrutura básica a quinolina (1-aza-naftaleno ou benzo[*b*]piridina) é um heterocíclico aromático que apresenta um anel benzênico fundido nas posições 2 e 3 de um anel piridínico (Figura 2). Deste modo suas propriedades são combinadas entre piridina e naftaleno, sendo um composto líquido a temperatura ambiente, que apresenta forte odor e não apresenta

coloração. É miscível com a maioria dos solventes orgânicos, o que confere uma vantagem a esta estrutura e em alguns casos por causa de seu alto ponto de ebulição (237°C) é utilizada como solvente para experimentos onde se aplicam elevadas temperaturas (ACHESON, 1977). Derivados destes compostos podem ser encontrados na natureza em plantas da família Rutaceae (MICHAEL, 2008), entre os exemplos podemos citar a 1-[(3,4-dimetoxifenil)metil]-6,7-dimetoxi-isoquinolina, conhecida por papaverina, obtido através de extratos da papoula (*Papaver somniferum L.*) e atua no tratamento da disfunção erétil e como vasodilatador (HAN et al., 2010). A quinolina que tem sua estrutura mostrada na Figura 2 foi extraída pela primeira vez partir de alcatrão de carvão em 1834 por Runge (PANDEYA, TYAGI, 2011).

Figura 2: Estrutura básica das quinolinas

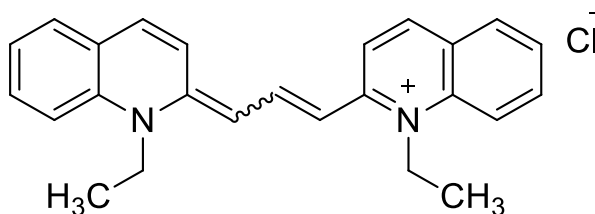


O interesse inicial da comunidade científica na síntese destes compostos se deve ao fato de que uma variedade de produtos naturais e drogas conterem esse núcleo heterocíclico em sua estrutura (MICHAEL, 2008). Deste modo existem diversos estudos em aplicações medicinais como agente antimicrobiano (MOHAMMED, SUBRAHMANYAM, 2009), antituberculose (UPADHAYAYA et al., 2009), anti-inflamatório (PELLERANO et al., 1990) antileishmaniose (FOURNET et al., 1993), antimalárico (VLAHOV, PARUSHEV, VLAHOV, 1990) anticancerígenos (KOCIUBINSKA et al., 2002; JOSEPH

et al., 2002), anticonvulsante e anti-hipertensivo (MURUGANANTHAM et al., 2004), citotóxico (LAMAZZI et al., 2000) inibidores da enzima integrase do vírus HIV-1 (LUO et al., 2009), etc. Recentemente alguns derivados quinolínicos foram aplicados eficientemente como fungicida no controle da praga do arroz (LIU et al., 2017) e mais recentemente com os conhecidos problemas enfrentados no país, uma destas importantes aplicações foi na atuação na atividade anti-Zika vírus (BARBOSA-LIMA et al., 2017; BARBOSA-LIMA et al., 2017)

Derivados quinolínicos também têm sido utilizados na química de polímeros, na eletrônica e optoeletrônica orgânica. E devido as suas excelentes propriedades mecânicas os derivados quinolínicos geram materiais altamente eficiente no transporte de elétrons (DUMOUNCHEL et al., 2003; Arisawa et al., 2001; CHO et al., 2000). Além disso, no início do século XIX, foram utilizados nas primeiras chapas fotográficas corantes de quinolína como o cloreto de pinacianol (Figura 3) (CRIFAR, DOERR, LUBELL, 2015).

Figura 3:Estrutura Cloreto de Pinacianol.



Pode-se também destacar outras aplicações dos derivados quinolínicos:

- Aminoquinolinas atuam como fluoróforos (BRIDHKOTI, 2011), com potencial atuação como semicondutores orgânicos (NEDELTCHEV, HAN, BHOWMIK, 2010).
- Alguns derivados de quinolinas substituídas têm sido utilizados como ligantes para preparação de complexos de OLEDs fosforescentes (KIM, SHIN, LEE, 2005).

- Estudos vêm sendo feitos para preparação de compostos quinolínicos objetivando seu uso em sondas fluorescentes para estudo de diagnósticos por bioimagem (SHENG et al., 2008; JUNG et al., 2009; LARAS et al., 2012).
- As difenilamino-quinolinas têm mostrado ser um material orgânico luminescente promissor quanto à emissão na faixa do azul (Raut, Dhoble, PARK, 2013)
- Outros derivados apresentam-se como potenciais candidatos para uso em dispositivos optoeletrônicos, fibras ópticas, fotônica e diodos emissores de luz (HE et al., 2000, Kóscien et al., 2003; Kóscien et al., 2004; GONDEK et al., 2004)

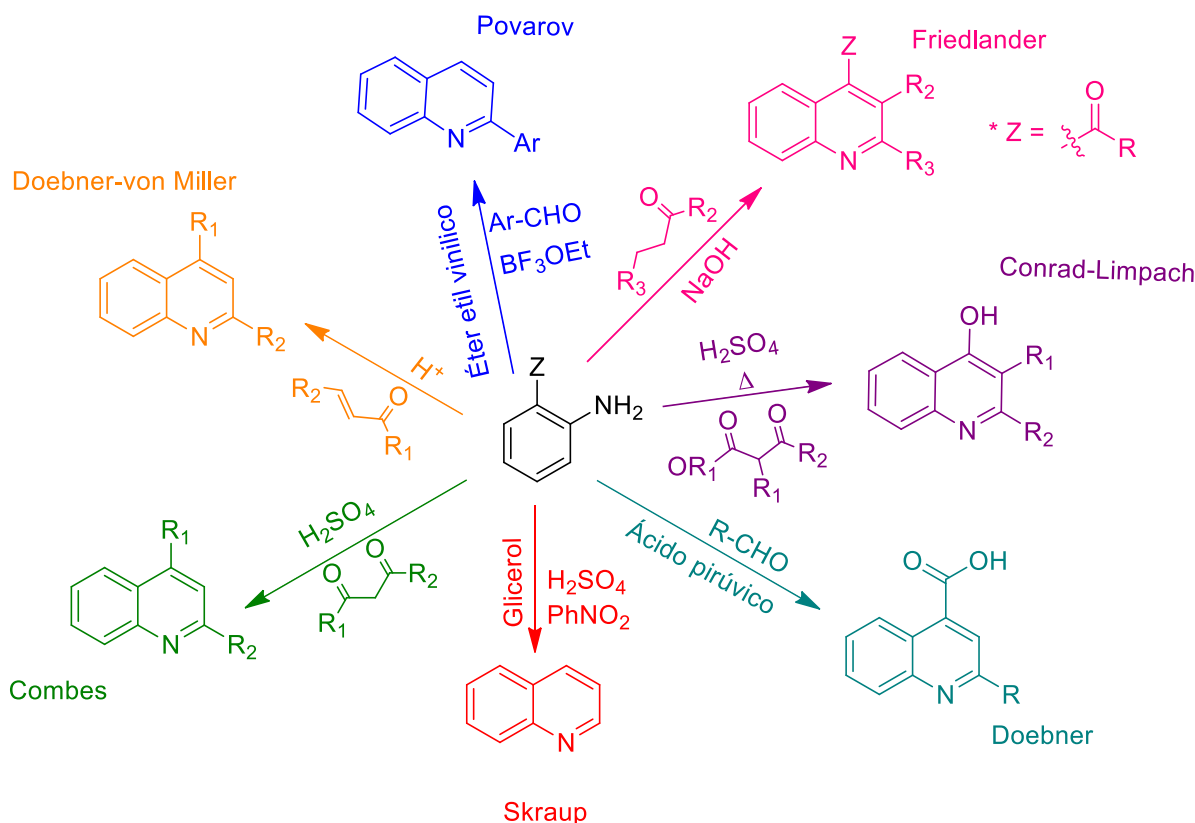
Recentemente, derivados quinolínicos do tipo D-A (Doador-Aceptor), atuantes como aceptores, foram utilizadas em DSSCs e atingiram eficiência de conversão (PCE) na faixa de 0,25-3,28% (SZAFRANIEC-GOROL et al., 2015; CHOI et al., 2010; GANESAN et al., 2014). Estruturas muito próximas as sintetizadas neste trabalho chegaram a 2,51% (MAO et al., 2016).

Além destas aplicações, se destacam comercialmente: Compostos que derivam da 2- e 4-metilquinolina usados em corantes de cianina (camada de gravação de CD-R e DVD-R) (PANDEYA, TYAGI 2011); O montelucaste de sódio possui o núcleo quinolinico como parte da estrutura e é um anti-inflamatório indicado para o tratamento simultâneo da asma crônica e rinite alérgica (PINHEIRO, BISPO, SOUZA, 2010; KNORR et al., 2001); O clioquinol é utilizado em infecções fúngicas de pele (PINHEIRO, BISPO, SOUZA, 2010; MAO et al., 2008); O brequinar sódico que é agente imunossupressor no controle da rejeição de órgãos transplantados (PINHEIRO, BISPO, SOUZA, 2010; XU et al., 1998)

Com este amplo potencial de aplicabilidade, diversos grupos de pesquisa têm empenhado esforços no desenvolvimento de métodos sintéticos para obtenção eficiente e de baixo custo dos derivados quinolínicos, buscando uma purificação mais fácil e uma melhor reprodutibilidade (LIN et al, 2011).

São descritas várias metodologias sintéticas para se chegar a derivados quinolínicos, mas em geral os métodos clássicos envolvem processos de ciclização, onde parte-se de anéis benzênicos substituídos para a realização da síntese (PINHEIRO, BISPO, SOUZA, 2010). Com isso algumas metodologias são destaque e atuam como referências para as presentes e futuras modificações na síntese de derivados quinolínicos, destacam-se a reação de Skraup, conhecida por ser o primeiro método e o mais importante, e as reações de Doebner-von Miller, Conrad-Limpach, Povarov e Combes (GILCHRIST, 1997; KURTI, CZAKO, 2005; LI, 2006; LI, 2006) (Esquema 3). Grande parte desses métodos sintéticos requerem uso de reagentes instáveis e apresentam uma baixa eficiência das reações, além de utilizarem altas temperaturas em elevados tempos reacionais. Alguns ainda usam catalisadores com preços elevados e que apresentam um rendimento relativamente baixo (LEARDINI et al., 1992; SAQRMA, PRAJAPATI, 2008; ANVAR et al. 2002; LEKHOK, PRAJAPATI, BORUAH, 2008; KULKARNI, TÖRÖK, 2010; NEDELTCHEC, HAN, BHOWMIK, 2010, YAO et al., 2012; DAS et al., 2011; ZHANG et al., 2013). Em 1882, surgiu a síntese através da reação de Friedländer, a mais utilizada até hoje e que tem a vantagem de poder ser realizada na ausência de catalisador, apesar de ser necessário um alto tempo reacional e aquecimento a altas temperaturas (GLALDIALI et al., 2001) (Esquema 3). 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 deste grupo na posição desejada frequentemente requer condições especiais.

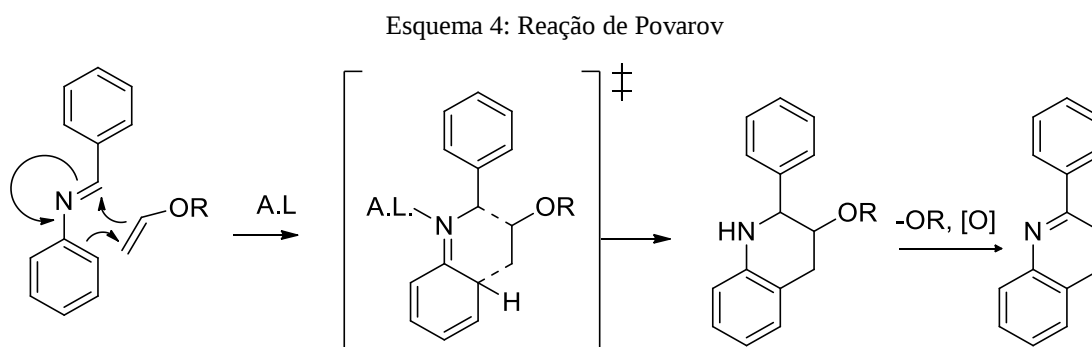
Esquema 3: Métodos tradicionais de síntese de derivados quinolínicos



Para a síntese de derivados quinolínicos diversos tipos de catalisadores podem ser utilizados (ARCADI et al., 2003; MCNAUGHTON, MILLER, 2003; YADAV, REDDY, PREMLATHA, 2004; YADAV et al., 2004; MOGILAIH, REDDY, 2003; BOSE, KUMAR, 2006; WU, XIA, GAO, 2006; WALSER, FLYLL, FRYER, 1975; DE, GIBBS, 2005; ARUMUGAM et al., 2005; WU, ZHANG, DIAO, 2005; VARALA, ENUGALA, ADAPA, 2006), sendo sem sombra de dúvidas de extrema importância o uso destes na síntese orgânica, pois em alguns casos as reações nem ocorrem sem os mesmos e assim passam a ser chamados de promotores, dentre eles podemos citar: 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), $\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, além dos triflatos $\text{Bi}(\text{OTf})_3$, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Y}(\text{OTf})_3$ (ZHANG et al., 2013; KOBAYASHI et al., 2002) e o Iodo

(ZOLFIGOL et al., 2007). Tem sido mostrado também a muito tempo que os catalisadores ácidos são superiores aos básicos para alguns tipos de reações para síntese de derivados quinolínicos (FEHNEL, 1966) assim 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 (BARBERA et al., 2010; ZOLFIGOL et al., 2007; GENOVESE et al., 2011), líquidos iônicos (PALIMKAR et al., 2003 e outros (ATECHIAN et al., 2007; DAS et al., 2004).

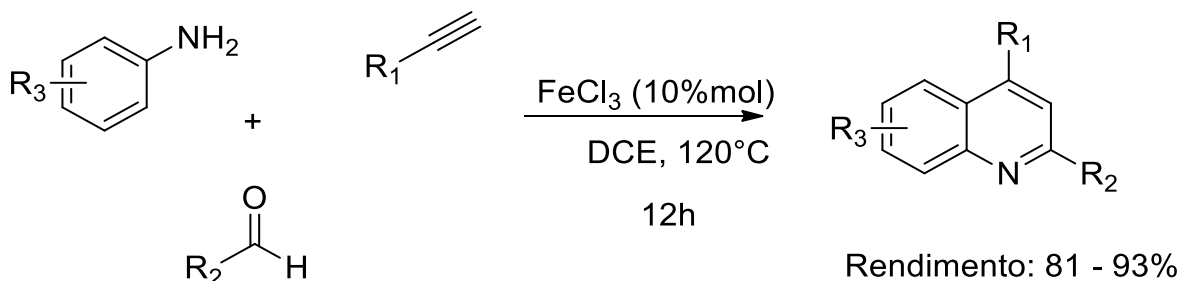
Povarov conhecendo o poder catalítico dos ácidos de Lewis desenvolveu um método para sintetizar derivados quinolínicos que consistia em utilizar iminas (Base de Schiff) como substratos para reações do tipo aza-Diels-Alder (Esquema 4) (KOUZNETSOV, 2009). Este método reacional deu início a uma síntese multicomponente, ao perceber que a imina que é sintetizada através da reação de um aldeído e de anilina, poderia ser formada no próprio meio reacional que continha um catalisador e um agente oxidante.



Em contraste com esses métodos clássicos, foi descrito na literatura um método para a obtenção de derivados quinolínicos polissubstituídos (ZHANG, LI, WANG, 2011), que

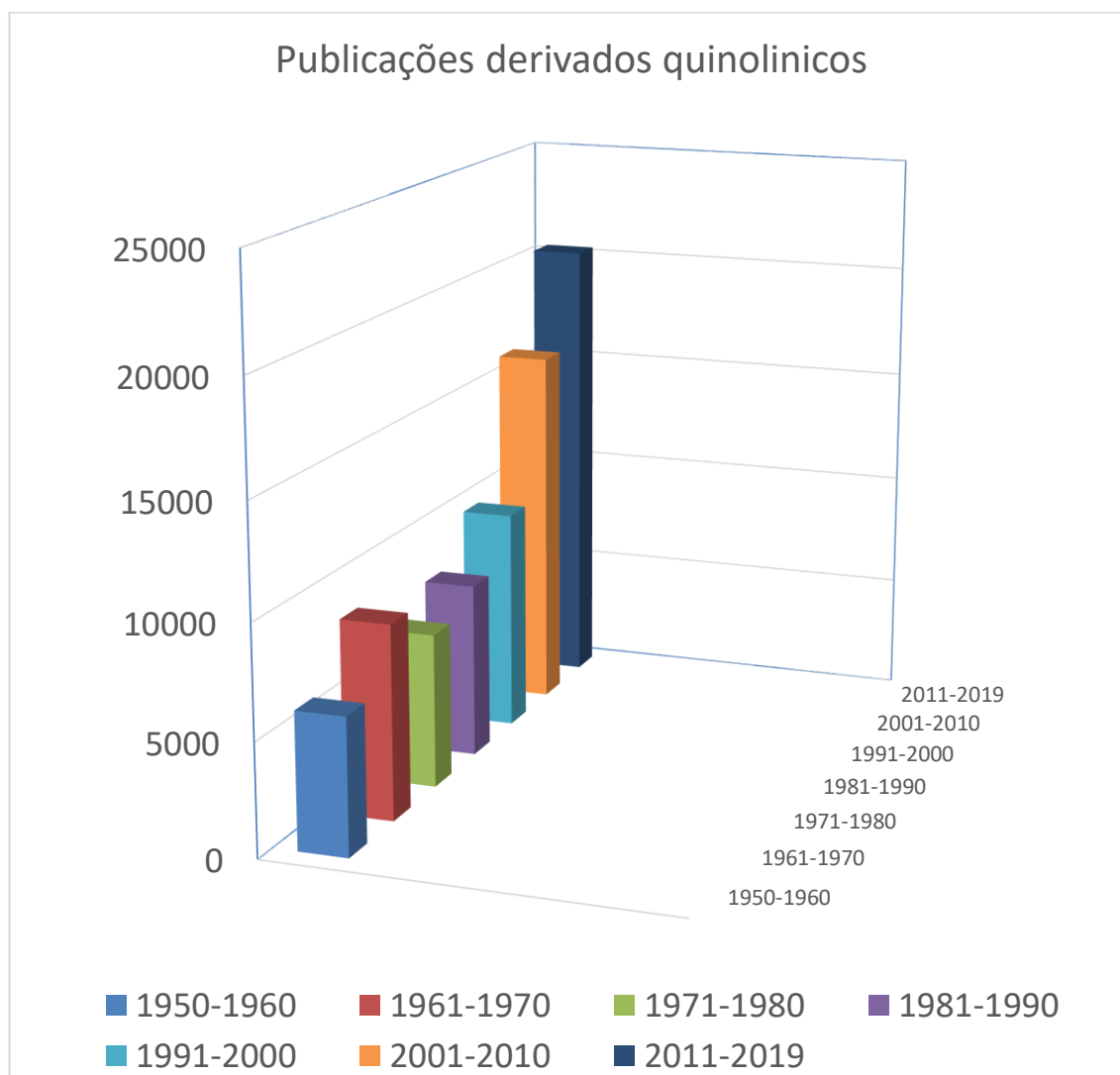
envolve uma reação multicomponente entre aldeídos (aromáticos ou alquílicos), derivados de anilina e fenilacetileno na presença de FeCl_3 como catalisador (Esquema 5).

Esquema 5: RMC de quinolinas com FeCl_3



Assim, é notória a evolução de pesquisas envolvendo derivados quinolínicos e uma rápida pesquisa em qualquer conjunto de base de dados, como o Scifinder, é possível observar o aumento das publicações relacionados a esta classe de compostos a cada ano como observado na Figura 4. É possível verificar que na metade de 2019 já temos cerca de 21% mais publicações que a década passada (2001-2010). Apesar de ser uma tendência dentro das publicações científicas que vem tendo um aumento exponencial no número de publicações, pelo aumento dos números de grupos de pesquisa espalhados pelo mundo, este gráfico ilustra a grande importância desta classe de compostos, e a necessidade de se estudá-los. O aumento visto aqui é expressivo quando comparado a outros importantes heterocíclicos orgânicos como rodamina e cumarina.

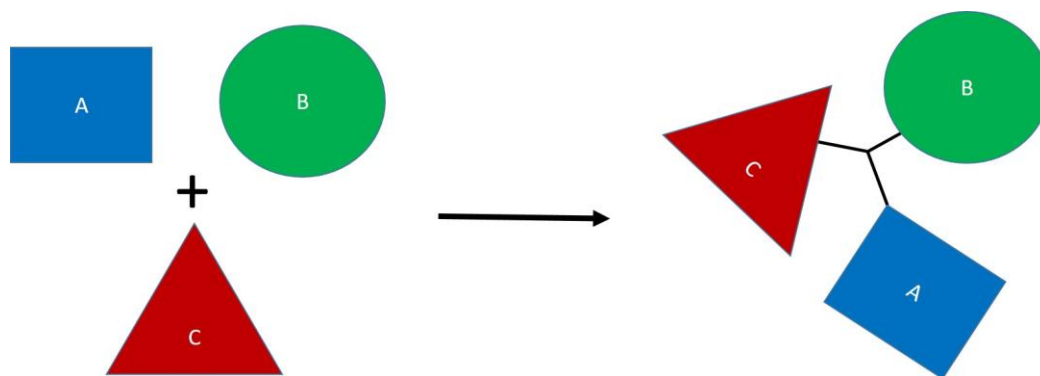
Figura 4: Aumento na quantidade de publicações envolvendo derivados quinolínicos, dados obtidos através de pesquisa da palavra Quinoline no Scifinder



1.3 REAÇÕES MULTICOMPONENTES (RMCS)

As Reações Multicomponentes datam do século XIX e consistem em um processo de adição de três ou mais reagentes em um mesmo frasco reacional. Elas despertam grande interesse na síntese de compostos heterocíclicos contendo características estruturais de todos os reagentes adicionados. As RMCs tem várias vantagens como, por exemplo, o uso de um menor número de processos de tratamento e purificação, isto porque não é necessário isolar um intermediário. Com esta metodologia é possível a formação de produtos com alta complexidade a partir de materiais de partida muitas vezes simples que podem ser obtidos comercialmente (Figura 5). Alguns procedimentos não necessitam mudança de condições reacionais e são ecologicamente corretas, características que fazem das RMC uma importante ferramenta na síntese orgânica (ZHU, BIENAYME, 2006).

Figura 5: Representação esquemática de uma RMC

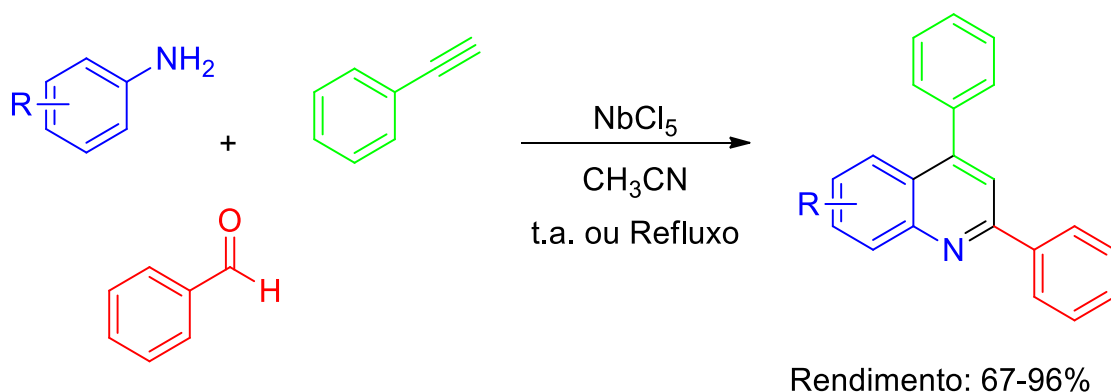


As RMCs normalmente apresentam alto rendimento global dos produtos formados (OKANDEJI, SELLO, 2009).

1.3.1 RMCs de quinolinas

Em 2017, Naidoo e Jeena publicaram uma revisão sobre os compostos quinolinicos, mostrando a síntese e aplicações dos mesmos. As RMCs envolvendo aldeídos, anilinas e alcinos são conhecidas como reações de acoplamento A^3 (Naidoo e Jeena, 2017). Em 2014, nosso grupo de pesquisa demonstrou que o $NbCl_5$ promove este acoplamento A^3 entre derivados da anilina, benzaldeído e fenilacetileno levando a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolina com bons rendimentos e bons tempos reacionais, com destaque para a utilização da *p*-nitroanilina, que rendeu a síntese de vários outros compostos importantes que foram sintetizados por nós (Esquema 6) (DOS SANTOS, et al 2017; ANDRADE, DOS SANTOS, SILVA-FILHO, 2014). Estes trabalhos foram a base para a proposta do trabalho apresentado nesta Tese de Doutorado que trata da síntese de derivados quinolinicos com grupos específicos que permitiram a modificação estrutural para obtenção de um composto do tipo Doador- π -Aceptor.

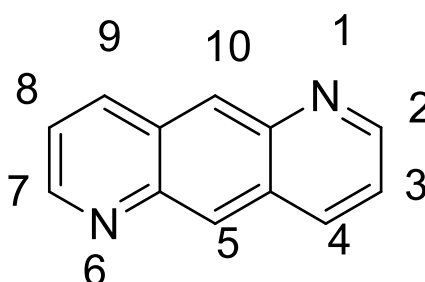
Esquema 6: RMC para a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolinas na presença de $NbCl_5$.



1.4 ANTRAZOLINAS

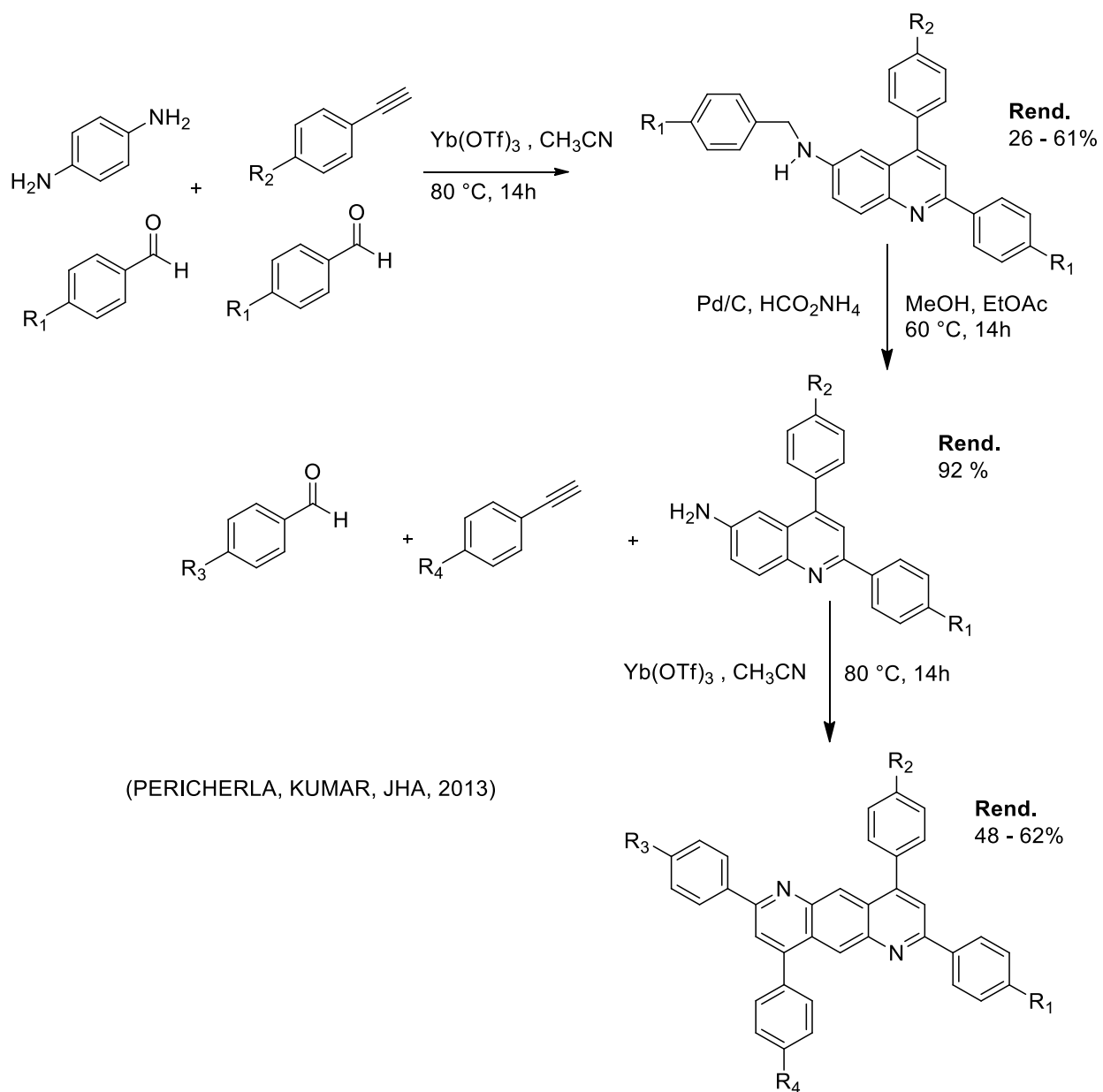
Dentro da classe dos diazacenos, a antrazolina é um derivado que apresenta em sua estrutura três anéis fundidos, sendo um anel benzênico central e nas extremidades 2 anéis piridínicos (Figura 6) (AGRAWAL, JENEKHE, 1996)

Figura 6: Antrazolina

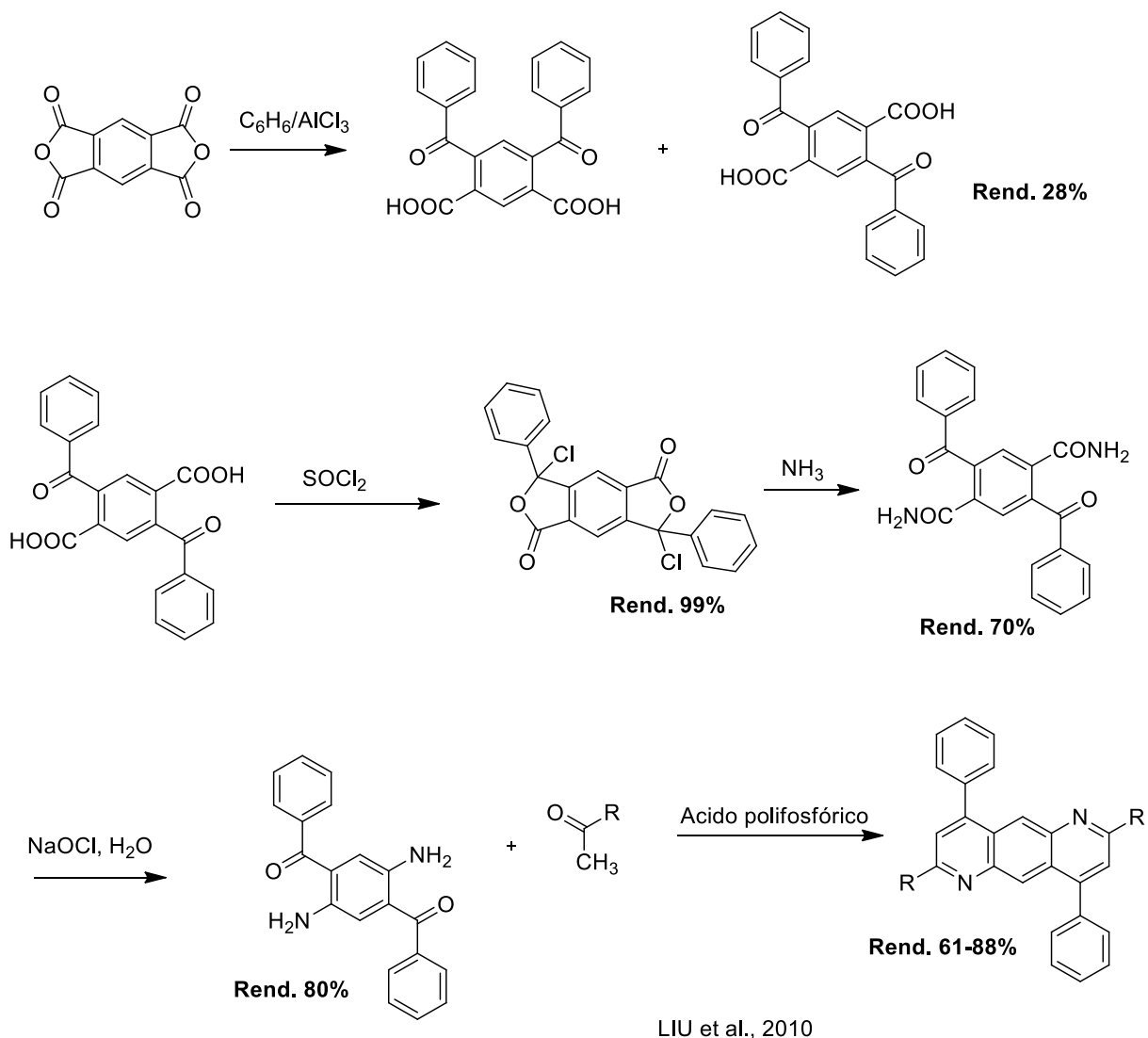


As difenilantrazolinas são termicamente robustas com altas temperaturas de decomposição ($>380^{\circ}\text{C}$) e altos pontos de fusão que superam 300°C , (LIU et al., 2009) importantes característica para muitas aplicações. Difenilantrazolinas também demonstraram ter propriedades para atuar como semicondutores do tipo n (TONZOLA et al., 2003; AHMED et al., 2008; LIU et al., 2010; SHIRI et al., 2012). Os derivados de difenilantrazolinas têm potencial aplicação como semicondutores orgânicos. O problema é que estes compostos heterocíclicos são geralmente sintetizados a partir de materiais de partida complexos que necessitam várias etapas para para sua preparação e em alguns casos somente compostos simétricos podem ser sintetizados. (Esquema 7 e Esquema 8)

Esquema 7: Exemplos de síntese de derivados antrazolínicos: via Povarov.



Esquema 8: Exemplos de síntese de derivados antrazolínicos: Condensação de Friedlander.



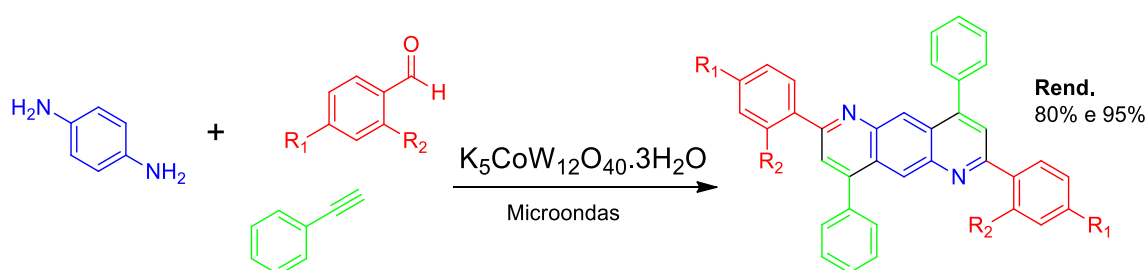
Assim, diferente destes métodos de várias etapas, as RMCs oferecem um mais fácil acesso para estes materiais, utilizando reagentes de partida simples e disponíveis comercialmente através de uma nova RMC (Esquema 9) (TONZOLA et al., 2003; AHMED et al., 2008; LIU et al., 2010; SHIRI et al., 2012)

Com este método baseado em um trabalho publicado em 2013, pode-se sintetizar antrazolinas simétricas e assimétricas dependendo do substituinte da primeira ou da terceira etapa (PERICHERLA, KUMAR, JHA, 2013). Outra importante característica destes

compostos é que quando irradiados, estes compostos emitem luz nos comprimentos de onda do azul, verde ou amarelo dependendo das condições e substituintes inseridos no núcleo (Tonzola et al., 2003; AHMED et al., 2008; LIU et al., 2010; SHIRI et al., 2012, PERICHERLA, KUMAR, JHA, 2013). Alguns derivados de antrazolinas apresentam dificuldade na caracterização, pois tem baixa solubilidade nos diversos solventes, o que torna difícil a caracterização através de espectroscopia de RMN C^{13} (TONZOLA et al., 2003; AHMED et al., 2008; LIU et al., 2010; SHIRI et al., 2012).

Em 2012, Salma Anvar e colaboradores relataram a primeira síntese multicomponente de antrazolinas. Neste procedimento a reação foi conduzida sob condições isentas de solvente, entre aminas aromáticas, derivados de benzaldeído e fenilacetileno, reagentes de baixo custo e comercialmente disponíveis (ANVAR et al., 2012). O problema desta síntese é que só é possível obter derivados simétricos, porém foram obtidos excelentes rendimentos (80% e 95%).

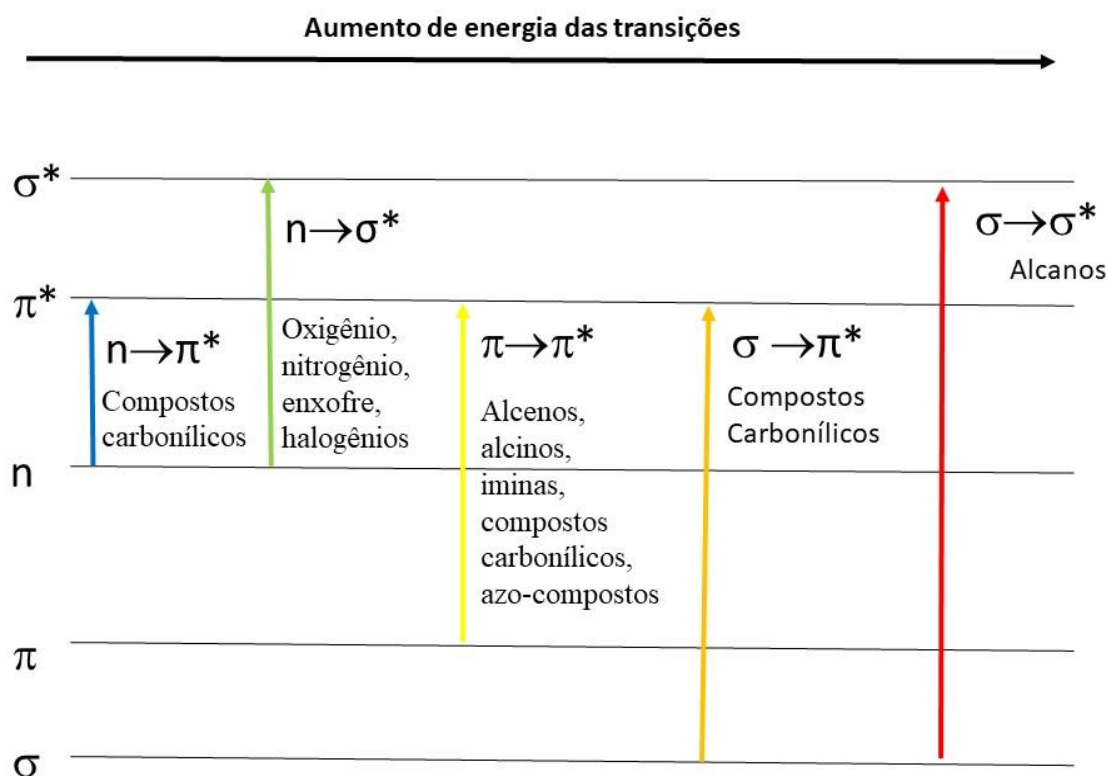
Esquema 9: Reação multicomponente (Povarov) de derivados do antrazolinas Simétricos.



1.5 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO

A representação gráfica dos valores de comprimento de onda versus absorbância é um espectro de absorção. Ele mostra a quantificação de radiação contínua que passa ou é absorvida por uma matéria ao longo de uma faixa de comprimento de onda eletromagnética. A interação da luz com a matéria depende da estrutura química dos compostos, essa interação quando é feita pela radiação ultravioleta e visível pode causar uma transição do estado fundamental para o excitado da molécula, ou seja a energia absorvida (fótons de luz - $h\nu$) provoca uma promoção eletrônica de um orbital de mais baixa energia para outro de mais alta (HOMO-LUMO). Nas transições eletrônicas orgânicas as transições têm origem principalmente da sobreposição dos orbitais atômicos s e p e são subdivididas em orbitais ligantes (σ e π), antiligantes (σ^* e π^*) e os orbitais não-ligantes (n) (TURRO, 1991). As possíveis transições são mostradas na Figura 7, junto a alguns exemplos, onde estas transições promovem o elétron de diferentes níveis do HOMO a diferentes níveis do LUMO. (PAVIA, LAMPAMN, KRIZ, 2001). Com exceção dos alcanos os outros compostos apresentam mais de um tipo de transição possível.

Figura 7: Transições eletrônicas possíveis em compostos orgânicos



Para sabermos o quanto de luz (energia) uma espécie absorve em função da concentração (c), da absorvidade molar (ϵ) e do caminho óptico (l) utilizamos a lei de Lambert-Beer mostrada na equação 1 (SKOOG et al., 2006).

Equação 1: Lei de Lambert-Beer

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

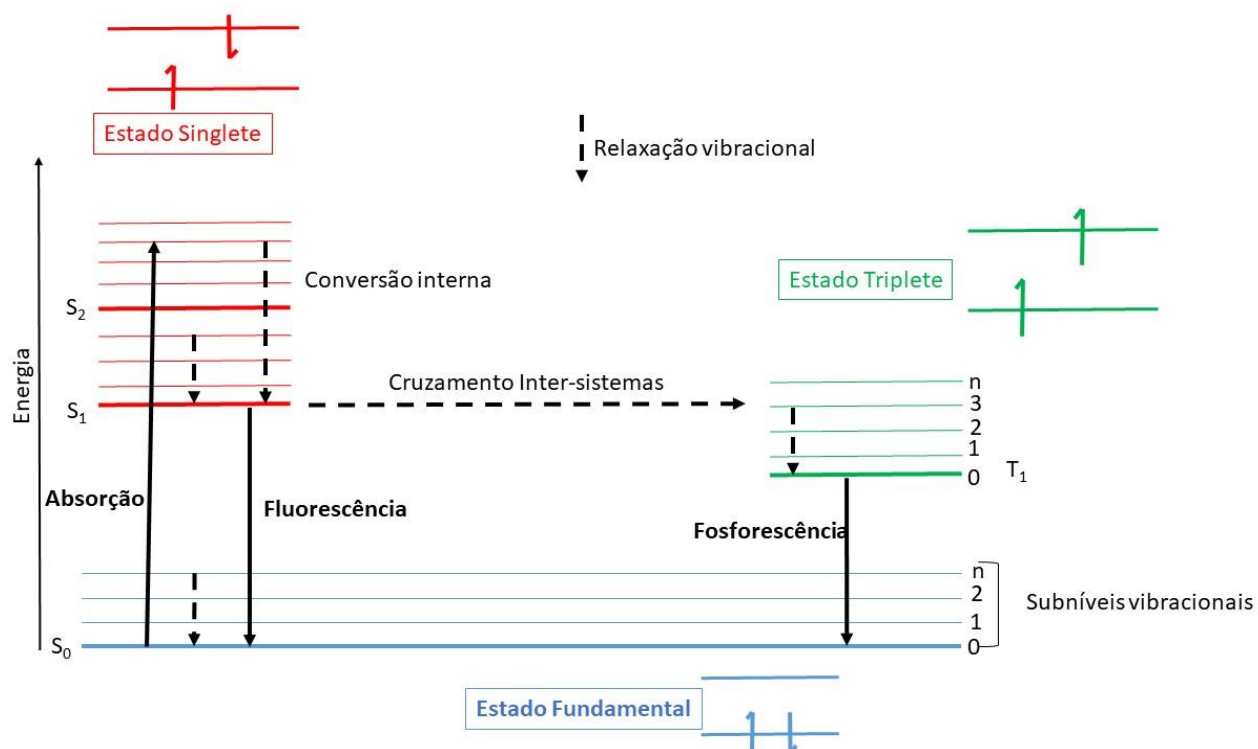
Através dos valores de absorvidade molar pode-se conhecer o tipo de transição que ocorre em determinadas moléculas, por exemplo as Transições $\pi \rightarrow \pi^*$ apresentam absorvidade molar na faixa entre 10^3 - $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, enquanto que as Transições $n \rightarrow \pi^*$ que são proibidas por

simetria apresentam valores em torno de $\sim 10^2 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Estes valores também refletem a intensidade com que uma substância absorve em determinado comprimento de onda.

1.5.1 Estado eletrônico de singlete e triplete e Diagrama de Jablonski

Para compreender sobre os processos de fotoluminescência, devemos discutir um pouco a respeito dos estados eletrônicos das moléculas (representados no diagrama de Jablonski, Figura 8). Quando não estão no estado fundamental, os spins eletrônicos alcançam o estado excitado, que pode se apresentar de duas maneiras: o singlete excitado onde os spins estão emparelhados no estado excitado e o estado triplete onde estão desemparelhados. Este estado triplete apresenta tempo de vida mais longo quando comparado ao singlete e acontece por causa do processo de cruzamento intersistemas como é visto no diagrama de Jablonski.

Figura 8: Diagrama de Jablonski.



Nesse diagrama podemos mostrar os processos radiativos ou não, que ocorrem em uma molécula ao retornar do estado excitado para o fundamental. Durante esse retorno pode ou não ocorrer a emissão de luz que é chamada de luminescência molecular (dividida em fluorescência: decaimento do estado singlete; e fosforescência: decaimento do estado triplete), e o diagrama mostra os processos envolvidos para o entendimento de qualquer mecanismo em relação a absorção e emissão de luz, onde observamos que a absorção é mais energética que a luminescência, por isso aparecem em regiões de menor comprimento de onda no espectro (GILBERT, BAGGOTT, 1991; TURRO, 1991). As três principais categorias de processos físicos no retorno ao estado fundamental são os processos de supressão, onde a energia é transferida a outra espécie, processos não-radiativos que acontecem sem que haja emissão e os processos radiativos onde há emissão de energia na forma de radiação (luminescência).

Dentro do processo de luminescência, a fluorescência é mais comum que a fosforescência e tem altas velocidades (ordem de 10^8 s^{-1}) sendo uma transição permitida por spin, diferentemente da fosforescência que é lenta (10^3 à 10^0 s^{-1}) e proibida por spin, então é necessário um estado triplete próximo o bastante para que haja uma conversão entre sistemas e depois haja o decaimento (LAKOWICZ, 2006).

O diagrama de Jablonski mostra (LAKOWICZ, 2006):

- Estados eletrônicos: singlete fundamental (S_0), primeiro (S_1), segundo (S_2) e triplete (T_1).
- Números 0, 1, 2, 3, etc.: subníveis que representam os estados vibracionais que são desativados por processos de relaxação vibracional (RV).
- Processos não radiativos: Conversão interna (IC) que é uma transição entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin e Cruzamento intersistemas (ISC) que envolve a transferência de elétrons entre dois níveis vibracionais de mesma energia que estão em estados eletrônicos de diferentes multiplicidades.
- As linhas verticais: transições eletrônicas.

1.5.2 Deslocamento de Stokes

Como foi visto no diagrama de Jablonski, existe uma diferença energética entre os processos de absorção e de emissão, esta é chamada de deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{st}$) e mede a diferença entre os comprimentos de onda máximo de absorção e do máximo de emissão. Com este valor podemos conhecer a perda de energia no estado excitado ao acontecer as

mudanças estruturais e rearranjos na molécula (ex. estabilização e reorientação ao redor de solventes). Em 1852, G. G. Stokes definiu que uma rápida relaxação da estrutura para níveis vibracionais mais baixos a partir de S_1 causaria este efeito e que ainda a interação do estado excitado das moléculas analisadas com o solvente também causaria essa mudança energética. Este parâmetro é calculado pela equação 2.

Equação 2: Cálculo de deslocamento de Stokes

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

Geralmente valores altos de $\Delta\lambda_{st}$ indicam uma perda energética em processos não-radiativos e valores pequenos mostram que uma boa parte da energia absorvida foi emitida na forma de fluorescência.

1.5.3 Compostos solvatocrômicos: Efeito hipsocrômico, batocrômico, hipercrômico e hipocrômico.

As mudanças na forma, posição ou na intensidade da banda de absorção UV-visível em função da alteração na polaridade do meio causam um fenômeno chamado por Hantzsch em 1922 de solvatocromismo e são resultado das interações físicas intermoleculares que alteram a diferença entre os estados fundamental e excitado das moléculas. (LAKOWIZC, 2006; LERSEN, REID, 1952; PAINELLI, TEREZIANI, 1999). Neste efeito ao aumentar a polaridade do solvente ocorre o solvatocromismo negativo (deslocamento hipsocrômico), levando a banda para a região do azul. Ao diminuir a polaridade o efeito é o solvatocromismo

positivo (deslocamento batocrômico) levando para a região do vermelho. Ainda pode ocorrer o efeito inverso a tudo isso, que é conhecido como solvatocromismo reverso, onde o aumento da polaridade causa o deslocamento batocrômico (LEROSEN, REID, 1952). Existe também o efeito do aumento da intensidade de absorção chamado de hipercromismo e da diminuição desta, o hipocromismo.

Existe uma complexidade nestes efeitos causados pelo solvente, assim as propriedades físicas e químicas do solvente são de extrema importância na compreensão da interação soluto-solvente. Mas um só parâmetro físico do solvente não é capaz de descrever quantitativamente os efeitos causados no espectro, por isso muitos estudos utilizam modelos que descrevem a solvatação das moléculas considerando o solvente como uma estrutura contínua. Nestes modelos levam-se em conta parâmetros macroscópicos do solvente como o momento de dipolo, o índice de refração e a constante dielétrica, mesmo assim existe uma imprecisão nos dados obtidos. Para a correção destes erros utiliza-se estudar a polaridade do solvente através da energia de transição dos corantes solvatocrômicos (Et), obtendo assim espectros de uma variedade de compostos que tem dependência com o solvente nas medidas de UV-Vis e criando uma escala empírica de referências. Uma destas escalas amplamente utilizada é conhecida como Et(30) e foi criada por Reichardt em 1979 (REICHARDT, 1988; 1994; 2004).

Porém, outras escalas também são aplicadas para que possam ser conhecidas as propriedades como por exemplo o tamanho da molécula e sua polarizabilidade. Estas escalas em sua maioria são construídas através de equações que consideram o índice de refração do solvente e a constante dielétrica do mesmo. Alguns exemplos são: Lippert-Mattaga, Mc-Rae, Weller, Balshiev's, Suppan, Bilot-Kawski's e Kawski-Chamma-Viallet's, entre outras (LAKOWICZ, 2006; MATAGA, KAIFU, KOIZUMI, 1956; LIPPERT, 1955; BAKSHIEV, 1962; SUPPAN, 1983; KAWASKI, RABEK, 1992; BAYLISS, MCRAE, 1954). O grande

problema é que estas equações não consideram interações específicas entre soluto e solvente, como o efeito da ligação de hidrogênio e a formação de complexos, e também ignoram os aspectos moleculares da solvatação. Por essa razão, utilizando equações de correlação multiparâmetro, podem ser obtidas análises mais detalhadas da influência do meio em processos dependentes de solvente e entender fatores do solvente como acidez, basicidade, dipolaridade ou polarizabilidade. Dois exemplos bem conhecidos na área são as escalas de Kamlet-Taft e de Catalan. (CATALÁN, 2009; CATALÁN et al, 1995; KAMLET et al, 1983)

Aqui é importante também definir os conceitos de acidocromismo e halocromismo que serão abordados neste trabalho. O halocromismo é a propriedade de certos materiais em mudar de cor em função de alterações de pH do meio onde se encontram, já no acidocromismo essas propriedades só alteram em função de alguma substância de caráter ácido adicionada ao sistema (BAMFIELD, 2010).

1.5.4 Efeitos dos solventes no espectro de absorção

Existem quatro possíveis combinações entre soluto e solvente (BAYLISS, 1950; MCRAE, 1957):

- Soluto apolar em solvente apolar: solvatação do soluto é feita apenas por forças de dispersão;
- Soluto apolar em solvente polar: não existe uma orientação das moléculas do solvente ao redor do soluto, somente quando existir um momento dipolo do soluto.

- Solute polar em solvente apolar: forças dipolo-dipolo induzido e forças de dispersão colaboram com a solvatação, assim acontece um deslocamento batocrômico quando o estado excitado 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 é menos solvatado, ocorre um deslocamento hipsocrômico.
- Solute polar em solvente polar: solvente fica orientado em volta do soluto e isso estabiliza o estado fundamental da molécula, nesse caso ocorre também essa orientação no estado excitado, mas somente quando o momento de dipolo do soluto aumenta, caso contrário há uma incorreta disposição para estabilizar este estado de maneira eficiente.

O comportamento esperado no geral é a maior estabilização do estado excitado com o aumento da polaridade do solvente, causando um deslocamento batocrômico. Mas novamente podemos salientar a importância de dizer que não se pode considerar apenas estes efeitos para o estudo desta interação, principalmente em compostos fortemente solvatocrômicos.

1.5.5 Efeito do solvente no espectro de emissão

Nos espectros de emissão vemos normalmente uma curva de intensidade de fluorescência (I) versus comprimento de onda (λ) em nanômetros ou número de onda (cm^{-1}). O fluoróforo quando excitado ao estado singlete (S_2) pode liberar através do processo IC o excesso de energia. Este excesso é liberado para o solvente e assim o estado recai rapidamente ao S_1 . Ou seja, o solvente através da reorientação ao redor da molécula foi capaz de estabilizar

a espécie excitada para um estado de menor energia, o que leva a dizer que conforme há um aumento da polaridade do solvente e uma maior interação com a molécula polar, maior é o deslocamento de Stokes (o comprimento de onda máximo de emissão vai para regiões de menor energia) (LAKOWICZ, 2006). Então o que se observa no espectro é o estado da molécula relaxado pelo solvente, pois o tempo de vida de fluorescência é maior ainda que o tempo do rearranjo molecular para relaxação da molécula que é feito pelo solvente.

1.5.6 Rendimento quântico de fluorescência

O rendimento quântico de fluorescência (Φ_f) é um dado importante para se ter uma comparação quantificável na análise de compostos emissivos e pode ser definido como o número de moléculas que emitem na forma de fluorescência (η_{em}) em relação ao número de energia absorvida (η_{abs}) num mesmo tempo e volume (Equação 3). Um dos métodos utilizados para calcular este valor é a comparação com um padrão com propriedades adequadas, ou seja que tenha o comprimento de onda máximo de absorção dentro da faixa de valores de emissão ao da amostra e que já tenha seu valor de Φ_f conhecido (método relativo).

Equação 3: Cálculo de rendimento quântico através de um padrão

$$\Phi_f = \frac{n_{em}}{n_{abs}} = \Phi_{ref} \times \frac{A_{ref}F}{AF_{ref}} \times \frac{n^2}{n_{ref}^2}$$

Na equação, 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 absorvâncias 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. Os índices de refração se cancelam quando utilizados os mesmos solventes na amostra e no padrão (EATON, 1988; CROSBY, DEMAS, 1971).

1.6 DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS

A previsão da diminuição da disponibilidade dos dispositivos inorgânicos para daqui algumas décadas por falta de matéria prima, aumentou a importância na pesquisa em eletrônica molecular, que se tornou uma alternativa viável (MINAEV, BARYSHNIKOV, AGREN, 2014). Assim é indiscutível a importância da busca pela síntese de novas moléculas orgânicas com potencial atuação nesses novos dispositivos eletrônicos orgânicos que tem tomado conta do nosso cotidiano. Os dispositivos eletrônicos orgânicos apresentam um amplo uso em numerosas áreas da tecnologia, dessas diversas aplicações envolvendo a eletrônica orgânica, podemos citar os transistores de filmes finos orgânicos (OTFT), diodos orgânicos emissores de luz (OLED), mostradores de informação flexíveis, cartões identificadores por radiofrequência (RFID), eletrônica têxtil, sensoriamento e células solares. Assim a eletrônica orgânica atrai os olhares especialmente pela possibilidade do desenvolvimento da chamada eletrônica impressa e este interesse proporcionou um rápido avanço na busca por dispositivos optoeletrônicos flexíveis que possuem baixo custo, unido a um baixo impacto ambiental (MINAEV, BARYSHNIKOV, AGREN, 2014).

Entre os destaques destes dispositivos orgânicos, temos os OLEDs que são diodos orgânicos emissores de luz construídos a partir de moléculas orgânicas de diversos tipos e constituem materiais eletroluminescentes que têm sido cuidadosamente estudados desde que surgiram os primeiros trabalhos sobre o assunto (TANG, VAN SLYKE, 1987; BURROUGHES et al., 1990). É notável a rápida evolução dessa tecnologia que apresenta vantagens, como por exemplo, ser uma alternativa de baixo custo na iluminação e na construção de telas planas, além de que adaptam-se a materiais flexíveis e apresentam brilho e cor superiores por serem emissores naturais de luz, outra vantagem é a economia na produção e o baixo peso do material construído (HO, WONG, 2013). Deste modo nas duas últimas décadas há um grande esforço na investigação desse campo, tanto no setor acadêmico quanto no comercial.

Ainda se tratando de dispositivos orgânicos, temos os transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) que são dispositivos muito atrativos para uso em sensores, e, além disso, permitem explorar as vantagens dos polímeros como semicondutores ativos, apresentam várias vantagens potenciais em termos de custo, compatibilidade com os substratos plásticos, biocompatibilidade, possibilidade de integração em rede, a versatilidade de medidas como sensores "multiparâmetros", etc. O OFET é assim também de grande importância para viabilizar o desenvolvimento da chamada eletrônica do plástico. Pesquisadores e indústrias já demonstraram a viabilidade do uso de OFETs em: jornais eletrônicos, etiquetas (smart tags), display flexível, papel eletrônico, sensores, dispositivos de memórias e RFID (LEWIS, 2006).

Deste modo, mostrada essa importância e como o campo da eletrônica orgânica continua a evoluir, é de extremo interesse o desenvolvimento de moléculas com estruturas e funções específicas para essa atuação.

1.7 FONTES ALTERNATIVAS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

A análise do cenário energético em 2050 planeja um aumento de até 300% do consumo mundial de energia (BUI, GOUBARD, 2013). No início do século XXI, 80% dessa energia consumida era obtido a partir de combustíveis fósseis, recursos finitos responsáveis por emitir gases, desencadeando danos a nossa saúde. As fontes de energias renováveis aparecem então como a alternativa mais viável para suprir a futura necessidade energética, e questões a respeito do cuidado ambiental. Essa necessidade da expansão das chamadas fontes renováveis e sustentáveis de energia, fez com que muitos países desenvolvessem programas oficiais de expansão dessas fontes. Dentre as fontes renováveis de energia que surgem como uma alternativa mais viável podemos citar a eólica, solar, geotérmica e aquelas oriundas de esgoto, lixo e dejetos animais, que permitem não só a diversificação, mas também a “limpeza” da matriz energética local. Nesse contexto cresce a busca por fontes que possam suprir a demanda atual, que não causem danos ao meio ambiente e fundamentalmente sejam ilimitada (IEA, 2017; ANEEL, 2016; CRABTREE, 2007).

Dentre essas fontes, a energia solar vem adquirindo um interesse em especial por partes dos pesquisadores no mundo, por causa de seu grande potencial. Estimasse que 90 minutos de irradiação solar pode suprir as necessidades energéticas do planeta por um ano (LOBATO, 2007). Existe também um constante crescimento no estudo e aplicação desta tecnologia, onde em dez anos cresceu cerca de 2.000% entre 1996 e 2006 (PVPS, 2012; JANUZZI, VARELLA, GOMES, 2009). Segundo estudos de 2007, mundialmente a potência total instalada atingiu 7,8 mil MW que em comparação com a hidrelétrica de Itaipu, corresponde a pouco mais de 50% da capacidade (IEA, 2017; ANEEL, 2016; PVPS, 2012; JANUZZI, VARELLA, GOMES, 2009).

A energia solar é abundante, renovável e não polui, sendo também a solução ideal para abastecer eletricamente áreas remotas desprovidas do fornecimento de energia elétrica. O Brasil é privilegiado em relação ao resto do mundo em energia solar, no país a irradiação solar é extremamente alta. Os níveis de irradiação entre o estado brasileiro de menor irradiação, Santa Catarina, são 30% maiores que a média da Alemanha, país líder de sistemas fotovoltaicos em capacidade instalada (IEA, 2017; ANEEL, 2007; PVPS, 2012; JANUZZI, VARELLA, GOMES, 2009). A experiência internacional tem mostrado que políticas públicas são responsáveis pela introdução dessa tecnologia no mercado, assim vários projetos estão em curso ou em operação, para o aproveitamento da energia solar no Brasil, visando ao atendimento de comunidades isoladas da rede de energia elétrica e ao desenvolvimento regional (IEA 2017; ANEEL, 2007; CRABTREE, 2007).

Por essa importância, o constante desenvolvimento e aprimoramento dessas novas tecnologias estão em contínuo processo de execução e mostram cada vez mais que pesquisas no setor tornarão viáveis à introdução do mercado fotovoltaico no Brasil, pois sem sombra de dúvidas, a energia solar é hoje, uma das alternativas energéticas mais promissoras para enfrentarmos os desafios do novo milênio.

1.7.1 Células solares

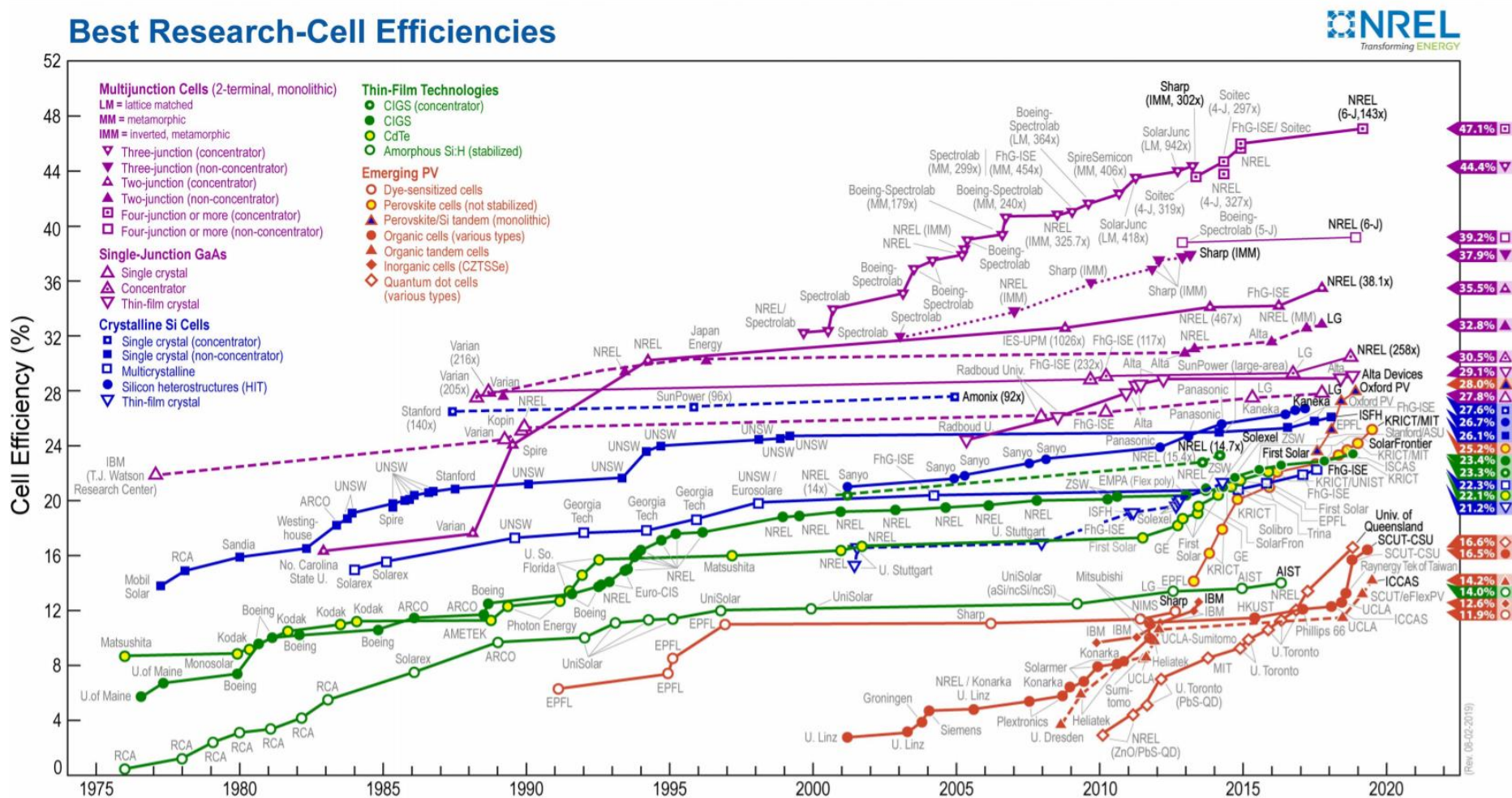
Como mencionado anteriormente, nos dias atuais é grande a preocupação em relação ao consumo energético mundial, podemos observar que as fontes de energias renováveis aparecem como a alternativa mais viável para suprir a futura necessidade energética. Assim, a

busca pelo desenvolvimento de dispositivos para a conversão da energia solar em eletricidade tem elevada ênfase no mundo moderno, buscam baixos custos para produção, uma maior durabilidade e eficiência de conversão energética. A estes aparatos é dado o nome de célula solar, que são capazes de gerar energia elétrica através de processos fotovoltaicos (GRATZEL, 2001).

Em uma rápida passagem pela história das células solares, encontra-se que foram construídas pelo americano Charles Fritts e são datadas de 1890. Elas continham selênio como um semicondutor e finas camadas de ouro formando as junções (ZACHARY A. SMITH, 2008). Em 1941 o também americano Russel Ohl desenvolveu baseado nas primeiras idéias de células solares a primeira feita de silício que então foram classificadas como a primeira geração (CASTELLANO, 2010). A segunda geração usava filmes finos para reduzir a quantidade de material utilizado e consequentemente o custo dos mesmos. Esses filmes finos atuavam como semicondutores que também eram constituídos de silício e poderiam ser utilizadas espécies amorfas, policristalina ou microcristalina e telureto de cádmio. Já a terceira geração de células solares são dispositivos que tem o potencial para superar o limite Shockley-Queisser (33,7%) que é a máxima eficiência teórica de uma célula fotovoltaica baseada numa junção p-n. Mas em células de múltiplas junções o limite teórico alcança 86,8% (SHOCKLEY, 1961; CONIBEER, 2007). Nessa terceira geração estão incluídas as células de multicamadas constituídas de silício amorfo ou de arsenieto de gálio, também fazem parte as células solares sensibilizadas por corantes DSSCs (DSSC - dye-sensitized solar cells), as orgânicas, poliméricas e a de perovskitas. A Figura 9 mostra a evolução de cada tipo de célula solar.

Introdução

Figura 9: Eficiência das várias tecnologias de célula solar ao longo dos anos



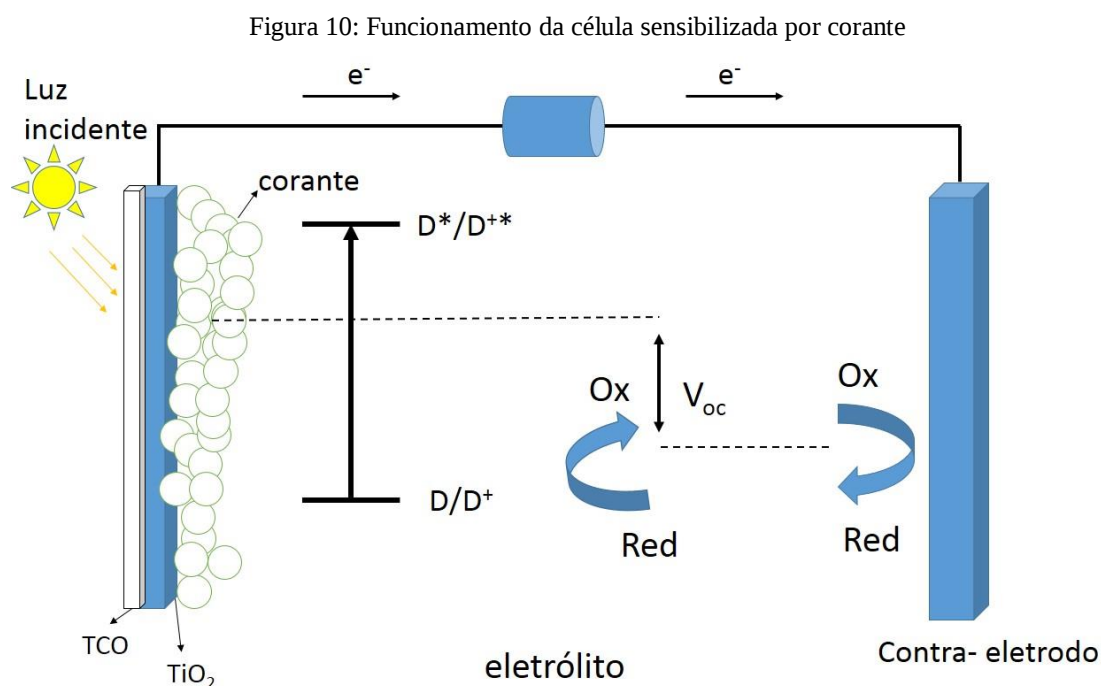
Fonte: <https://www.nrel.gov/pv/> (Setembro 2019)

Assim, resumidamente, existem alguns tipos principais de células, como as que envolvem a tecnologia do silício cristalino que são as mais utilizadas no mercado mundial, as de filmes finos que apresentam baixo custo de produção, as de heterojunção orgânicas que são feitas com polímeros conjugados e as fotoeletroquímicas que são as chamadas células de Gratzel, dentro desta última categoria estão as DSSCs.

Como visto na Figura 9, apesar de nos últimos anos terem surgido alternativas mais viáveis economicamente, no termo de custo de produção e eficiência, as DSSCs ainda continuam tendo um olhar especial dos grupos de pesquisa espalhados pelo mundo. 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 TiO_2 nanoporoso, contra-eletrodo, 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).

1.7.2 As DSSCs e seu Funcionamento

Os primeiros ensaios envolvendo a sensibilização de eletrodos foram realizados em 1887, onde foi possível alcançar eficiência da ordem de 1% (LEE, YANG, 2011). A grande descoberta veio somente em 1991 após a fabricação de um eletrodo feito de um filme de TiO_2 nanoporoso de grande área superficial, onde a eficiência obtida foi de 7,1 %, trabalho este desenvolvido pelo suíço Michael Gratzel (O'REGAN, GRATZEL, 1991).



Como visto na Figura 10, o sistema da DSSC é composto por quatro componentes principais:

- Um fotoanodo constituído por uma camada de óxido mesoporosa (tipicamente, TiO_2) depositada sobre um substrato transparente de vidro condutor (TCO - Transparent Conductive Oxides);

- Uma monocamada de corante sensibilizador ligada covalentemente à superfície da camada de TiO_2 para coletar luz e gerar elétrons foto-excitados;
- Um par redox contendo eletrólito (tipicamente, $\text{I}^- / \text{I}_3^-$) num solvente orgânico para coletar elétrons no contra-eletródo e efetuar a regeneração do corante;
- Um contra-eletródo feito de um substrato de vidro condutor revestido com platina.

Quando a luz atinge a célula solar, os corantes sensibilizadores na superfície do filme TiO_2 absorvem a radiação e ficam excitados, os elétrons vão do HOMO ao LUMO e por sua vez são injetados na banda de condução do semicondutor TiO_2 . Dentro do filme TiO_2 , os elétrons injetados difundem todo o caminho através do filme mesoporoso para o ânodo e são utilizados para fazer trabalhos úteis na carga externa. Finalmente, para completar o ciclo, esses elétrons são coletados pelo eletrólito no contra-eletródo, que por sua vez são absorvidos e reagem com o par redox para regenerar o corante sensibilizador (oxidado). O desempenho geral do DSSC pode ser avaliado com base na eficiência de conversão de energia solar em elétrica (η) que envolve vários parâmetros medidos experimentalmente.

Sobre os tão falados corantes sensibilizadores, nada mais são do que compostos orgânicos com diversas ligações duplas conjugadas em sua estrutura, isso permite absorver radiação na faixa da luz visível, pois estas conjugações deslocalizam os elétrons π mais ainda, o que facilita a promoção dos elétrons para um nível de maior energia (ROUESSAC F, ROUESSAC A; 2007). Um corante sensibilizador deve apresentar algumas características essenciais para seu perfeito funcionamento, por exemplo; a não formação de agregados moleculares, uma forte ligação com o semicondutor, estabilidade térmica e também eletroquímica, e na exposição à luz o espectro de absorção deve abranger a faixa do visível e

uma parte do infravermelho próximo (HAGFELDT et al., 2010). Existem dois grupos principais de corantes, os orgânicos e os organometálicos.

Muitos cromóforos têm apresentado destaque entre os novos corantes orgânicos, como cianinas, indolinas, cumarinas, trifenilaminas, perilenos, carbazóis, quinoxalinas, benzotriazóis, dicetopirrolpirróis, benzotiazolios, entre outros (MISHRA et al., 2009; HAGFELDT et al., 2010; KANAPARTHI et al., 2012). Entre estas numerosas classes, recentemente várias publicações têm mostrado corantes orgânicos com eficiência de conversão energética acima de 5%, como por exemplo: hemicianinas ($\eta = 5,1\%$), polieno–difenilanilinas ($\eta = 5,1\%$), tienillfluorenos ($\eta = 5,23\%$), fenotiazinas ($\eta = 5,5\%$), tienotiofeno ($\eta = 6,23\%$), polieno-fenil conjugados ($\eta = 6,6\%$), ácido cianoacético *N,N*-dimetilanilina ($\eta = 6,8\%$), porfirinas ($\eta = 7,1\%$), oligotiofenos ($\eta = 7,7\%$), cumarinas ($\eta = 8,2\%$), indolinas ($\eta = 9,03\%$) e oligo-fenilenovinilenos ($\eta = 9,1\%$).

1.7.3 Corantes organometálicos e orgânicos.

Os organometálicos são moléculas de corantes orgânicos complexadas a um íon metálico central. Em sua estrutura essas moléculas podem conter um ou mais grupos de ancoragem, os mais comuns são os grupos carboxílicos que também são aceptores de elétrons. Estes grupos fazem a ligação com o óxido semiconductor (HAGFELDT et al., 2010).

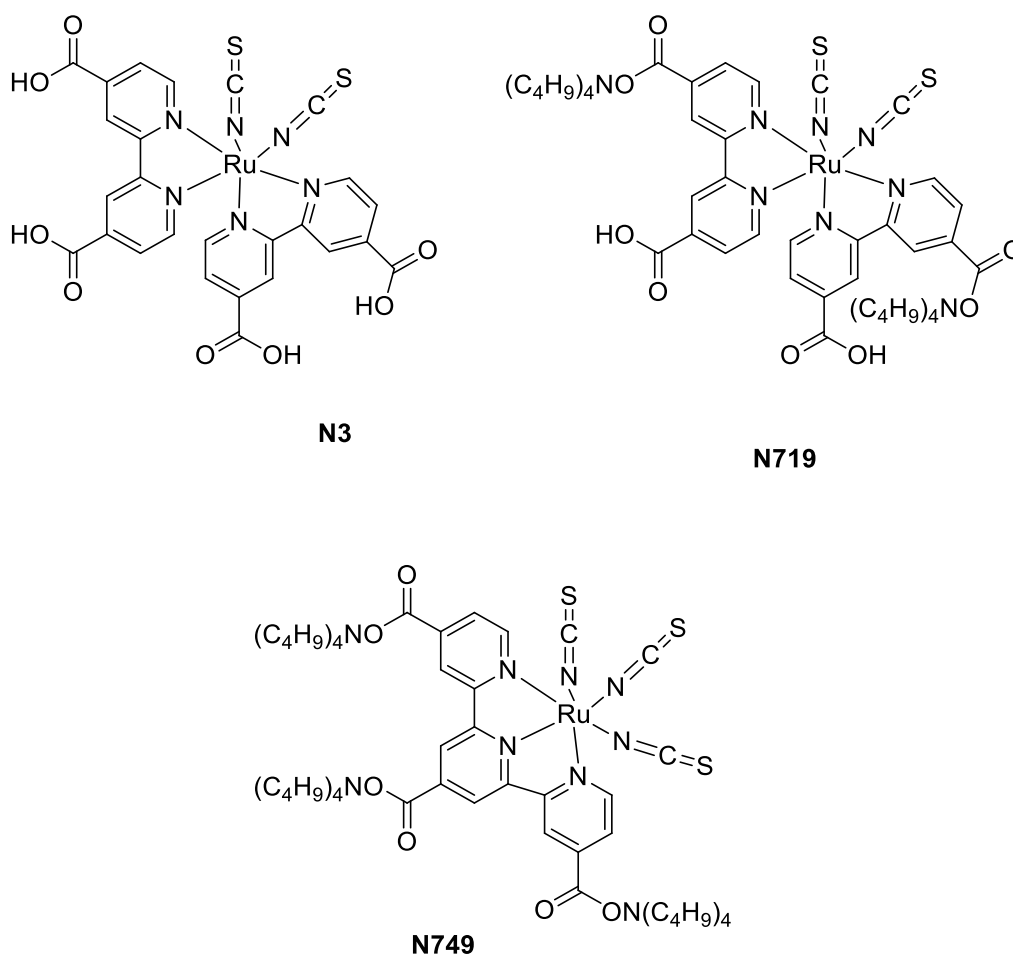
Em seu mecanismo de absorção estes compostos absorvem na faixa do visível em um processo onde o íon metálico central atua como sendo um doador eletrônico para que quando as moléculas ligantes estiverem no estado fundamental a densidade eletrônica fique localizada

no nível HOMO. No momento em que absorve radiação e alcança o estado excitado, o íon metálico transfere carga para as moléculas ligantes ao redor que passam a ter a densidade eletrônica localizada então no nível LUMO.

Como vantagem os corantes organometálicos têm uma boa estabilidade eletroquímica; cobrem um amplo espectro de absorção que vai do visível ao infravermelho próximo; apresentam níveis energéticos do estado fundamental e excitado que aumentam a velocidade de injeção eletrônica no semicondutor evitando assim recombinações; e elevados tempos de vida no estado excitado. Mas também apresentam desvantagens, pois a presença do metal raro encarece o material, além do mais a síntese muitas vezes é complicada com etapas de purificação dispendiosas; outro fator contra é que são necessários filmes espessos de óxidos semicondutores quando construídas células solares contendo corantes organometálicos, isso porque eles apresentam uma baixa absorvidade molar (MISHRA et al., 2009; HAGFELDT et al., 2010):

Desde a criação de DSSCs, os complexos de rutênio (II) tais como N3, N719, N749 que são disponíveis comercialmente (onde chegam a custar em torno de dois mil reais o grama do produto), são os paradigmas quando o assunto é eficiência na transferência de carga em corantes sensibilizadores (Figura 11). Mas devido as desvantagens já citadas, em substituição a estes, os corantes orgânicos sem metal provaram ser candidatos promissores nos novos tipos de montagem de células solares (GONG et al., 2017).

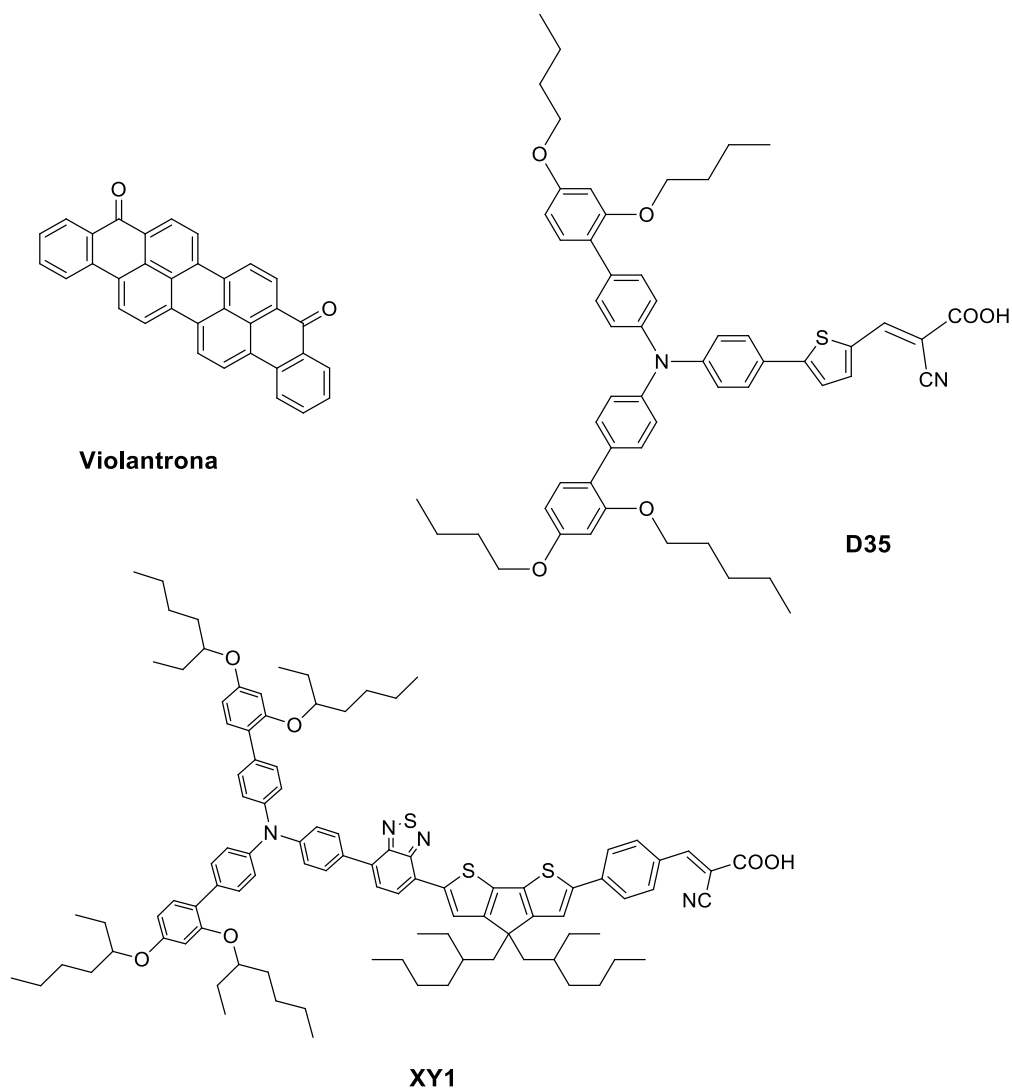
Figura 11: Exemplos de composto organometálico



Mas assim como os organometálicos, os corantes orgânicos também apresentam vantagens e desvantagens. No que diz respeito às vantagens destes compostos temos que o custo de produção é baixo por não conter metais raros, o que também deixa uma menor preocupação em relação à toxicidade e poluição ambiental; normalmente a síntese e modificação estrutural destes compostos é mais fácil e eles apresentam uma alta absorvidade molar. Nas desvantagens são colocados fatores como o menor tempo de vida do estado excitado, a menor faixa de absorção e tendência à formação de agregados moleculares, assim como a baixa fotoestabilidade (MISHRA et al., 2009; HAGFELDT et al., 2010; MARTSINOVICH, TROISI, 2011).

Muitas modificações estruturais foram feitas ao longo dos últimos anos de pesquisa envolvendo os corantes orgânicos, podemos notar ao observar a violantrona que foi o primeiro corante sensibilizador orgânico (INOKUCHI, 2006) e os novos designs de corantes que superam a eficiência de muitas outras tecnologias fotovoltaicas, além do menor custo de produção. Exemplos destes compostos são o corante D35 e o XY1 (Figura 12) (FREITAG et al., 2017).

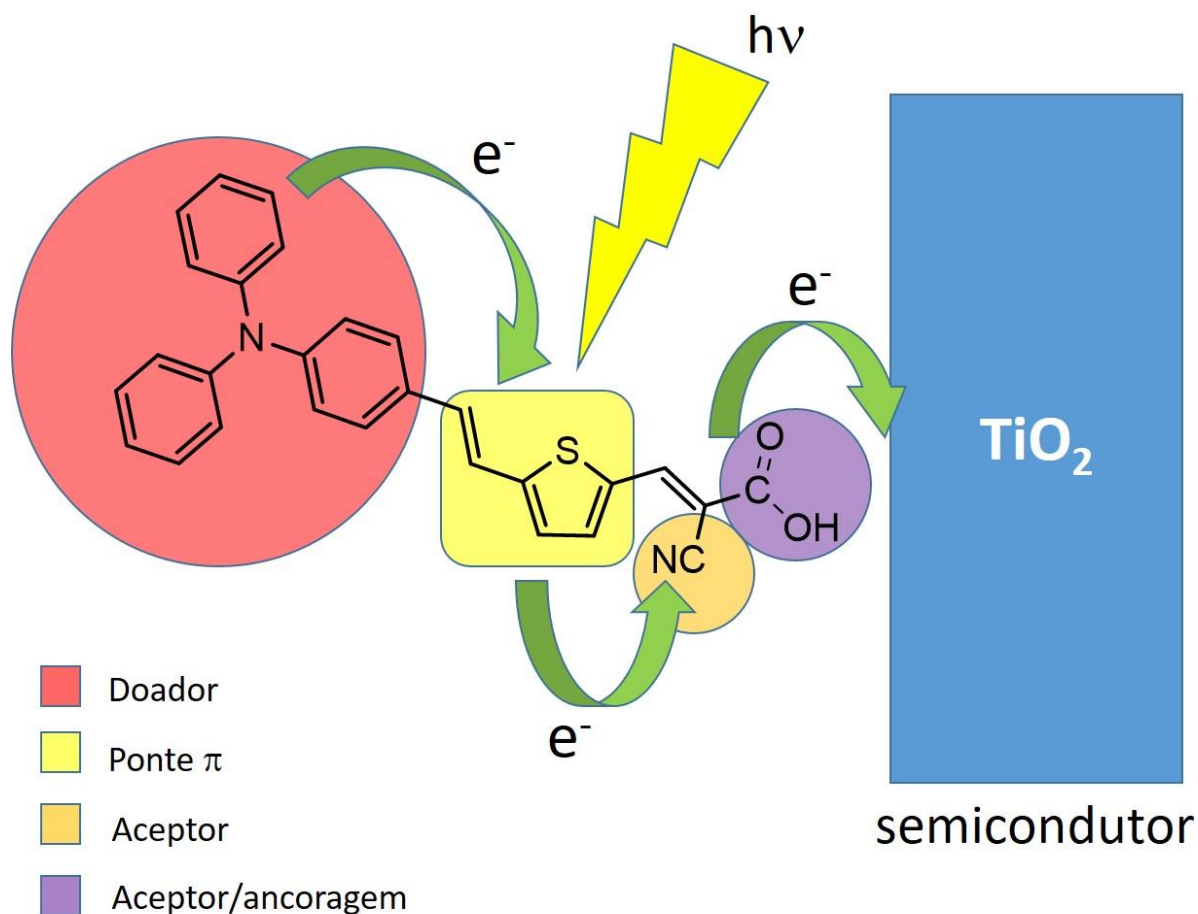
Figura 12: Exemplos de corantes orgânicos



1.7.4 Estrutura dos corantes: Sistema doador, ponte π , acceptor

A eficiência dos corantes está altamente ligada aos tipos de cromóforos e substituintes inseridos na estrutura. Em geral as moléculas necessitam de um sistema constituído de pelo menos três partes essenciais; grupo doador, ponte π e grupo acceptor (D- π -A) como mostrado na Figura 13. A estruturação destas partes tem sido alvo de muitos estudos, alguns incluem um doador adicional, ou um acceptor entre o doador e a ponte π (D-A- π -A), entre outras alternativas que tem mostrado resultados significativos na eficiência de conversão (OOYAMA, 2012; HAGFELDT, GRATZEL, 1995).

Figura 13: Esquema estrutural de um corante ideal

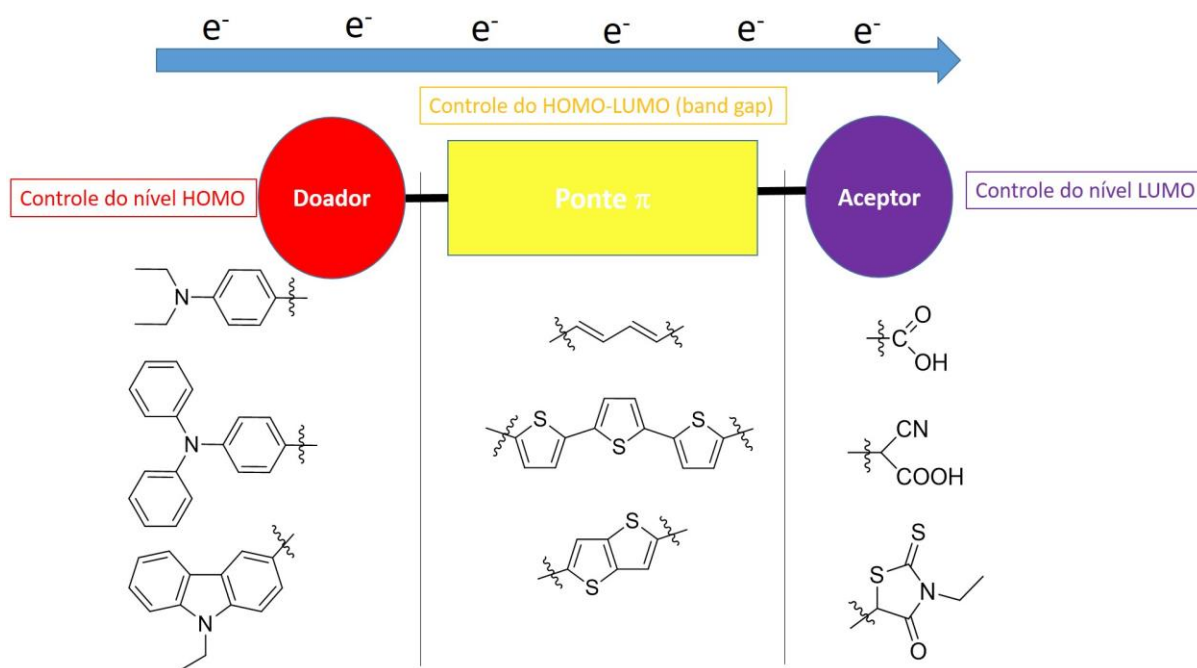


A principal responsável pela absorção do corante é a ponte π conjugada que separa de modo físico o grupo doador do aceptor, o que possibilita uma melhor injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 . Isso porque no estado fundamental a maior densidade eletrônica está localizada no nível HOMO do grupo doador, no momento em que a molécula recebe a irradiação a densidade é transferida para o nível LUMO do grupo aceptor (MARTSINOVICH, TROISI, 2011). Deve-se estar atento ao tipo de ponte π utilizada para se evitar agregação molecular pelas interações π - π^* e permitir um fluxo unidirecional de elétrons, retardando também as possíveis recombinações.

Na busca pela maior eficiência das DSSCs com corantes orgânicos, tem se investido na co-sensibilização, ou seja a mistura de dois ou mais corantes para que assim a luz possa ser absorvida em diferentes faixas do espectro visível. Estes compostos têm que apresentar uma interação positiva para que não haja uma diminuição na eficiência do dispositivo, assim surgiram as células do tipo tandem. Estes dispositivos usam uma sequência de corantes sensibilizadores associados em série ou em paralelo com filmes do óxido semicondutor, montando diferentes compartimentos separados (HAGFELDT et al., 2010; KUANG et al., 2007; DÜRR et al., 2004)

Na Figura 14 são mostrados alguns exemplos mais utilizados de grupos doadores, ponte π e grupos aceptores (OOYAMA, 2012; HAGFELDT, GRATZEL, 1995).

Figura 14: Exemplos grupos inseridos nos corantes orgânicos.



O grupo aceptor/ancoragem mais utilizado tem sido o ácido cianoacético, onde $-\text{CN}$ atua atraindo o elétron e $-\text{COOH}$ além de atrair o elétron é um grupo que ancora no semicondutor e faz a transferência eletrônica. Esta parte da molécula controla o nível LUMO.

O grupo doador controla o nível HOMO e pode conter unidades volumosas, retardando a recombinação de cargas ao inibir a aproximação do eletrólito do óxido semicondutor. Também são inseridos cadeias longas de alcanos que impedem estericamente a molécula evitando agregação molecular, além de conferir uma maior estabilidade de longa duração. Em nossa proposta, o núcleo quinolínico é conhecido por ser deficiente em elétrons, assim quando conectado a um grupo rico em elétrons forma o sistema A-D (aceptor-doador) com eficiente transferência de carga intramolecular (ICT). O sistema A-D pode influenciar os níveis de energia HOMO-LUMO e consequentemente modificar as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas do composto. Além disso, a substituição no anel

quinolínico abre a possibilidade de uma melhora nas propriedades eletroquímicas e fotoquímicas do composto (SLODEK et al., 2014).

O desenvolvimento de dispositivos DSSC nas últimas duas décadas levou a uma variedade de novos dispositivos DSSC originados das células de Grätzel. Por exemplo, o corante também pode ser substituído por um ponto quântico para produzir uma célula solar sensível a pontos quânticos (QDSSC). Outra alternativa é que o eletrólito líquido pode ser gelado (DSSC de quase estado sólido) ou pode ser substituído por um condutor sólido de buraco (DSSC de estado sólido). Entre estas possíveis opções, a célula solar tandem é particularmente atraente devido à sua capacidade de alcançar alta eficiência de conversão.

Nos dias atuais eficiência de conversão superiores a 13% já foram obtidas com DSSC de única junção. No entanto, comercialmente é necessário chegar a valores de 15% para competir com as tecnologias existentes. Embora uma grande quantidade de trabalhos tenham envolvido a pesquisa de corantes a base de rutênio, avanços adicionais com estes compostos são cada vez menos prováveis devido as desvantagens já citadas. Comparado com o corante N719 (a base de rutênio), a perovskita híbrida inorgânica-orgânica possui um maior coeficiente de absorção que favorece seu uso como sensibilizador em DSSCs, chegando a 22% e iniciando uma nova era de tecnologia de células solares. A grande desvantagem das células solares da perovskita ainda é a instabilidade, esta estrutura tem estabilidade de apenas algumas centenas de horas sem encapsulamento. Assim, prevê-se que a tecnologia DSSC possa ser usada para atender as três necessidades energéticas futuras, incluindo crescimento econômico, segurança energética e a proteção ambiental (GONG et al., 2017).

Assim nosso trabalho visou estudar a síntese de derivados quinolínicos e antrazolínicos como potencial aplicação como corantes sensibilizadores para utilização em células solares de Grätzel e também a utilização das diversas moléculas sintetizadas em outros dispositivos eletrônicos orgânicos já citados nesta parte introdutória.

6.CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

A fim de melhorar o desempenho dos diversos dispositivos eletrônicos orgânicos, uma das estratégias mais importantes é a modificação estrutural dos compostos facilmente sintetizados. Aqui, notou-se que os derivados quinolínicos são importantes nas diversas áreas seja no desenvolvimento de fármacos, corantes, na química de polímeros e também na eletrônica e optoeletrônica orgânica, assim como os novos compostos antrazolinicos que tem poucos estudos divulgados, mas que mostram interessantes propriedades no que se tem na literatura. Deste modo, utilizando estes compostos como estruturas principais foram sintetizados novos compostos com estruturas tipo D- π -A, D- π -D, entre outros derivados que apresentam as mais diversas substituições. No processo de síntese destes derivados, o NbCl₅ mostrou ser um excelente promotor reacional para as RMCs, produzindo derivados de quinolínicos com sucesso num razoável tempo reacional e com bons rendimentos. Importante destacar também aplicação do NbCl₅ na produção de derivados aminoquinolínicos em única etapa num procedimento one-pot, o que apresenta também como vantagem a possibilidade de eliminar uma etapa na produção dos derivados antrazolínicos, auxiliando assim na economia de recursos. Destaca-se também o uso do NbCl₅ nas reações de redução do grupo nitro em quinolinas. Quanto as outras etapas, pode-se dizer que em geral os métodos para a síntese dos diversos derivados forneceram procedimentos em sua maioria eficientes para obtenção dos compostos desejados.

Nas análises dos espectros de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência, foram obtidas informações úteis para a compreensão dos processos fotoquímicos e fotofísicos. Comprovou-se que alterações nos substituintes, principalmente o aumento nas unidades de tiofeno causaram mudanças deslocando batocromicamente a absorção e mudanças na

intensidade dos espectros, aumentando a absortividade molar e o rendimento quântico de fluorescência, características úteis nas diversas aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos. Na emissão de fluorescência houve uma notável alteração na intensidade das curvas de emissão, principalmente quando feita a redução do grupo nitro à amino, a exceção passa a ser quando aumenta-se as unidades de tiofeno substituindo na posição 2, o que mostra a importância deste tiocomposto heterocíclico.

As propriedades encontradas, como a estabilidade térmica e os valores de bandgap conferem uma potencial aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos tanto para as quinolinas quanto para as antrazolinas. Foram também confirmadas nos ensaios eletroquímicos através da voltametria cíclica e correlacionadas com dados obtidos através dos cálculos computacionais, que ajudam a prever informações importante com uma ótima correlação com os dados experimentais, fazendo com que essa ferramenta possa ajudar no planejamento e design de novos derivados destas classes de moléculas. Os destaques foram as moléculas com mais de uma unidade de tiofeno e com estrutura do tipo D- π -A.

Outro estudo desenvolvido foi a aplicação dos derivados quinolínicos como iniciador de reações de polimerização, mostrando ótimos resultados, quando comparados a padrões utilizados atualmente. Estes resultados abrem um leque de possibilidades para novos projetos de pesquisa utilizando estas classes de moléculas.

Por fim, foram sintetizados aqui alguns novos compostos que entre outras funções apresentam potencial em outras aplicações dentro do campo de dispositivos eletrônicos orgânicos como sensores e OLEDs, além de iniciadores de reações de polimerização e principalmente como corantes sensibilizadores em DSSCs.

7.REFERÊNCIAS

7 REFERÊNCIAS

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

ADAMS, R.; LEVINE, I. Simplification of the Gattermann synthesis of hydroxy aldehydes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 45, n. 10, p. 2373-2377, 1923.

Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) – disponível em www.aneel.gov.br Acesso em: 02 de dezembro de 2016.

AGRAWAL, A. K.; JENEKHE, S. A. Electrochemical properties and electronic structures of conjugated polyquinolines and polyanthrazolines. **Chemistry of materials**, Washington, v. 8, n. 2, p. 579-589, 1996.

AHMED, E. et al. High mobility single-crystal field-effect transistors from bisindoloquinoline semiconductors. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 130, n. 4, p. 1118-1119, 2008.

ALARCON, R. T. et al. New fluorescein dye derivatives and their use as an efficient photoinitiator using blue light LED. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, v. 343, p. 112-118, 2017.

ALARCON, R. T. et al. Synthesis, thermal studies and conversion degree of dimethacrylate polymers using new non-toxic coinitiators. **Química Nova**, São Paulo, v. 40, n. 4, p. 363-370, 2017.

ALARCON, Rafael Turra, et al. Synthesis of luminescent polymers in the UV light region from dimethacrylate monomer using novel quinoline dyes. **Journal of Applied Polymer Science**, Weinheim, v.136, p.47461, 2019

ALICEWEB - BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Aliceweb**. Disponível em: <alicesweb.desenvolvimento.gov.br>. Acesso em Maio de 2017.

ALLEN, N. S. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, v. 100, n. 1-3, p. 101-107, 1996.

ARPINI, Bruno H. et al. Recent advances in using niobium compounds as catalysts in organic chemistry. **Current Organic Synthesis**, Bussum, v. 12, n. 5, p. 570-583, 2015.

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**, Provo, v. 52, n. 1, p. 273-277, 2015.

Referências

ANDRADE, Z.; CARLOS, K. Niobium pentachloride in organic synthesis: Applications and perspectives. **Current Organic Synthesis**, Bussum, v. 1, n. 4, p. 333-353, 2004.

ANVAR, S. et al. 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, n. 23, p. 8713-8720, 2012.

ARCADI, A. et al. A new green approach to the Friedländer synthesis of quinolines. **Synlett**, Stuttgart, v. 2003, n. 02, p. 203-206, 2003.

ARISAWA, M. et al. Synthesis of substituted 1, 2-dihydroquinolines and quinolines using ene-ene metathesis and ene-enol ether metathesis. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v. 42, n. 45, p. 8029-8033, 2001.

ARUMUGAM, P. et al. A Simple, Efficient and Solvent-Free Protocol for the Friedländer Synthesis of Quinolines by Using $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Chemistry letters**, Tokyo, v. 34, n. 3, p. 314-315, 2005.

ASTM E1356, Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2014.

ATECHIAN, S. et al. New vistas in quinoline synthesis. **Tetrahedron**, Oxford, v. 63, n. 13, p. 2811-2823, 2007.

BAKSHIEV, N. G. Solvent dielectric relaxation effects. **Optical Spectroscopy**, Tampere, v.13, p. 507-530, 1962.

BAMFIELD, P. **Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry**, 2ed, Londres: Royal Society of Chemistry, 2010, 546p.

BARBERO, M. et al. o-Benzenedisulfonimide as a reusable Brønsted acid catalyst for an efficient and facile synthesis of quinolines via Friedländer annulation. **Tetrahedron letters**, Oxford, v. 51, n. 17, p. 2342-2344, 2010.

BARBOSA-LIMA, G. et al. 2, 8-bis (trifluoromethyl) quinoline analogs show improved anti-Zika virus activity, compared to mefloquine. **European journal of medicinal chemistry**, Issy les Moulineaux, v. 127, p. 334-340, 2017.

BARBOSA-LIMA, G. et al. N-(2-(arylmethylimino) ethyl)-7-chloroquinolin-4-amine derivatives, synthesized by thermal and ultrasonic means, are endowed with anti-Zika virus activity. **European journal of medicinal chemistry**, Issy les Moulineaux, v. 127, p. 434-441, 2017.

BARTOLOMEU, A. A. et al. Multicomponent reactions mediated by NbCl₅ for the synthesis of phthalonitrile-quinoline dyads: Methodology, scope, mechanistic insights and applications in phthalocyanine synthesis. **Dyes and Pigments**, Oxford, 2018.

Referências

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.

BAYLISS, N. S.; MCRAE, E. G. Solvent effects in organic spectra: dipole forces and the Franck–Condon principle. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v.58, n.11, p.1002-1006, 1954.

BONNIER, C. et al. The effect of donor-modification in organic light-harvesting motifs: triphenylamine donors appended with polymerisable thienyl subunits. **Organic & biomolecular chemistry**, Cambridge, v. 11, n. 40, p. 7011-7015, 2013.

BOSE, D. S.; KUMAR, R. K. An efficient, high yielding protocol for the synthesis of functionalized quinolines via the tandem addition/annulation reaction of o-aminoaryl ketones with α -methylene ketones. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v. 47, n. 5, p. 813-816, 2006.

BRIDHKOTI, J. P. et al. Effect of positional substitution of amino group on excited state dipole moments of quinoline. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 131, n. 9, p. 1869-1873, 2011.

BUI, T. T.; GOUBARD, F. Recent advances in small molecular, non-polymeric organic hole transporting materials for solid-state DSSC. **Epj Photovoltaics**, Les Ulis, v. 4, p. 40402, 2013.

Referências

BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, Londres, v. 347, n. 6293, p. 539, 1990.

CAI, L. et al. Efficient Synthesis of Functionalized Benzimidazoles and Perimidines: Ytterbium Chloride Catalyzed C= C Bond Cleavage. **Chinese Journal of Chemistry**, Shanghai, v. 29, n. 9, p. 1880-1886, 2011.

CAO, K. et al. Iron (III)-Catalyzed and Air-Mediated Tandem Reaction of Aldehydes, Alkynes and Amines: An Efficient Approach to Substituted Quinolines. **Chemistry - A European Journal**, Weinheim, v. 15, n. 26, p. 6332-6334, 2009.

CATALÁN, J. Toward a generalized treatment of the solvent effect based on four empirical scales: dipolarity (SdP, a new scale), polarizability (SP), acidity (SA), and basicity (SB) of the medium. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v.113, n.17: p. 5951-5960, 2009.

CATALÁN, J., et al. Progress towards a generalized solvent polarity scale: The solvatochromism of 2-(dimethylamino)-7-nitrofluorene and its homomorph 2-fluoro-7-nitrofluorene. **Liebigs Annalen**, Weinheim, v.1995, n.2, p. 241-252, 1995.

CASTELLANO, Robert N. **Solar panel processing**. Archives contemporaines, 2010.

Referências

CHANG, J.; ZHAO, K.; PAN, S. Synthesis of 2-arylbenzoxazoles via DDQ promoted oxidative cyclization of phenolic Schiff bases—a solution-phase strategy for library synthesis. **Tetrahedron letters**, Oxford, v. 43, n. 6, p. 951-954, 2002.

CHITTRATAN, P. et al. Efficiency Improvement of Triphenylamine-Based Organic Dyes in DSSCs, An Effects of Linker Moiety. In: **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications, 2013. p. 257-261.

CHO, C. S. et al. Ruthenium-catalyzed synthesis of quinolines from anilines and allylammonium chlorides in an aqueous medium via amine exchange reaction. **Tetrahedron**, Oxford, v. 56, n. 39, p. 7747-7750, 2000.

CHO, C. S. Palladium-catalyzed Sonogashira coupling reaction followed by isomerization and cyclization. **Journal of organometallic chemistry**, v. 690, n. 17, p. 4094-4097, 2005.

CHOI, H. et al. Novel organic sensitizers with a quinoline unit for efficient dye-sensitized solar cells. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Seoul, v. 31, n. 1, p. 125-132, 2010.

CHOU, P-T. et al. Proton-transfer tautomerism in 10-hydroxybenzo [h] quinolines: Heavy atom effects and non-hydrogen-bonded photorotamer formation in 77 K glassy matrixes. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 106, n. 25, p. 5967-5973, 2002.

CONIBEER, G. Third-generation photovoltaics. **Materials today**, Oxford, v. 10, n. 11, p. 42-50, 2007.

COSTA, S. C. S. et al. The entrapment of organic dyes into sol–gel matrix: Experimental results and modeling for photonic applications. **Optical Materials**, v. 30, n. 9, p. 1432-1439, 2008.

CRABTREE, G. W.; LEWIS, N. S. Solar energy conversion. **Physics today**, Melville, v. 60, n. 3, p. 37-42, 2007.

CRIFAR, C.; DOERR, A. A.; LUBELL, W. D. Copper-catalyzed cascade addition route to 2, 3, 4-trisubstituted quinoline derivatives. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v. 56, n. 23, p. 3451-3453, 2015.

CROSBY, G. A.; DEMAS, J. N. Measurement of photoluminescence quantum yields. Review. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 75, n. 8, p. 991-1024, 1971.

CZAPLINSKA, B. et al. Comprehensive exploration of the optical and biological properties of new quinoline based cellular probes. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 144, p. 119-132, 2017.

DABIRI, M.; BAGHBANZADEH, M.; NIKCHEH, M. S. Oxalic acid: an efficient and cost-effective organic catalyst for the Friedländer quinoline synthesis under solvent-free conditions. **Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly**, Springer Verlag, v. 138, n. 12, p. 1249-1252, 2007.

Referências

DAS, B. et al. Application of heterogeneous solid acid catalysts for Friedlander synthesis of quinolines. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 274, n. 1-2, p. 148-152, 2007.

DAS, B. et al. Organic reactions in water: a distinct approach for the synthesis of quinoline derivatives starting directly from Nitroarenes. **Synthesis**, Stuttgart, v. 2011, n. 20, p. 3267-3270, 2011.

DE MARTINO JANNUZZI, G. ; VARELLA, F. K.; GOMES, R. D. M. Sistemas fotovoltaicos conectados à rede elétrica no Brasil: panorama da atual legislação. **International Energy Initiative para an América Latina (IEI-LA) e Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)**, 2009.

DE OLIVEIRA, D. S. B. L. et al. Use of curcumin and glycerol as an effective photoinitiating system in the polymerization of urethane dimethacrylate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapeste, v. 128, n. 3, p. 1671-1682, 2017.

DE, S. K.; GIBBS, R. A. A mild and efficient one-step synthesis of quinolines. **Tetrahedron letters**, Oxford, v. 46, n. 10, p. 1647-1649, 2005.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), **Sumário Mineral 2015**. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia->

Referências

mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2015> Acesso em: 23 de janeiro de 2018.

DOS SANTOS, G. C. et al. Facile synthesis and Photophysical characterization of new Quinoline dyes. **Journal of fluorescence**, Nova iorque, v. 27, n. 1, p. 271-280, 2017.

DOS SANTOS, G. C. et al. Theoretical-Experimental Photophysical Investigations of the Solvent Effect on the Properties of Green-and Blue-Light-Emitting Quinoline Derivatives. **Journal of fluorescence**, Nova iorque, v. 27, n. 5, p. 1709-1720, 2017.

DOS SANTOS, G. C., et al. NbCl₅ a multifunctional reagent for the synthesis of new halogenated aminoquinoline compounds through innovative one-pot reaction and the acidochromism effect. **Tetrahedron**, Oxford, v.74, p.6144-6149, 2018.

DOS SANTOS, G. C., et al. Designing new quinoline-based organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC): a theoretical investigation. **Journal of molecular modeling**, Darmstadt, v.25, p.75, 2019.

DUMOUCHEL, S. et al. Tributylmagnesium ate complex-mediated bromine–magnesium exchange of bromoquinolines: a convenient access to functionalized quinolines. **Tetrahedron letters**, Oxford, v. 44, n. 10, p. 2033-2035, 2003.

DÜRR, M. et al. Tandem dye-sensitized solar cell for improved power conversion efficiencies. **Applied Physics Letters**, College Park, v. 84, n. 17, p. 3397-3399, 2004.

EATON, D. F. Reference materials for fluorescence measurement. **Pure and Applied Chemistry**, Berlim, v. 60, n. 7, p. 1107-1114, 1988.

ELANGOVAN, A. et al. Synthesis and electrogenerated chemiluminescence of donor-substituted phenylquinolinylethynes and phenylisoquinolinylethynes: effect of positional isomerism. **Organic & biomolecular chemistry**, Cambridge, v. 2, n. 11, p. 1597-1602, 2004.

EREZ, Y. et al. Effect of acid on the ultraviolet–visible absorption and emission properties of curcumin. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 118, n. 5, p. 872-884, 2014.

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 Ketones¹. **The Journal of organic chemistry**, Columbus, v. 31, n. 9, p. 2899-2902, 1966.

FISHER, J. P. et al. Photoinitiated polymerization of biomaterials. **Annual review of materials research**, Palo Alto, v. 31, n. 1, p. 171-181, 2001.

Referências

FLECKENSTEIN, C. A.; PLENIO, H. Efficient Suzuki– Miyaura Coupling of (Hetero) aryl Chlorides with Thiophene-and Furanboronic Acids in Aqueous n-Butanol. **The Journal of organic chemistry**, Columbus, v. 73, n. 8, p. 3236-3244, 2008.

FOSTER, R. AA; WILLIS, M. C. Tandem inverse-electron-demand hetero-/retro-Diels–Alder reactions for aromatic nitrogen heterocycle synthesis. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 42, n. 1, p. 63-76, 2013.

FOUASSIER, J. P.; ALLONAS, X.; BURGET, D. Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications. **Progress in organic coatings**, Lausanne, v. 47, n. 1, p. 16-36, 2003.

FOUASSIER, J-P. et al. **Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency**. John Wiley & Sons, 2012.

FOURNET, A. et al. 2-substituted quinoline alkaloids as potential antileishmanial drugs. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, Washington, v. 37, n. 4, p. 859-863, 1993.

FREITAG, M. et al. Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting. **Nature Photonics**, v. 11, n. 6, p. 372, 2017.

FÜRSTNER, A. et al. Iron-catalyzed cross-coupling reactions. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 124, n. 46, p. 13856-13863, 2002.

FUSON, R. C. et al. Mesitaldehyde. **Organic Syntheses**, Nova Iorque, p. 57-57, 1955.

GAJEWSKI, V. ES et al. Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility. **Brazilian dental journal**, Ribeirão Preto, v. 23, n. 5, p. 508-514, 2012.

GANESAN, P. et al. Molecular engineering of 2-quinolinone based anchoring groups for dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 118, n. 30, p. 16896-16903, 2014.

GENOVESE, S. et al. An alternative quinoline synthesis by via Friedländer reaction catalyzed by Yb (OTf) 3. **Tetrahedron letters**, Oxford, v. 52, n. 27, p. 3474-3477, 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, n. 5, p. 514-519, 2009.

GHOSH, P.; MITRA, P. S. Photopolymerization of methyl methacrylate by use of a quinoline–bromine charge-transfer complex as the photoinitiator. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Nova Iorque, v. 13, n. 4, p. 921-930, 1975.

Referências

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

GILCHRIST, T. L. *Heterocyclic Chemistry*. Londres: Prentice Hall, **1997**.

GLADIALI, S. et al. Friedländer synthesis of chiral alkyl-substituted 1, 10-phenanthrolines. **The Journal of organic chemistry**, Columbus, v. 66, n. 2, p. 400-405, 2001.

GONG, Jiawei et al. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 68, p. 234-246, 2017.

GONDEK, E. et al. Optical absorption of 1H-pyrazolo [3, 4-b] quinoline and its derivatives. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Kidlington, v. 60, n. 13, p. 3101-3106, 2004.

GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, Londres, 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.

Referências

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

GU, L. et al. One-Pot Terpolymerization of CO₂, Propylene Oxide and Lactide Using Rare-earth Ternary Catalyst. **Chinese Journal of Chemistry**, Shanghai, v. 30, n. 9, p. 2121-2125, 2012.

GUCHHAIT, S. K.; JADEJA, K.; MADAAN, C. A new process of multicomponent Povarov reaction–aerobic dehydrogenation: synthesis of polysubstituted quinolines. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v. 50, n. 49, p. 6861-6865, 2009.

GUERRA, R. M.; DURAN, I.; ORTIZ, P. FTIR monomer conversion analysis of UDMA-based dental resins. **Journal of oral rehabilitation**, Oxford, v. 23, n. 9, p. 632-637, 1996.

HAGFELDT, A. et al. Dye-sensitized solar cells. **Chemical reviews**, Washington, v. 110, n. 11, p. 6595-6663, 2010.

HAGFELDT, A.; GRATZEL, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, p.49, 1995.

HAN, X. et al. The biosynthesis of papaverine proceeds via (S)-reticuline. **Phytochemistry**, Oxford, v. 71, n. 11-12, p. 1305-1312, 2010.

Referências

HARIKRISHNA, R. et al. Photopolymerization of bis-aromatic and alicyclic based solid urethane acrylate macromonomer in the presence of large excess of reactive diluent. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, Budapeste, v. 112, n. 2, p. 805-813, 2013.

HARINATH, Y. et al. Synthesis, spectral characterization and antioxidant activity studies of a bidentate Schiff base, 5-methyl thiophene-2-carboxaldehyde-carbohydrazone and its Cd (II), Cu (II), Ni (II) and Zn (II) complexes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Kidlington, v. 101, p. 264-272, 2013.

HASHMI, G. et al. Review of materials and manufacturing options for large area flexible dye solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 15, n. 8, 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 de Janeiro de 2018.

HE, Z. et al. The efficient blue photoluminescence of pyrazolo-[3, 4-b]-quinoline derivatives and the energy transfer in polymer matrices. **Journal of luminescence**, Amsterdam, v. 86, n. 1, p. 1-14, 2000.

HO, C-L; WONG, W-Y. Small-molecular blue phosphorescent dyes for organic light-emitting devices. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 37, n. 6, p. 1665-1683, 2013.

Referências

HUANG, P-J J.; CAMERON, T. S.; JHA, A. Novel synthesis of 2, 2-dialkyl-3-dialkylamino-2, 3-dihydro-1H-naphtho [2, 1-b] pyrans. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v. 50, n. 1, p. 51-54, 2009.

IEA. **Key World Energy Statistics** 2017, IEA, Paris. Disponível em <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf>> Acesso em: 15 de Janeiro de 2018.

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

IRFAN, A.; AL-SEHEMI, A. G.; AL-ASSIRI, M. S. Push-pull effect on the electronic, optical and charge transport properties of the benzo [2, 3-b] thiophene derivatives as efficient multifunctional materials. **Computational and Theoretical Chemistry**, Amsterdam, v. 1031, p. 76-82, 2014.

JHA, A. et al. A convenient one-pot synthesis of 2, 2-Dialkyl-2, 3-dihydro-1H-naphtho [2, 1-b] pyrans. **Synlett**, Stuttgart, v. 2007, n. 20, p. 3127-3130, 2007.

JHA, A.; BEAL, J. Convenient synthesis of 12H-benzo [a] xanthenes from 2-tetralone. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v. 45, n. 49, p. 8999-9001, 2004.

Referências

JONES, B. A. et al. Tuning orbital energetics in arylene diimide semiconductors. Materials design for ambient stability of n-type charge transport. **Journal of the American chemical society**, Washington, v. 129, n. 49, p. 15259-15278, 2007.

JOSEPH, B. et al. 3-Aryl-2-quinolone derivatives: synthesis and characterization of in vitro and in vivo antitumor effects with emphasis on a new therapeutical target connected with cell migration. **Journal of medicinal chemistry**, Washington, v. 45, n. 12, p. 2543-2555, 2002.

JUNG, H. S. et al. Coumarin-derived Cu^{2+} -selective fluorescence sensor: synthesis, mechanisms, and applications in living cells. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 131, n. 5, p. 2008-2012, 2009.

JUNIOR, R. F. P. **Nióbio**. In: BRASIL. Departamento Nacional De Produção Mineral. Economia mineral do brasil. Brasília: DNPM, 2009. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2008/niobio/view>>. Acesso em: 30 abril de 2017.

JUNIOR, R. F. P. **Nióbio**. In: BRASIL. Departamento Nacional De Produção Mineral. Economia mineral do brasil. Brasília: DNPM, 2014. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/sumarios/niobio-sumario-mineral-2014/view>>. Acesso em: 15 de Junho de 2017.

KAMLET, M. J., et al. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying

Referências

the generalized solvatochromic equation. **The Journal of organic chemistry**, Columbus, v.48, n.17, p.2877-2887, 1983.

KANAPARTHI, R. K.; KANDHADI, J.; GIRIBABU, L. Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: recent advances. **Tetrahedron**, Oxford, v. 68, n. 40, p. 8383-8393, 2012.

KAWASKI, A.; RABEK, J. F. **Progress in Photochemistry and Photophysics**, v.5, Boca Raton: CRC Press, 1992, 208p.

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

KIM, J. I. et al. Efficient electrogenerated chemiluminescence from cyclometalated iridium (III) complexes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 127, n. 6, p. 1614-1615, 2005.

KIM, S. H. et al. The effect of the number, position, and shape of methoxy groups in triphenylamine donors on the performance of dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 113, p. 390-401, 2015.

Referências

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. et al. Rare-earth metal triflates in organic synthesis. **Chemical reviews**, Washington, v. 102, n. 6, p. 2227-2302, 2002.

KOBAYASHI, S.; ISHITANI, H.; NAGAYAMA, S.. Ln (OTf) 3-or Sc (OTf) 3-Catalyzed Three Components Coupling Reactions between Aldehydes, Amines, and Dienes or Alkenes. Efficient Syntheses of Pyridine and Quinoline Derivatives. **Chemistry letters**, Tokyo, v. 24, n. 6, p. 423-424, 1995.

KOCIUBINSKA, A. et al. A derivative of 5-H-indolo [2, 3-b] quinoline-a novel liposomally-formulated anticancer agent. **Cellular and Molecular Biology Letters**, Wroclaw, v. 7, n. 2, 2002.

KOŚCIEN, E. et al. Optical absorption measurements and quantum-chemical simulations on 1H-pyrazolo [3, 4-b] quinoline derivatives. **Optics communications**, Amsterdam, v. 227, n. 1-3, p. 115-123, 2003.

KOŚCIEN, E. et al. Optical poling of several halogen derivatives of pyrazoloquinoline. **Optics communications**, Amsterdam, v. 242, n. 4-6, p. 401-409, 2004.

Referências

KOUZNETSOV, V. V. et al. Synthesis and spectral data of quinoline products obtained by reaction of N-(4-pyridinyliden) anilines and N-benzylidenaniline with 2, 2-dimethoxypropane (kametani reaction). **Journal of heterocyclic chemistry**, Provo, v. 44, n. 3, p. 551-555, 2007.

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.

KUANG, D. 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, n. 5, 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, v. 2011, n. 15, p. 2157-2162, 2011.

KURTI, L.; CZAKO, B. Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis, San Diego: Academic Press, **2005**.

LACERDA Jr, Valdemar et al. The growing impact of niobium in organic synthesis and catalysis. **Aldrichimica Acta**, Milwaukee v. 45, n. 1, p. 19, 2012.

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

LAMAZZI, C. et al. Expeditious synthesis and cytotoxic activity of new cyanoindolo [3, 2-c] quinolines and benzimidazo [1, 2-c] quinazolines. **Bioorganic & medicinal chemistry letters**, Oxford, v. 10, n. 19, p. 2183-2185, 2000.

LARAS, Y. et al. Synthesis of quinoline dicarboxylic esters as biocompatible fluorescent tags. **The Journal of organic chemistry**, Columbus, v. 77, n. 18, p. 8294-8302, 2012.

LEARDINI, R. et al. Annulation reactions with iron (III) chloride: oxidation of imines. **The Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v. 57, n. 6, 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.

Referências

LELIÈGE, A. et al. Structural modulation of internal charge transfer in small molecular donors for organic solar cells. **Chemical Communications**, Oxford, v. 48, n. 71, p. 8907-8909, 2012.

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.

LEWIS, J. Material challenge for flexible organic devices. **Materials today**, Oxford, v. 9, n. 4, p. 38-45, 2006.

LI, J. J. Name Reactions: a collection of detailed reaction mechanisms, 3rd ed. Springer-Berlin-Heidelberg, **2006**.

LI, X. et al. Molecular iodine-catalyzed and air-mediated tandem synthesis of quinolines via three-component reaction of amines, aldehydes, and alkynes. **Tetrahedron**, Oxford, v. 67, n. 21, p. 3858-3862, 2011.

LIM, K. S. et al. New visible-light photoinitiating system for improved print fidelity in gelatin-based bioinks. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, Washington, v. 2, n. 10, p. 1752-1762, 2016.

Referências

LIN, L-Y. et al. A low-energy-gap organic dye for high-performance small-molecule organic solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 133, n. 40, p. 15822-15825, 2011.

LIU, G-S.; CHANG, C-W. Highly Stable Anodic Electrochromic Aromatic Polyamides Containing N,N,N',N'-Tetraphenyl-p-Phenylenediamine Moieties: Synthesis, Electrochemical, and Electrochromic Properties. **Macromolecules**, Washington, v. 41, n. 5, p. 1667-1674, 2008.

LIPPERT, E. Dipolmoment und Elektronenstruktur von angeregten Molekülen. **Zeitschrift für Naturforschung A**, Berlim, v.10, n.7, p.541-545, 1955.

LIPSHUTZ, B. H.; ABELA, A. R. Micellar catalysis of Suzuki– Miyaura cross-couplings with heteroaromatics in water. **Organic letters**, v. 10, n. 23, p. 5329-5332, 2008.

LIU, S. et al. Synthesis and optical properties of a series of thermally stable diphenylanthrazolines. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 81, n. 3, p. 218-223, 2009.

LIU, S. et al. The photo-and electrochemical properties and electronic structures of conjugated diphenylanthrazolines. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 85, n. 1-2, p. 51-56, 2010.

LIU, X. et al. Design and properties of intermediate-sized narrow band-gap conjugated molecules relevant to solution-processed organic solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 136, n. 15, p. 5697-5708, 2014.

LIU, X-H. et al. Synthesis and in vivo fungicidal activity of some new quinoline derivatives against rice blast. **Pest management science**, v. 73, n. 9, p. 1900-1907, 2017.

LIU, Y-H.; CHEN, C.; YANG, L-M. Diazabutadiene: a simple and efficient ligand for copper-catalyzed N-arylation of aromatic amines. **Tetrahedron letters**, Oxford, v. 47, n. 52, p. 9275-9278, 2006.

LOBATO, K. Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. University of Bath, **2007**. Disponível em: <
http://opus.bath.ac.uk/33734/1/UnivBath_PhD_2007_K_Lobato.pdf > Acesso em 12 de dezembro de 2017.

LU, H.; LOVELL, L. G.; BOWMAN, C. N. Exploiting the heterogeneity of cross-linked photopolymers to create high-T_g polymers from polymerizations performed at ambient conditions. **Macromolecules**, Washington, v. 34, n. 23, p. 8021-8025, 2001.

LUO, Z-G. et al. Synthesis and biological activities of quinoline derivatives as HIV-1 integrase inhibitors. **Chem Res Chin Univ**, v. 25, p. 841-845, 2009.

MACHADO, A. ASC. Importância da logística da via de síntese em Química Verde. **Quim. Nova**, v. 34, n. 7, p. 1291-1297, 2011.

Referências

MAO, M. et al. Comparative studies of organic dyes with a quinazoline or quinoline chromophore as π -conjugated bridges for dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 124, p. 72-81, 2016.

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

MARTÍNEZ, A. G. et al. A new procedure for formylation of less active aromatics. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, Oxford, n. 22, p. 1571-1572, 1990.

MARTÍNEZ, R.; RAMÓN, D. J.; YUS, M. Easy α -alkylation of ketones with alcohols through a hydrogen autotransfer process catalyzed by RuCl₂ (DMSO)₄. **Tetrahedron**, Oxford, v. 62, n. 38, p. 8988-9001, 2006.

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

MATAGA, N; KAIFU, Y; KOIZUMI, M. Solvent effects upon fluorescence spectra and the dipolemoments of excited molecules. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v.29, n.4, p.465-470, 1956.

MCNAUGHTON, B. R.; MILLER, B. L. A mild and efficient one-step synthesis of quinolines. **Organic letters**, v. 5, n. 23, p. 4257-4259, 2003.

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.

MINAEV, B.; BARYSHNIKOV, G.; AGREN, H. Principles of phosphorescent organic light emitting devices. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 1719-1758, 2014.

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.

MIZUKAMI, S. et al. Fluorescence color modulation by intramolecular and intermolecular π - π interactions in a helical zinc (II) complex. **Chemistry of materials**, Washington, v. 17, n. 1, p. 50-56, 2005.

MOGILAIHAH, K.; REDDY, C. S. An efficient Friedlander condensation using sodium fluoride as catalyst in the solid state. **Synthetic Communications**, v. 33, n. 18, p. 3131-3134, 2003.

MOHAMED, G. G.; OMAR, M. M.; HINDY, Ahmed MM. Synthesis, characterization and biological activity of some transition metals with Schiff base derived from 2-thiophene

Referências

carboxaldehyde and aminobenzoic acid. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Kidlington, v. 62, n. 4-5, p. 1140-1150, 2005.

MOHAMMED, I. A.; SUBRAHMANYAM, E. V. S. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some substituted N'-arylidene-2-(quinolin-8-yloxy) aceto hydrazides. **Acta Pharm Sinic**, v. 51, p. 163-8, 2009.

MORANCHO, J. M. et al. Isothermal kinetics of photopolymerization and thermal polymerization of bis-GMA/TEGDMA resins. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapeste, v. 92, n. 2, p. 513-522, 2008.

MORENO, V. F., et al. NbCl₅ Promoted the Efficient Synthesis of Phthalein Derivatives: Optical Characterization and Solvatochromic Effect. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, Provo, (Online), 2019.

MOSZNER, N.; SALZ, U. New developments of polymeric dental composites. **Progress in polymer science**, Londres, v. 26, n. 4, p. 535-576, 2001.

MOSZNER, N.; SALZ, U.; ZIMMERMANN, J. Chemical aspects of self-etching enamel–dentin adhesives: a systematic review. **Dental Materials**, v. 21, n. 10, p. 895-910, 2005.

MÜLLER-BUSCHBAUM, P. et al. Solvent-induced surface morphology of thin polymer films. **Macromolecules**, Washington, v. 34, n. 5, p. 1369-1375, 2001.

Referências

MURUGANANTHAM, N. et al. Synthesis, anticonvulsant and antihypertensive activities of 8-substituted quinoline derivatives. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, v. 27, n. 10, p. 1683-1687, 2004.

NAIDOO, S.; JEENA, V. Synthesis of 2, 4-disubstituted quinoline derivatives via A3-coupling: An ecoscale evaluation. **Synthesis**, Stuttgart, v. 49, n. 12, p. 2621-2631, 2017.

NARASIMHULU, M. et al. Silica supported perchloric acid: A mild and highly efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of poly-substituted quinolines via Friedländer heteroannulation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 266, n. 1-2, p. 114-117, 2007.

NEDELTCHEV, A. K.; HAN, H.; BHOWMIK, P. K. Photoactive amorphous molecular materials based on quinoline amines and their synthesis by Friedländer condensation reaction. **Tetrahedron**, Oxford, v. 66, n. 48, p. 9319-9326, 2010.

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

OH, K.; KNABE, W. E. Lewis acid-promoted electron transfer deoxygenation of epoxides, sulfoxides, and amine N-oxides: the role of low-valent niobium complexes from NbCl₅ and Zn. **Tetrahedron**, Oxford, v. 65, n. 15, p. 2966-2974, 2009.

Referências

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.

OOYAMA, Y.; HARIMA, Y. Photophysical and Electrochemical Properties, and Molecular Structures of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. **ChemPhysChem**, v. 13, n. 18, p. 4032-4080, 2012.

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

PALIMKAR, S. S. et al. Ionic liquid-promoted regiospecific friedlander annulation: novel synthesis of quinolines and fused polycyclic quinolines. **The Journal of organic chemistry**, Columbus, v. 68, n. 24, p. 9371-9378, 2003.

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.

PASTRELLO, B., et al. Novel aminoquinoline-based solvatochromic fluorescence probe: Interaction with albumin, lysozyme and characterization of amyloid fibrils. **Dyes and Pigments**, Oxford, v.173: p.107874, 2020.

Referências

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. et al. New quinoline derivatives: synthesis and evaluation for antiinflammatory and analgesic properties--Note I. **Farmaco (Societa chimica italiana: 1989)**, 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, n. 10, p. 1253-1257, 2012.

PERICHERLA, K.; KUMAR, A.; JHA, A. Povarov-reductive amination cascade to access 6-aminoquinolines and anthrazolines. **Organic Letters**, v. 15, n. 16, p. 4078-4081, 2013.

PINHEIRO, A. C.; BISPO, M. L. F.; SOUZA, M. V. N. A Importância do Núcleo Quinolínico e seus Derivados no Desenvolvimento de Fármacos. **Revista Fitos Eletrônica**, v. 5, n. 03, p. 53-63, 2013.

PVPS, IEA. Trends in photovoltaic applications. Survey report of selected IEA countries between 1992 and 2011. **Report IEA-PVPS T1-21**, 2012.

QIN, C.; CLARK, A. E. DFT characterization of the optical and redox properties of natural pigments relevant to dye-sensitized solar cells. **Chemical physics letters**, Amsterdam, v. 438, n. 1-3, p. 26-30, 2007.

RAUT, S. B.; DHOBLE, S. J.; PARK, K. Amino diphenyl quinoline: a promising blue emitting organic luminescent material. **Indian Journal of Physics**, v. 87, n. 1, p. 19-23, 2013.

REICHARDT, C. Pyridinium N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: Some new findings. **Pure and applied chemistry**, Berlim, v. 76, n.10, p. 1903-1919, 2004

REICHARDT, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. **Chemical Reviews**, Washington, v.94, n.8, p.2319-2358, 1994

REICHARDT, C. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**, 2 ed. Weinheim: Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1988, 628p.

RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: princípios e métodos. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n. 4, 2003.

ROTZOLL, S. et al. Regiospecific Three-Component Access to Fluorescent 2, 4-Disubstituted Quinolines via One-Pot Coupling-Addition-Cyclocondensation-Sulfur Extrusion Sequence. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2010, n. 18, p. 3516-3524, 2010.

ROTZOLL, S. et al. Regiospecific Three-Component Access to Fluorescent 2, 4-Disubstituted Quinolines via One-Pot Coupling-Addition-Cyclocondensation-Sulfur

Referências

Extrusion Sequence. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2010, n. 18, p. 3516-3524, 2010.

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

SATPATI, A. K. et al. Photophysical investigations of the solvent polarity effect on the properties of coumarin-6 dye. **Chemical physics letters**, Amsterdam, v. 407, n. 1-3, p. 114-118, 2005.

SAQRMA, R.; PRAJAPATI, Dipak. Ionic liquid-an efficient recycalable system for the synthesis of 2, 4-disubstituted quinolines via Meyer-Schuster rearrangement. **Synlett**, Stuttgart, n. 19, p. 3001-3005, 2008.

SESHAN, Krishna (Ed.). **Handbook of thin film deposition**. William Andrew, 2012.

SERNA, P. et al. Selective hydrogenation of nitrocyclohexane to cyclohexanone oxime with H₂ on decorated Pt nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v. 263, n. 2, p. 328-334, 2009.

SHANKAR, M. et al. Ru-Catalyzed One-Pot Diannulation of Heteroaryls: Direct Access to π -Conjugated Polycyclic Amides. **Organic letters**, v. 18, n. 24, p. 6416-6419, 2016.

SHENG, R. et al. Colorimetric test kit for Cu²⁺ detection. **Organic letters**, v. 10, n. 21, p. 5015-5018, 2008.

Referências

SHIRI, M. et al. A new and facile access to the 2-(indol-3-yl)-3-nitriloquinolines based on Friedländer annulations. **Tetrahedron**, Oxford, v. 68, n. 30, p. 6059-6064, 2012.

SHIRI, M. et al. A new and facile access to the 2-(indol-3-yl)-3-nitriloquinolines based on Friedländer annulations. **Tetrahedron**, Oxford, v. 68, n. 30, p. 6059-6064, 2012.

SHOCKLEY, W. Problems related top-n junctions in silicon. **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 11, n. 2, p. 81-121, 1961.

SIDERIDOU, I. D.; ACHILIAS, D. S. Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 74, n. 1, p. 617-626, 2005.

SIDERIDOU, I.; TSERKI, V.; PAPANASTASIOU, G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**, v. 23, n. 8, p. 1819-1829, 2002.

SILVA-FILHO, L. C., et al. High stereoselectivity on low temperature Diels-Alder reactions. **Beilstein journal of organic chemistry**, Frankfurt, v. 1, n. 1, p. 14, 2005.

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

Referências

SLODEK, A. et al. Synthesis, Electrochemistry, Crystal Structures, and Optical Properties of Quinoline Derivatives with a 2, 2'-Bithiophene Motif. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2014, n. 24, p. 5256-5264, 2014.

SUPPAN, P. Invited review solvatochromic shifts: The influence of the medium on the energy of electronic states. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 293-330, 1990.

SUPPAN, P. Excited-state dipole moments from absorption/fluorescence solvatochromic ratios. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v.94, n.3, p.272-275, 1983.

SZAFRANIEC-GOROL, G. et al. Novel iridium (III) complexes based on 2-(2, 2'-bithien-5-yl)-quinoline. Synthesis, photophysical, photochemical and DFT studies. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 498-508, 2015.

TAN, R.; SONG, D. C–H and C–S Activations of Quinoline-Functionalized Thiophenes by Platinum Complexes. **Organometallics**, v. 30, n. 6, p. 1637-1645, 2011.

TANAKA, S-Y.; YASUDA, M.; BABA, A. Practical and simple synthesis of substituted quinolines by an HCl– DMSO system on a large scale: remarkable effect of the chloride ion. **The Journal of organic chemistry**, Columbus, v. 71, n. 2, p. 800-803, 2006.

TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Applied physics letters**, College Park, v. 51, n. 12, p. 913-915, 1987.

TOBEY, S. W. The acid dissociation constant of methyl red. A spectrophotometric measurement. **Journal of Chemical Education**, v. 35, n. 10, p. 514, 1958.

TONZOLA, C. J. et al. New n-type organic semiconductors: synthesis, single crystal structures, cyclic voltammetry, photophysics, electron transport, and electroluminescence of a series of diphenylanthrazolines. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 125, n. 44, p. 13548-13558, 2003.

TONZOLA, C. J. et al. New soluble n-type conjugated polymers for use as electron transport materials in light-emitting diodes. **Macromolecules**, Washington, v. 37, n. 10, p. 3554-3563, 2004.

TROST, B. M. The atom economy-a search for synthetic efficiency. **Science**, Nova Iorque, v. 254, p. 1471-1477, 1991.

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

UPADHAYAYA, R. S. et al. Design, synthesis, biological evaluation and molecular modelling studies of novel quinoline derivatives against Mycobacterium tuberculosis. **Bioorganic & medicinal chemistry**, v. 17, n. 7, p. 2830-2841, 2009.

VAN LANDUYT, K. L. et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. **Biomaterials**, v. 28, n. 26, p. 3757-3785, 2007.

VARALA, R.; ENUGALA, R.; ADAPA, S. R. Efficient and rapid Friedlander synthesis of functionalized quinolines catalyzed by neodymium (III) nitrate hexahydrate. **Synthesis**, Stuttgart, v. 2006, 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, n. 41, p. 5709-5712, 2009.

VILSMEIER, A.; HAACK, A. Über die Einwirkung von Halogenphosphor auf Alkylformanilide. Eine neue Methode zur Darstellung sekundärer und tertiärer p-Alkylaminobenzaldehyde. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 119-122, 1927.

WALSER, A.; FLYNN, T.; FRYER, R. I. Nucleophilic displacement of aromatic fluorine. Part IV. Quinolinoquinolines and benzochromenoquinolines. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, Provo, v. 12, n. 4, p. 737-741, 1975.

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, n. 7, p. 1059-1063, 2006.

WU, J.; XIA, H-G.; GAO, K. Molecular iodine: a highly efficient catalyst in the synthesis of quinolines via Friedländer annulation. **Organic & biomolecular chemistry**, Cambridge, v. 4, n. 1, p. 126-129, 2006.

Referências

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

XIAO, F. et al. Sequential catalytic process: synthesis of quinoline derivatives by AuCl₃/CuBr-catalyzed three-component reaction of aldehydes, amines, and alkynes. **Tetrahedron**, Oxford, v. 64, n. 12, p. 2755-2761, 2008.

XU, X. et al. 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. et al. Silver phosphotungstate: A novel and recyclable heteropoly acid for Friedländer quinoline synthesis. **Synthesis**, Stuttgart, v. 2004, n. 14, p. 2381-2385, 2004.

YADAV, J. S. et al. Sulfamic acid: an efficient, cost-effective and recyclable solid acid catalyst for the Friedlander quinoline synthesis. **Tetrahedron letters**, Oxford, v. 46, n. 42, p. 7249-7253, 2005.

YADAV, J. S.; REDDY, B. V. S.; PREMALATHA, K. Bi (OTf) 3-catalyzed Friedländer hetero-annulation: A rapid synthesis of 2, 3, 4-trisubstituted quinolines. **Synlett**, Stuttgart, v. 2004, n. 06, p. 963-966, 2004.

YANO, M. et al. Organic high-spin and mixed-valence systems; synthesis, electrochemical and spectroscopic studies of asymmetric and symmetric tetraaryl-m-phenylenediamines. **Polyhedron**, v. 22, n. 14-17, 2003.

YAO, C. et al. 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, n. 9, p. 3759-3764, 2012.

YE, Q. et al. Relationship of solvent to the photopolymerization process, properties, and structure in model dentin adhesives. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 80, n. 2, p. 342-350, 2007.

YU, J. et al. Molecular Design of Interfacial Modifiers for Polymer-Inorganic Hybrid Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 2, p. 245-252, 2012.

ZACHARY A. SMITH, K.D.T., Ed. **Renewable and Alternative Energy Resources**. Santa Barbara: ABC-CLIO, Inc., p.138, 164ed, 2008.

ZHANG, J. et al. A benzophenone-naphthalimide derivative as versatile photoinitiator of polymerization under near UV and visible lights. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Nova Iorque, v. 53, n. 3, p. 445-451, 2015.

ZHANG, L. et al. 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.

Referências

ZHANG, X.; KALE, D. M.; JENEKHE, S. A. Electroluminescence of multicomponent conjugated polymers. 2. Photophysics and enhancement of electroluminescence from blends of polyquinolines. **Macromolecules**, Washington, v. 35, n. 2, p. 382-393, 2002.

ZHANG, X-L. et al. Microwave-assisted Friedländer Synthesis of Polysubstituted Quinolines Based on Poly (ethylene glycol) Bound Acetoacetate. **Journal of the Chinese Chemical Society**, Taiwan, 58, n. 1, p. 18-23, 2011.

ZHANG, Y.; LI, P.; WANG, L. Iron-catalyzed tandem reactions of aldehydes, terminal alkynes, and primary amines as a strategy for the synthesis of quinoline derivatives. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, Provo, v. 48, n. 1, p. 153-157, 2011.

ZHAO, J. et al. A new role of curcumin: as a multicolor photoinitiator for polymer fabrication under household UV to red LED bulbs. **Polymer Chemistry**, Cambridge, v. 6, n. 28, p. 5053-5061, 2015.

ZHAO, M. T. et al. Study of third-order microscopic optical nonlinearities in sequentially built and systematically derivatized structures. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 93, n. 23, p. 7916-7920, 1989.

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

Referências

ZHUO, F. et al. TMEDA-assisted effective direct ortho arylation of electron-deficient N-heteroarenes with aromatic Grignard reagents. **The Journal of organic chemistry**, Columbus, v. 78, n. 7, p. 3243-3249, 2013.

ZOLFIGOL, M. A. et al. A catalytic and green procedure for Friedlander quinoline synthesis in aqueous media. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 8, n. 8, p. 1214-1218, 2007.

ZOLFIGOL, M. A. et al. Iodine-Catalyzed Friedlander Quinoline Synthesis under Solvent-Free Conditions. **Journal of the Chinese Chemical Society**, Taiwan, v. 54, n. 2, p. 267-271, 2007.