



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
JÚLIO DE MESQUITA FILHO
CAMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS

VITOR FERNANDES MORENO

APLICAÇÃO DE DERIVADOS QUINOLÍNICOS NA
SÍNTESE DE POLÍMEROS

Bauru

2024



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

JÚLIO DE MESQUITA FILHO

CÂMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS



POSMAT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

VITOR FERNANDES MORENO

Aplicação de derivados quinolínicos na síntese de polímeros

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutor Química dos materiais junto ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) – Campus de Bauru.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

Bauru

2024

Moreno, Vitor Fernandes

M843a

Aplicação de derivados quinolínicos na
síntese de polímeros / Vitor Fernandes Moreno.
-- Bauru, 2024

261 p. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual
Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Luiz Carlos da Silva Filho

1. Fotoiniciador. 2. Fotopolimerização. 3.
Derivados Quinolínicos. 4. Polímeros. 5.
Resinas dentárias. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



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

Aos 18 dias do mês de outubro do ano de 2024, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de VITOR FERNANDES MORENO, intitulada ***Aplicação de derivados quinolínicos na síntese de polímeros***. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Profa. Dra. BEATRIZ ELEUTERIO GOI (Participação Presencial) do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Unesp/ Câmpus de Presidente Prudente, Profa. Dra. CARLA CRISTINA SCHMITT CAVALHEIRO (Participação Presencial) do(a) Departamento de Físico-Química / Universidade de São Paulo- São Carlos, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO (Participação Presencial) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof. Dr. RODRIGO CARDOSO DE OLIVEIRA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Ciências Biológicas / Faculdade de Odontologia de Bauru - USP. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO

Documento assinado digitalmente
LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO
Data: 21/10/2024 10:24:08-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente aos meus pais, Edson e Oulivana, que ajudaram a me tornar quem sou. Se basearam nas experiências por eles vividas para me proporcionar uma criação de carinho, amor e respeito. Apesar das dificuldades enfrentadas pelos caminhos sinuosos dessa vida nunca nos faltou nada e sempre se mostraram motivados em me passar bons princípios e educação. Desde cedo me incentivaram aos estudos, vendo nisso uma forma de eu ter mais oportunidades na vida em relação ao que eles tiveram. Em alguns momentos foram necessárias renúncias tanto de minha parte quanto da deles, porém acredito hoje ser alguém que os orgulha. Espero carregar a perseverança e a força de minha mãe além da sabedoria e sensatez de meu pai até último dia.

Ao meu irmão Luiz Otávio, motivo de busca incessante da minha melhor versão, alguém que ele possa se espelhar e trilhar o caminho do bem, da responsabilidade, do amor e da superação.

À minha namorada Bárbara, que esteve ao meu lado durante toda essa jornada; foi minha confidente, minha amiga, minha força, minha motivação e sempre acreditou em mim; entrou na minha vida para somar e para mostrar que eu poderia ser um homem melhor e mais feliz. De diversas maneiras me fez evoluir e me ofereceu todo amor, carinho, respeito e atenção. Sem ela esta jornada teria sido mais opaca e repleta de obstáculos intransponíveis, sua presença me iluminou e fortalece meu desejo de seguir adiante.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, pelas graças concedidas e por ter me guiado no caminho da verdade e do bem.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos, meu orientador que ainda em 2014 acreditou em mim, dando a oportunidade de trabalhar junto ao seu grupo de pesquisa. Agradeço a motivação, conselhos, críticas e estímulos que moveram a execução dos meus projetos. Também sou grato pelo suporte nos momentos difíceis, compartilhando as conquistas alcançadas e sendo capaz de comprar algumas ideias que este inquieto doutorando teve durante a pós-graduação. Obrigado por me encorajar, ensinar, respeitar minha liberdade de investigação e auxiliar tanto científica quanto profissionalmente dentro da Universidade. A convivência com o grupo trouxe muitos ensinamentos que livros e aulas não seriam capazes de oferecer. Obrigado pela confiança depositada em mim.

Ao meu supervisor no Doutorado Sanduíche realizado na Université de Pau et des Pays de l'Adour, Dr. Roger Clive Hiorns que abriu as portas para essa oportunidade incrível que vivi. Agradeço pelo suporte, paciência, centenas de reuniões pelo Zoom e discussões que enriqueceram meu conhecimento. Também agradeço aos co-supervisores Christine Lartigau-Dagron, Didier Begué e Antoine Bousquet.

Aos meus colegas de laboratório e de pesquisa, em especial aos Doutores Lucas Martins, Giovanny Carvalho e Bruno Sacoman e ao meu amigo Gabriel que mudaram minha visão para questões imprescindíveis como trabalho, ciência, disciplina, caráter, família, ideais, metas, convívio, entre muitas outras. Emprestaram seus conhecimentos e me apoiaram em todas as situações que apareceram. Foram e são a minha inspiração na tentativa de ser um pesquisador e um químico melhor. Espero que nossa amizade se perpetue.

Aos demais membros do Laboratório que foram importantes em minha jornada – Bruna, Willian, Marcelo, Júlia e demais - pela troca de experiências, pelos trabalhos realizados, pelos cafés, bolos, centos de salgadinho, churrascos, congressos, idas à Ribeirão, convivência, palavras de conforto e de apoio, brincadeiras e teorias complexas; vocês tornaram tudo melhor e fizeram do laboratório a minha segunda casa (ou a primeira).

Aos amigos do IPREM: Cachaneski, Benny, Ali, Karama, Thaiana, Giovana, Gaëlle, Aline, Luis, Alejandro, Sabuj, Aranya, Beatrice, Valentina, Naziha, Gabriel, Maria, Yuping, Marina, Tonia e Camilla, entre muitos outros que tornaram meu intercâmbio melhor do que eu imaginava. Foram seis meses que parecem ter passado em seis semanas com a intensidade de seis anos. Obrigado pelo acolhimento e por compartilharem comigo momentos inesquecíveis.

Agradeço também aos meninos da Farwest, parceiros república e da vida na cidade do lanche. Me fizeram e compreender melhor a vida em diversos âmbitos; foram vários dias compartilhando experiências com pessoas de diversos lugares, com diferentes costumes. Meu agradecimento imenso tanto aos que me acolheram quando cheguei: Mateus Paulozzi, Gustavo, Tomás, Emanuel e Del; àqueles que chegaram depois e tive a incumbência de acolher: Mateus Torquato e Rafael. Também agradeço ao meu amigo Beraldo pelos três anos de perrengues com os apartamentos no Flamboyants.

À Faculdade de Ciências e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Unesp de Bauru, a qual sou vinculado desde 2012 e se faz presente em grande parte da minha vida.

Ao Prof. Dr. Daniel Rinaldo com quem tive o prazer de realizar meus estágios docência, sempre auxiliando com as aulas e orientações acadêmicas se tornando um grande aliado com suas palavras, sabedoria e parceria.

Ao Prof. Dr. Gilbert e seus alunos Rafael e Caroline pela atenção, parcerias, análises e materiais fornecidos.

Ao Prof. Dr. Augusto Batagin Neto e seu aluno Bruno Hori Barboza pela colaboração com simulações computacionais.

Ao Prof. Dr. Adilson Yoshio Furuse pelas ideias, atenção e materiais fornecidos.

Aos demais Professores que foram fundamentais para meu processo de aprendizagem.

Ao Vágner, secretário do Departamento de Química, que viabilizou diversos pedidos e processos internos, sempre com muita atenção e responsabilidade.

Aos técnicos dos laboratórios didáticos da Unesp de Bauru, em especial Toninho e Ralph. Aos dos técnicos da USP de Ribeirão: Vinicius Palaretti e Jacqueline Nakau pelas análises de RMN e HRMS e aos técnicos do IPREM, Marie Helene e Anthony pelo suporte.

À CAPES pela bolsa do Programa de Excelência Acadêmica, Processo nº 88887.817524/2023-00 e pela bolsa do Programa CAPES-PrInt, Processo nº 88887.892308/2023-00 e pelo incentivo à pesquisa.

À CBMM pelo pentacloro de nióbio e à FGM Dental Group pela carga de vidro.

Agradeço a CNPQ, FAPESP, PROpe e demais órgãos que cederam apoio financeiro ao grupo.

Aos demais colaboradores que auxiliaram na concepção e realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

RESUMO

Atualmente as resinas compostas a base de monômeros acrilados são os principais materiais para restaurações odontológicas por demonstrarem bons desempenhos clínicos e estéticos. No entanto, a polimerização incompleta e consequente lixiviação são identificadas como os principais problemas destes biomateriais, cuja da longevidade está estimada em 10 anos. Ao longo dos últimos anos vários estudos têm buscado por componentes capazes de exibir melhorias em relação à quebras, trincas e desgastes, considerando também o uso de compostos com a menor toxicidade possível e com preços acessíveis, visando um potencial de popularidade destas restaurações que são cada vez mais procuradas por pacientes e profissionais do mundo inteiro. Neste trabalho, foram desenvolvidos derivados quinolínicos inéditos para emprego e avaliação de seus desempenhos na ação fotoiniciadora de produção de polímeros a base de monômeros acrilados. Estudou-se o efeito provocado pelas mudanças sintéticas nos grupos terminais dos compostos além de uma comparação direta com aquele que é o fotoiniciador mais utilizado atualmente na composição das resinas comercializadas, a canforquinona. Os fotoiniciadores nitroquinolínicos exibiram os melhores resultados de fotopolimerização indicando eficiência na obtenção de polímeros rígidos com valores maiores que 65% na polimerização do UDMA em apenas 60 segundos. Também foi estudada a estabilidade térmica, a taxa de perda de massa e a transição vítrea dos polímeros gerados e dos fotoiniciadores por TG-DTA e DSC, além de análises morfológicas por MEV, de sorção e solubilidade dos polímeros em água e da polimerização com a adição de carga inorgânica. As propriedades ópticas também chamaram atenção, apresentando cores semelhantes às dos dentes naturais, além de fluorescência sob irradiação de luz UV, algo comumente presente nos materiais restauradores. Na segunda parte do trabalho, alguns dos derivados obtidos foram empregados para a produção de polifulerenos com potencial uso em dispositivos eletrônicos orgânicos. Foi comprovada sinteticamente formação dos compostos de interesse, exibindo resultados interessantes que corroboram com a versatilidade que os derivados quinolínicos apresentam na química de polímeros, tanto em termos de síntese quanto em características que são procuradas nos materiais aqui estudados.

Palavras-chave: Fotoiniciadores, Fotopolimerização Derivados Quinolínicos, Polímeros, Resinas dentárias.

ABSTRACT

Nowadays, composite resins based on acrylate monomers are the main materials for dental restorations due to their good clinical and aesthetic performance. However, incomplete polymerization and consequent leaching are identified as the main problems of these biomaterials, whose longevity is estimated at 10 years. Over the past few years, several studies have sought components capable of showing improvements in terms of breakage, cracks, and wear, also considering the use of compounds with the lowest possible toxicity and affordable prices, aiming at the potential popularity of these restorations, which are increasingly sought after by patients and professionals worldwide. In this work, novel quinoline derivatives were developed for use and evaluation of their performance in the photoinitiating action of polymer production based on acrylate monomers. The effect caused by synthetic changes in the terminal groups of the compounds was studied, in addition to a direct comparison with the most currently used photoinitiator in the composition of commercial resins, camphorquinone. The nitroquinoline photoinitiators exhibited the best photopolymerization results, indicating efficiency in obtaining rigid polymers with values greater than 65% in the polymerization of UDMA in just 60 seconds. The thermal stability, mass loss rate, and glass transition of the generated polymers and photoinitiators were also studied by TG-DTA and DSC, as well as morphological analyses by SEM, sorption and solubility of the polymers in water, and polymerization with the addition of inorganic filler. The optical properties also drew attention, presenting colors similar to natural teeth, as well as fluorescence under UV light irradiation, something commonly present in restorative materials. In the second part of the work, some of the obtained derivatives were used for the production of polyfullerenes with potential use in organic electronic devices. The synthetic formation of the compounds of interest was proven, showing interesting results that corroborate the versatility that quinoline derivatives present in polymer chemistry, both in terms of synthesis and characteristics sought in the materials studied here.

Keywords: Photoinitiators, Photopolymerization Quinoline Derivatives, Polymers, Dental resins.

EPÍGRAFE

“Toda a nossa ciência comparada com a realidade, é primitiva e infantil - e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos.”

(Albert Einstein)

“Ninguém pode construir em teu lugar as pontes que precisarás passar, para atravessar o rio da vida – ninguém, exceto tu, só tu. Existem, por certo, atalhos sem números, e pontes, e semideuses que se oferecerão para levar-te além do rio; mas isso te custaria a tua própria pessoa; tu te hipotecarias e te perderias. Existe no mundo um único caminho por onde só tu podes passar. Onde leva? Não perguntes, segue-o!”

(Friedrich Nietzsche)

*De tudo ficaram três coisas...
A certeza de que estamos começando...
A certeza de que é preciso continuar...
A certeza de que podemos ser interrompidos
antes de terminar...
Façamos da interrupção um caminho novo...
Da queda, um passo de dança...
Do medo, uma escada...
Do sonho, uma ponte...
Da procura, um encontro!*

(Fernando Sabino)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espectro de irradiação de um fotopolimerizador comumente utilizado em odontologia.....	37
Figura 2: Espectro de irradiação do fotopolimerizador Valo™.....	39
Figura 3: Estrutura do núcleo quinolínico e respectivas posições de substituição.....	42
Figura 4: Produtos naturais que apresentam o núcleo quinolínico em sua constituição: papaverina (I), criptolepina (II), camptotecina (III) e mefloquina (IV).....	42
Figura 5: Infográfico que demonstra o aumento na quantidade de publicações envolvendo derivados quinolínicos.....	44
Figura 6: Exemplos de polímeros contendo grupos quinolínicos que já foram estudados por outros grupos de pesquisa.....	49
Figura 7: Estrutura da quinolina amarela, bastante utilizada na estereolitografia.....	50
Figura 8: Alguns dos principais monômeros comerciais utilizados nas resinas compostas.....	51
Figura 9: Espaçadores utilizados em nossos estudos.....	59
Figura 10: Preparo de resinas fotopolimerizáveis: a) monômero + fotoiniciador + co-iniciador; b) Superfície de Teflon, molde de Teflon bipartido e anel de PVC; c) aplicação de resina sobre molde de Teflon; d) irradiação de luz no sistema, mostrando um polímero fluorescente.....	61
Figura 11: Equipamentos fotopolimerizadores utilizados neste trabalho: a) fotopolimerizador de luz azul, comumente utilizado para polimerização de resinas contendo canforquinona; b) fotopolimerizador de luz ultravioleta que já foi muito utilizada para fotopolimerizações.....	62
Figura 12: Orbitais HOMO e LUMO do dieno e do dienófilo nas reações de demanda direta e inversa de elétrons.....	80
Figura 13: Espectro de RMN ¹ H da molécula 1.3.a em DMSO-d ₆	81
Figura 14: Dados espectroscópicos de RMN de ¹³ C do composto 1.3.a (DMSO-d ₆).....	83
Figura 15: Espectro de absorção no UV-Vis para os compostos hidroxilados e metacrilados (1x10 ⁻⁵ em EtOAc).....	90
Figura 16: Espectros de absorção e emissão dos derivados quinolínicos QNMA e QNOH	96
Figura 17: Espectros de FTIR para a fotopolimerização do UDMA sob luz UV em diferentes tempos.....	97
Figura 18: Espectros de absorção dos derivados quinolínicos, da canforquinona e região de emissão dos fotopolimerizadores utilizados.....	98
Figura 19: Graus de conversão das resinas utilizando QNOH como fotoiniciador sob diferentes irradiações	98

Figura 20: Graus de conversão das resinas utilizando QNMA como fotoiniciador sob diferentes irradiações.....	99
Figura 21: Comparação entre fotoiniciadores quinolínicos e canforquinona sob irradiação de luz azul.....	100
Figura 22: Comparação entre fotoiniciadores de quinolina e canforquinona sob irradiação ultravioleta.....	101
Figura 23: Taxa máxima de polimerização sob irradiação de luz azul para os fotoiniciadores estudados.....	102
Figura 24: Taxa máxima de polimerização sob irradiação de luz UV para os fotoiniciadores estudados.....	103
Figura 25: Comportamento do composto QNMA sob irradiação da luz azul.....	104
Figura 26: Comportamento do composto QNOH sob irradiação da luz azul.....	105
Figura 27: Comportamento do composto QNMA na presença de EBD sob irradiação da luz azul.....	106
Figura 28: Comportamento do composto QNOH na presença de EBD sob irradiação da luz azul.....	106
Figura 29: Comportamento do composto QNMA sob irradiação da luz UV.....	107
Figura 30: Comportamento do composto QNOH sob irradiação da luz UV.....	108
Figura 31: Comportamento do composto QNMA na presença de EDB sob irradiação da luz UV.....	109
Figura 32: Comportamento do composto QNOH na presença de EDB sob irradiação da luz UV.....	109
Figura 33: Comportamento do composto QNMA na presença de EDB e UDMA sob irradiação da luz UV.....	110
Figura 34: Solução do composto QNMA na presença de EDB antes e após 300 segundos de irradiação de luz UV.....	111
Figura 35: Comportamento do composto CQ sob irradiação da luz UV.....	112
Figura 36: Comportamento do composto CQ sob irradiação da luz azul.....	112
Figura 37: Comportamento do composto CQ na presença de EDB e UDMA sob irradiação da luz UV.....	113
Figura 38: Comportamento do composto CQ na presença de EDB e UDMA sob irradiação da luz azul.....	114

Figura 39: Níveis de energia de fronteira e energia de banda proibida (E_{gap}) de: a) QNMA , HOQMA , D-HOQMA , b) QNOH , HOQOH , D-HOQOH , OQO , D-OQO e c) CQ , EDB , UDMA	116
Figura 40: Representação gráfica de a) D-HOQMA , b) D-HOQOH e c) D-OQO	117
Figura 41: Distribuições de orbitais moleculares de fronteira espacial KS de a) D-HOQMA , b) D-HOQOH e c) D-OQO	117
Figura 42: Distribuições espaciais de orbitais moleculares da fronteira KS de a) HOQMA , b) HOQOH e c) OQO	118
Figura 43: Distribuições de carga atômica derivadas de CAFI e MEP em a) QNMA , b) HOQMA e c) QNOH , d) HOQOH , e) OQO monômeros baseados em quinolina.....	119
Figura 44: CAFI e distribuição de carga de a) CQ , b) EDB e c) UDMA	120
Figura 45: Espectros de absorção teórica de a) QNMA , b) HOQMA e c) D-HOQMA . As linhas verticais representam os 10 primeiros estados excitados singlete.....	121
Figura 46: Espectros de absorção teórica de a) QNOH , b) HOQOH , c) OQO , d) D-HOQOH e e) D-OQO . As linhas verticais representam os 10 primeiros estados excitados singlete....	122
Figura 47: Curvas TG/DTG-DTA de a) QNOH , b) QNMA e os respectivos polímeros obtidos aplicando-os como fotoiniciadores: c) PUQNOH e d) PUQNMA	124
Figura 48: a) Curva DSC (1º aquecimento), b) ampliação da curva DSC, e c) a (k) imagens microscópicas obtidas através de análise DSC (foto-DSC) para a amostra QNOH	126
Figura 49: a) Curvas cíclicas de DSC obtidas para as amostras, b) ampliação do 1º aquecimento das amostras QNOH e QNMA , c) imagens microscópicas obtidas através do 1º aquecimento (foto-DSC) para a amostra QNMA , e d) ampliação do aquecimento DSC estágios de polímeros.....	128
Figura 50: Espectros de absorção no UV-Vis dos polímeros de UDMA com diferentes fotoiniciadores quinolínicos.....	130
Figura 51: Poli-UDMA produzido com o derivado QNMA sob a) luz ambiente, b) luz UV 365 nm.....	130
Figura 52: Espectros de fluorescência dos polímeros sintetizados.....	131
Figura 53: Polímeros sob diferentes irradiações a) PUQNOH e b) PUQNMA sob luz ambiente; c) PUQNOH e d) PUQNMA sob irradiação de luz ultravioleta (365 nm).....	132
Figura 54: Detalhe de uma restauração sob a) luz ambiente; b) luz ultravioleta.....	133
Figura 55: Imagens de MEV (300 x) para a) PUQNMA , b) PUQNOH , c) PUQNMA fotopolimerizado por 10 segundos e d) PUQNOH fotopolimerizado por 10 segundos.....	134

Figura 56: Espectros UV-Vis da resina contendo a) QNOH e b) fotoiniciador QNMA no dia 0, dia 7 e dia 21 sob congelamento e armazenamento em temperatura ambiente.....	136
Figura 57: a) resinas de UDMA + EBD + QNMA (em cima) e QNOH (embaixo); b) as mesmas resinas da figura anterior com a adição da carga de vidro; c) resinas contendo a carga inorgânica em uma fotografia com uso do flash (alta exposição à luz).....	140
Figura 58: Resinas fluorescentes contendo carga inorgânica, 1- resina contendo QNMA formada a partir de luz ultravioleta, 2- QNMA polimerizado sob luz azul, 3- QNOH formado sob irradiação de luz ultravioleta, 4 – QNOH formado sob luz azul.....	141
Figura 59: Resultados de conversão utilizando o glicerol como co-iniciador.....	144
Figura 60: Espectros de absorção no UV-Vis das aminoquinolinas estudadas.....	147
Figura 61: Espectros de absorção e emissão para o composto 5.7.a em THF.....	155
Figura 62: Prováveis conformações de bi-substituições em substratos de fulereno.....	165
Figura 63: Infográfico contendo o histórico evolutivo da eficiência das células solares.....	166
Figura 64: Camadas necessárias para a montagem de células solares simples.....	167
Figura 65: Exemplificação da nomenclatura dada aos compostos utilizados nesta parte do trabalho.....	171
Figura 66: Estruturas dos derivados quinolínicos que foram levados para o desenvolvimento do trabalho.....	172
Figura 67: Estruturas dos compostos-alvo das reações entre derivados quinolínicos e derivados de C ₆₀ via Reação de Prato.....	180
Figura 68: Procedimento experimental para a síntese de novos polifulerenos: a) Mistura reacional estabilizada; b) interrupção da reação em metanol; c) filtragem; d) lavagem do sólido utilizando o Soxhlet; e) produto resultante da síntese.....	182
Figura 69: Estruturas dos compostos-alvo das reações entre derivados quinolínicos e derivados de C ₆₀ via Reação Diels-Alder.....	184
Figura 70: Comparação entre os espectros de ¹ H de R5 e PCBM puro.....	185
Figura 71: Comparação entre os espectros de ¹³ C de R5 e PCBM puro.....	186
Figura 72: Comparação entre os espectros HMBC de R5 e PCBM puro.....	187
Figura 73: Resultados obtidos após as corridas de cromatografia por exclusão de tamanho que indicam o avanço da reação na formação de um produto de maior tamanho molecular.....	188
Figura 74: Amostras preparadas para injeção no cromatógrafo de exclusão de tamanho.....	189
Figura 75: Espectros de absorção no UV-vis dos compostos contendo o C ₆₀ como substrato.....	190

Figura 76: Espectros de absorção no UV-vis dos compostos contendo o PCBM como substrato.....	190
Figura 77: Espectros de absorção para os derivados quinolínicos estimados por cálculos computacionais.....	191
Figura 78: Reagentes encontrados no IPREM com potencial para uso para a produção de diferentes quinolinas.....	193
Figura 79: Comparação entre os espectros UV-Vis dos derivados de quinolina e antrazolínicos.....	197
Figura 80: Comparação entre os espectros UV-Vis de PCBM, C60 e seus derivados.....	199

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Sistemas de fotopolimerização do Tipo I e do Tipo II.....	32
Esquema 2: Etapas de funcionamento do sistema canforquinona-amina terciária.....	38
Esquema 3: Síntese de Skraup para a obtenção da quinolina, reportada em 1879.....	45
Esquema 4: Síntese de Friedlander para a obtenção da quinolina, reportada em 1882.....	45
Esquema 5: Reação de Povarov para produção de um derivado quinolínico utilizando um ácido de Lewis como catalisador.....	46
Esquema 6: RMC de quinolinas com FeCl_3	47
Esquema 7: Polímero com grupo quinolínico utilizado como sensor para detecção de íon mercúrio.....	48
Esquema 8: Síntese de polímeros de UDMA utilizando derivados quinolínicos como fotoiniciadores.....	50
Esquema 9: Obtenção dos derivados nitroquinolínicos utilizando o NbCl_5 como catalisador..	54
Esquema 10: Obtenção dos derivados nitroquinolínicos utilizando o HCl como catalisador....	55
Esquema 11: Esterificação entre um derivado quinolínico e um haleto de acila.....	56
Esquema 12: Obtenção dos derivados aminoquinolínicos por meio do sistema Pd/C e hidrazina.....	57
Esquema 13: Redução das nitroquinolinas utilizando uma mistura Zn/NbCl_5 , um agente redutor seletivo.....	58
Esquema 14: Proposta de obtenção dos derivados quinolínicos com grupos espaçadores.....	60
Esquema 15: RMC para a síntese de derivados de 6-nitro-4-fenilquinolinas em NbCl_5	77
Esquema 16: Proposta mecanística da formação dos derivados 6-nitro-4-fenilquinolínicos....	79
Esquema 17: Estruturas dos compostos metacrilados.....	88
Esquema 18: Mecanismo de esterificação para obtenção dos derivados metacrilados.....	89
Esquema 19: Proposta mecanística para geração de radicais nos fotoiniciadores quinolínicos.....	115
Esquema 20: Geração de radicais no Glicerol.....	143
Esquema 21: Mecanismo da redução do grupo NO_2 dos derivados nitroquinolínicos.....	145
Esquema 22: Redução das nitroquinolinas para aminoquinolinas.....	146
Esquema 23: Metacrilção dos derivados aminoquinolínicos.....	150
Esquema 24: Testes sintéticos realizados para obtenção de derivados quinolínicos contendo grupos espaçadores.....	153
Esquema 25: Variações estruturais na anilina da RMC.....	154

Esquema 26: Síntese com variação do alcino na RMC.....	156
Esquema 27: Testes de metacrilção de diferentes compostos.....	157
Esquema 28: Algumas das reações orgânicas mais utilizadas para modificações estruturais no fulereno.....	163
Esquema 29: Obtenção dos derivados de polifulerenos utilizando a Reação de Prato.....	173
Esquema 30: Obtenção dos derivados de polifulerenos utilizando a reação de Diels-Alder...	174
Esquema 31: Mecanismo geral para a formação de ilídeos a partir de um derivado de aldeído e sarcosina.....	182
Esquema 32: Proposta mecanística para a não formação do produto a partir da reação do derivado quinolínico contendo o grupo ciano (-CN).....	183
Esquema 33: Exemplos de quinolinas possíveis de serem sintetizadas no IPREM.....	194
Esquema 34: Ilustração das estruturas para a obtenção de derivados antrazolínicos utilizando reagentes disponíveis no IPREM.....	195
Esquema 35: Outras reações realizadas durante o desenvolvimento do trabalho.....	196
Esquema 36: Repetição das reações R5 e R7 com algumas mudanças nas condições reacionais.....	198

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Informações sobre as amins utilizados no trabalho.....	70
Tabela 2: Informações sobre os derivados de aldeído utilizados no trabalho.....	71
Tabela 3: Informações sobre os alcinos utilizados no trabalho.....	74
Tabela 4: Informações sobre os coiniadores utilizados no trabalho.....	74
Tabela 5: Informações sobre os espaçadores utilizados no trabalho.....	74
Tabela 6: Informações sobre outros reagentes utilizados no trabalho.....	75
Tabela 7: Rendimentos dos derivados quinolínicos utilizando NbCl ₅ como catalisador.....	78
Tabela 8: Rendimentos dos derivados quinolínicos utilizando HCl como catalisador.....	81
Tabela 9: Dados espectrais de RMN de ¹ H do derivado 1.3.a (DMSO-d ₆).....	82
Tabela 10: Dados espectrais de RMN de ¹³ C do derivado 1.3.a (DMSO-d ₆).....	83
Tabela 11: Resultados das fotopolimerizações utilizando os derivados 1.1.a , 1.2.a e 1.3.a como fotoiniciadores.....	84
Tabela 12: Absorção máxima dos derivados nitroquinolínicos hidroxilados à 1x10 ⁻⁵ em EtOAc.....	88
Tabela 13: Absorção máxima dos derivados nitroquinolínicos metacrilados à 1x10 ⁻⁵ em EtOAc.....	89
Tabela 14: Resultados de fotopolimerização utilizando o derivado QNMA como fotoiniciador.....	91
Tabela 15: Resultados de fotopolimerização utilizando o derivado QNOH como fotoiniciador.....	93
Tabela 16: λ_{abs} = máximo de absorção, λ_{ems} = máximo de emissão, ΔE = Deslocamento de Stokes, ϵ = coeficiente de absorvidade molar, e ϕ_f = rendimento quântico.....	95
Tabela 17: Faixas de temperatura (θ), perdas de massa (Δm), temperaturas de pico (T_p), taxas máximas de degradação (MDR) e temperatura da taxa máxima de degradação (T_{MDR}) observadas para cada etapa no TG/DTG-DTA das amostras.....	124
Tabela 18: Dados de sorção/dessorção de água para os polímeros sintetizados por 60 dias.....	135
Tabela 19: Composição das resinas contendo carga inorgânica.....	138
Tabela 20: Ensaio de fotopolimerização utilizando o glicerol como coiniador.....	142
Tabela 21: Absorção máxima dos derivados aminoquinolínicos à 1x10 ⁻⁵ em CH ₂ Cl ₂	147
Tabela 22: Resultados das fotopolimerizações utilizando derivados quinolínicos aminados.....	148
Tabela 23: Ensaio de fotopolimerização com derivados metacrilados.....	151

Tabela 24: Reagentes utilizados nesta parte do trabalho.....177

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

η - Índice de refração

AL - Ácido de Lewis

BAPO - Óxido de bisfenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina

Bis-EMA – Bisfenol-A etoxilado dimetacrilato

Bis-GMA – Bisfenol-A glicidilmetacrilato

C₆₀ - Fulereno

CBMM - Companhia Brasileira de e Mineração e Metalurgia

CCD - Cromatografia de camada delgada

Co - Coiniciador

CQ - Canforquinona

d - Duplete

dd - Duplo duplete

DMAMA - *N,N*-dimetilaminoetil metacrilato

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DTA - Análise térmica diferencial

DFT - Teoria do funcional da densidade

DTG - Termogravimetria derivada

E₀ - estado fundamental

EDB - 4-dimetilaminobenzoato de etila

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

GDE - Grupos doadores de elétrons

GLI - Glicerol

GRE - Grupos retiradores de elétrons

h ν - Fótons de luz

HDPCs - *Human dental Pulp cells* - Células da polpa dentária humana

HEMA - 2-hidroximetilmetacrilato

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

HRMS - *High resolution mass spectroscopy* - Espectrometria de Massas de Alta Resolução

Hz - Hertz

IC - *Internal conversion* - Conversão interna

ISC - *Intersystem crossing* - Cruzamento intersistemas (CIS)

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada.

IV - Infravermelho

J - Constante de acoplamento

LED - Diodo emissor de luz

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

m - Multiplete

MEV - Microscopia eletrônica de varredura - Microscopia eletrônica de varredura

MIR- Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio

mW/cm² - Miliwatts por centímetro quadrado

nm - Nanômetro

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

PCBM - Éster metílico do ácido fenil-C₆₁-butírico

P.F - Ponto de fusão

PI - *Photoinitiator* - Fotoiniciador

ppm - Partes por milhão

PVC - Policloreto de polivinila

R – Radical orgânico

RMC - Reação multicomponente

RMN - Ressonância magnética nuclear.

RMN ¹³C - Ressonância magnética nuclear de carbono 13

RMN ¹H - Ressonância magnética nuclear de próton

RV - Relaxação vibracional

S₀ - Singlete fundamental

S₁ - Singlete primeiro

S₂ - Singlete segundo

t - Triplete

t. a. - Temperatura ambiente

TEGDMA - Trietilenoglicol dimetacrilato

TG - Termogravimetria

Tg- Temperatura de transição vítrea

TMD - Taxa máxima de degradação

TMS - Tetrametilsilano

TPO - Óxido de Difênil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina

UA - Unidade arbitrária

UDMA - Uretano dimetacrilato

UV-vis - Ultravioleta-visível

ΔE - Variação de energia/ deslocamento de Stokes

ϵ - Absortividade molar (coeficiente de extinção molar)

λ_{abs} - Comprimento de onda de absorção

λ_{ems} - Comprimento de onda de emissão

λ_{max} - Comprimento de onda máximo de absorção

Φ_f - Rendimento quântico de fluorescência

Sumário

Capítulo I

1	INTRODUÇÃO.....	30
1.1	POLÍMEROS	30
1.2	A FOTOPOLIMERIZAÇÃO E SUAS APLICAÇÕES	32
1.3	BIOMATERIAIS.....	33
1.4	RESINAS COMPOSTAS.....	34
1.5	DERIVADOS QUINOLÍNICOS: SÍNTESE, IMPORTÂNCIA E UTILIZAÇÃO	41
1.6	DERIVADOS QUINOLÍNICOS APLICADOS EM POLÍMEROS	48
2	OBJETIVOS.....	52
2.1	Objetivo geral	52
2.2	Objetivos específicos	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
3.1.1	Síntese de derivados 6-nitro-4-fenilquinolínicos (nitroquinolinas) com $NbCl_5$	53
3.1.2	Síntese de derivados 6-nitro-4-fenilquinolínicos (nitroquinolinas) com HCl	54
3.1.3	Reação de metacrilatação	55
3.1.4	Redução do grupo nitro ($-NO_2$) para amino ($-NH_2$) com hidrazina	56
3.1.5	Redução do grupo nitro ($-NO_2$) para amino ($-NH_2$) com o sistema $Zn/NbCl_5$	57
3.1.6	Inserção de grupos espaçadores nas quinolinas	58
3.2	PROCEDIMENTO DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO	60
3.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS.....	62
3.3.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	62
3.3.2	Espectrometria de Massas de Alta Resolução (High resolution mass spectroscopy - HRMS).....	63
3.3.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy - FTIR).....	63
3.3.4	Espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis)	63
3.3.5	Espectroscopia de emissão (medidas de fluorescência em solução)	64
3.3.6	Ponto de Fusão.....	64
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS OBTIDOS	64
3.4.1	Graus de conversão - Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (Mid-infrared spectroscopy - MIR).....	64
3.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electronic Microscopy - SEM)	65
3.4.3	Análises de espectroscopia de absorção e fluorescência	66
3.4.4	Métodos computacionais	66
3.4.5	Termogravimetria – Análise Térmica Diferencial simultânea (TG-DTA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	68
3.4.5	Testes de sorção de água e solubilidade.....	69

3.5 - REAGENTES E PROCESSOS CROMATOGRÁFICOS	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS 6-NITRO-4-DIFENILQUINOLINAS (NITROQUINOLINAS) 77	
4.2 - ENSAIOS DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO COM OS DERIVADOS NITROQUINOLÍNICOS HIDROXILADOS	84
4.3 - OBTENÇÃO DOS DERIVADOS METACRILADOS	88
4.4 - ENSAIOS DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO COM OS DERIVADOS NITROQUINOLÍNICOS METACRILADOS	90
4.5 - ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS FOTOINICIADORES QNOH E QNMA.....	94
4.5.1 - <i>Análise de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência</i>	94
4.5.2 - <i>Análise do grau de conversão por MIR</i>	96
4.5.3 - <i>Análise da fotólise dos sistemas por UV-Vis</i>	103
4.5.4 - <i>Resultados computacionais</i>	115
4.5.5 - <i>Termogravimetria/ Análise Térmica Diferencial (TG-DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	123
4.5.6 - <i>Absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência dos polímeros</i>	129
4.5.7 - <i>Análise de morfologia por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	134
4.5.8 - <i>Sorção de água</i>	135
4.5.9 - <i>Estabilidade da resina sob armazenamento</i>	136
4.5.10 - <i>Conversão sob luz solar</i>	137
4.5.11 - <i>Ensaio de polimerização com a adição de carga inorgânica</i>	138
4.6 ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO O GLICEROL COMO COINICIADOR	142
4.7 - OBTENÇÃO DOS DERIVADOS AMINOQUINOLÍNICOS	144
4.8 - ABSORÇÃO NO UV-VIS E ENSAIOS DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO AS AMINOQUINOLINAS 146	
4.9 - REAÇÕES DE METACRILAÇÃO DAS AMINOQUINOLINAS	149
4.10 - ENSAIOS DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO OS DERIVADOS AMINOQUINOLÍNICOS METACRILADOS	150
4.11 - NOVAS SÍNTESES	152
4.11.1 - <i>Ensaio para inserção dos espaçadores nos derivados quinolínicos</i>	152
4.11.1 - <i>Obtenção de derivados quinolínicos com variações na anilina</i>	153
4.11.2 - <i>Obtenção de derivados quinolínicos com variações no fenilacetileno</i>	155
4.11.3 - <i>Metacrilção de compostos comerciais com potencial ação fotoiniciadora</i>	156
5 CONCLUSÃO	158

Capítulo II

1	INTRODUÇÃO.....	161
1.1.	– PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS GERAIS DO FULERENO E SEUS DERIVADOS	161
1.2.	– MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS POR REAÇÕES QUÍMICAS	162
1.3.	USO DE DERIVADOS DE C ₆₀ EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS.....	165
2	OBJETIVOS.....	170
2.1	OBJETIVO GERAL	170
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	170
3	MATERIAIS E MÉTODOS	171
3.1	– DERIVADOS QUINOLÍNICOS UTILIZADOS	171
3.1.1	- Síntese de polifulerenos contendo derivados 6-nitro-4-fenilquinolínicos via Reação de Prato (iletos de azometino).....	172
3.1.2	- Síntese de polifulerenos contendo derivados 6-nitro-4-fenilquinolínicos via reação de Diels-Alder	173
3.2	- CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DOS POLIFULERENOS	174
3.2.1	- Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	174
3.2.2	- Espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis)	175
3.2.3	- Termogravimetria – Análise Térmica Diferencial simultânea (TG-DTA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	175
3.2.4	- Análise de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)	175
3.2.5	- Cálculos computacionais	175
3.3	- REAGENTES E PROCESSOS CROMATOGRÁFICOS	176
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	180
4.1.	SÍNTESES DOS DERIVADOS DE FULERENOS CONTENDO DERIVADOS QUINOLÍNICOS 180	
4.2.	ANÁLISES DE RMN.....	185
4.3.	ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA POR EXCLUSÃO DE TAMANHO	187
4.4.	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO UV-VIS	189
4.5.	CÁLCULOS COMPUTACIONAIS	191
4.6.	NOVAS IDEIAS PARA SÍNTESE DE QUINOLINAS E ANTRAZOLINAS	192
4.7.	SÍNTESE DE NOVOS DERIVADOS.....	195
4.8.	REPETINDO ALGUMAS REAÇÕES.....	198
4.9.	ANÁLISES TÉRMICAS (TG-DTA/DTG E DSC).....	200
4.10.	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	200
5	CONCLUSÃO	201

6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	202
	APÊNDICE	227
	ANEXOS	233
	ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^1H ^{13}C	233
	VÍDEOS.....	260

ORGANIZAÇÃO DA TESE

Com o intuito de informar sobre a divisão e facilitar a leitura desta tese menciona-se brevemente aqui a disposição do texto.

Inicialmente está colocada a **Produção Científica** do discente durante o período de Doutorado, Mestrado e Iniciação Científica respectivamente, apresentando os artigos e principais trabalhos desenvolvidos durante sua sequência acadêmica. Posteriormente inicia-se o **Capítulo I**, o mais longo deste trabalho, que versa exatamente sobre o desenvolvimento do Projeto principal que fora apresentado junto ao Programa de Pós-Graduação. Neste capítulo é relatada a síntese de derivados quinolínicos, seguido de sua aplicação como fotoiniciadores para a obtenção de polímeros rígidos a partir de monômeros acrilados bem como suas devidas caracterizações físicas e químicas.

O **Capítulo II** diz respeito ao trabalho desenvolvido durante o Doutorado Sanduíche de 6 meses do discente, realizado na Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA), ao qual foram utilizados alguns dos derivados quinolínicos previamente sintetizados para ancoragem em derivados de fulereno, visando a aplicação dos compostos produzidos em células solares e dispositivos eletrônicos orgânicos.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Durante o Doutorado (2019-2024)

Artigos:

MORENO, Vitor Fernandes; BARBOZA, Bruno Hori; MARTINS, Lucas Michelão; GAGLIERI, Caroline; BANNACH, Gilbert; NETO, Augusto Batagin; DA SILVA-FILHO, Luiz Carlos. Novel quinoline photoinitiators for dimethacrylate monomer photopolymerization under UV and blue light. **European Polymer Journal**, p. 113331, 2024. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113331. (Capa da edição)

DOS SANTOS, Giovanny Carvalho; RODRIGUES, Julia Lopes; **MORENO**, Vitor Fernandes; DA SILVA-FILHO, Luiz Carlos. Environmental effects in nitroquinoline derivatives solutions: Solvatochromism, acid-base effect and ion-sensor investigation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1235, p. 130260, 2021. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130260.

MORENO, Vitor Fernandes; DOS SANTOS, Giovanny Carvalho; DA COSTA, Gyordanna Mayara Gaspar; GOMES, Marcelo Henrique Ayala; DA SILVA-FILHO, Luiz Carlos. NbCl₅ Promoted the Efficient Synthesis of Phthalein Derivatives: Optical Characterization and Solvatochromic Effect. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 56, n. 10, p. 2811–2821, 2019. DOI: 10.1002/jhet.3664. DOI: 10.1002/jhet.3664

DOS SANTOS, Giovanny Carvalho; MARTINS, Lucas Michelão; BREGADIOLLI, Bruna Andressa; **MORENO**, Vitor Fernandes; DA SILVA-FILHO, Luiz Carlos; DA SILVA, Bruno Henrique Sacoman Torquato. Heterocyclic compounds as antiviral drugs: Synthesis, structure–activity relationship and traditional applications. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 58, n. 12, p. 2226–2260, 2021. DOI: 10.1002/jhet.4349.

MARTINS, Lucas Michelão; **MORENO**, Vitor Fernandes; ROSÁRIO, Ilana Sganzerla; GRAEFF, Carlos Frederico de Oliveira; DA SILVA-FILHO, Luiz Carlos. Bronsted Acid Mediated Facile Greener Multicomponent Synthesis of 2, 4-Diaryl-quinoline Derivatives in Water. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, p. 1–9, 2022. DOI: 10.17807/orbital.v14i1.1689 (Capa da edição)

Capítulo de Livro:

MORENO, Vitor Fernandes; SANTOS, Giovanny Carvalho Dos; DA SILVA-FILHO, Luiz Carlos. Compostos de Nióbio: uma importante ferramenta na síntese de compostos heterocíclicos. *Em*: ROSA, Fernanda Andreia; SILVA, Fernando De Carvalho Da; AMARANTE, Giovanni Wilson; OLIVEIRA, Kleber Thiago De; VICTOR, Mauricio Moraes; CUNHA, Silvio Do Desterro (eds.). **Química Orgânica Sintética: Brasil 2022**. 1. ed.: E-papers Serviços Editoriais, 2022. p. 417–428. DOI: 10.48207/9786587065472-37. Disponível em: <https://www.e-papers.com.br/download/QOS2022/QOS2022-37.pdf>. Acesso em: 16 ago. 2024.

Durante o Mestrado (2017-2019)

DOS SANTOS, Giovanny Carvalho; **MORENO**, Vitor Fernandes; DA SILVA, Bruno Henrique Sacoman Torquato; DA SILVA-FILHO, Luiz Carlos. Heterocyclic anthrazoline derivatives: a critical review. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 47, p. 18415–18432, 2019. DOI: 10.1039/C9NJ04995A.

DOS SANTOS, Giovanny Carvalho; **MORENO**, Vitor Fernandes; OSHIRO, Paula Beatriz; DA SILVA-FILHO, Luiz Carlos. NbCl₅ a multifunctional reagent for the synthesis of new halogenated aminoquinoline compounds through innovative one-pot reaction and the acidochromism effect. **Tetrahedron**, v. 74, n. 42, p. 6144–6149, 2018. DOI: 10.1016/j.tet.2018.09.003

Dissertação:

MORENO, Vitor Fernandes. Síntese e aplicação de derivados quinolínicos como inibidores de corrosão em aço inoxidável AISI 430, 2019. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/a299ff70-a42c-4f66-8294-4ce2c432d7ba>. Acesso em: 1 ago. 2024.

Durante a Iniciação Científica (2015-2017)

Trabalho de conclusão de curso:

MORENO, Vitor Fernandes. Estudos sobre o uso do pentacloreto de Nióbio, como ácido de Lewis, na síntese de corantes orgânicos derivados de ftaleínas, 2017. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/155505>. Acesso em: 1 ago. 2024.



CAPÍTULO I

Síntese e investigação da ação fotoiniciadora de derivados
quinolínicos metacrilados na polimerização de resinas monoméricas
utilizadas em biomateriais dentários

1 INTRODUÇÃO

1.1 POLÍMEROS

A evolução da sociedade humana está diretamente ligada à capacidade da criação de alternativas que garantam sobrevivência em busca da melhoria de vida e do conforto. Com o passar dos anos foi possível observar constantes avanços científicos e tecnológicos para atingir tais objetivos. Grande parte das mudanças ocorridas até os dias de hoje se devem à disponibilidade de materiais adequados para transpor ideias. A evolução do ser humano é cronologicamente registrada através de épocas designadas pelos materiais disponíveis até então, tais como, Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro etc. No último século importantes desenvolvimentos tecnológicos ocorreram com o surgimento e aprimoramento dos materiais poliméricos como borrachas sintéticas, plásticos e fibras sintéticas que revolucionaram o desenvolvimento dos setores automotivos, eletroeletrônicos, têxteis, de embalagens, da medicina, estando diretamente presentes em nossa rotina, demonstrando um aumento exponencial de seu consumo (GLOBAL PLASTICS PRODUCTION, 2024) devido ao seu emprego desde roupas até uso em biomateriais capazes de reparar ou substituir tecidos biológicos em um cenário de melhoria da qualidade e expectativa de vida da população mundial (FESTAS; RAMOS; DAVIM, 2020). Estima-se que o consumo deste material tenha atingido 403 milhões de toneladas em 2022 (PLASTICS EUROPE, 2023) com previsto aumento para anos seguintes.

O termo polímero vem da união de duas palavras gregas: “*poli*” e “*mero*” que respectivamente significam “muitas” e “partes”, a razão para este nome vem da constituição dessas macromoléculas, formadas por várias unidades menores repetidas. Para ser considerado polímero o material deve possuir uma elevada massa molar (superior a 10.000 g/mol). Estes materiais podem ser classificados de acordo com sua estrutura química, método de preparação ou até mesmo comportamento e desempenho mecânico (ZARE et al., 2021). A síntese dos polímeros é realizada por meio de um processo denominado polimerização que consiste na formação de ligações covalentes entre monômeros, diferentes ou iguais, garantindo diferentes propriedades ao produto final, podendo ainda ocorrer em etapas, em cadeia, por abertura de anel ou por copolimerização (NUNES; LOPES, 2014). Há algumas décadas atrás era comum a síntese de polímeros com a utilização de reagentes e solventes orgânicos de natureza tóxica (THF, DMSO, NMP, entre outros), além da necessidade de atmosferas reacionais inertes e

aquecimento, sendo reações demoradas e com o recorrente uso de catalisadores (RODRIGUES; NEUMANN, 2003). Todos estes fatores encarecem muito a produção destes materiais que possuem ampla utilidade e relevância em diferentes domínios da ciência, tecnologia e indústria; portanto o desenvolvimento de novas técnicas de produção destes materiais foi imprescindível para atender as demandas (NAMAZI, 2017).

Devido à grande quantidade de alternativas e aplicações de polímeros, houve um crescente interesse no desenvolvimento de novas possibilidades de reações de polimerização, principalmente visando economia de reagentes de modo que estes sejam produzidos de forma limpa, com eficiência e sem a produção de subprodutos. Posto isso, a reação de fotopolimerização se apresenta como uma alternativa viável. O interesse nesta técnica tem crescido muito nas últimas décadas, não somente pela crescente possibilidade de aplicações, mas também do ponto de vista econômico, técnico e ecológico. Esta tecnologia é rápida e pode ser realizada a temperatura ambiente, havendo também uma baixa demanda energética, se apresentando vantajosa quando comparada a métodos térmicos (ALARCON et al., 2019a; LALEVÉE; FOUASSIER, 2015).

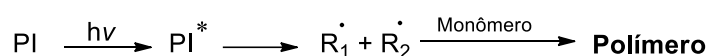
A fotopolimerização é um processo que envolve o uso de energia luminosa para iniciar uma reação química de polimerização, resultando no endurecimento ou cura de materiais. Nessas fotoreações, de forma geral, a luz é absorvida por um iniciador que contenha um grupo cromóforo com capacidade de absorver energia na forma de luz, que após ser ativado reage produzindo radicais livres que iniciam o processo de polimerização como mostrado no Esquema 1. A partir daí esses radicais reagem diretamente com monômeros formando uma matriz polimérica na ordem de segundos (LALEVÉE; FOUASSIER, 2015), podendo apresentar ou não ligações intercruzadas de acordo com os monômeros presentes no processo.

Existem dois principais sistemas para a produção de radicais na fotopolimerização que se diferem pela natureza estrutural e energética dos fotoiniciadores (NORRISH; PORTER, 1949). Nas fotopolimerizações do Tipo I, ocorre uma clivagem α do fotoiniciador sob irradiação de luz, produzindo radicais de forma direta pois quando o fotoiniciador é excitado pela luz atinge um estado excitado que sofre uma cisão homolítica intramolecular originando radicais altamente reativos que iniciam a fotoreação radicalar de polimerização. Este tipo de sistema é mais comum em compostos que não apresentam alta ressonância (CRIQUI et al., 2008). No sistema Tipo II, ou sistema de dois componentes, é necessária a presença de um fotossensibilizador e um coiniciador para a geração de radicais via transferência de prótons entre a espécie doadora de hidrogênio (geralmente uma amina terciária ou um poliálcool) e o aceitador de hidrogênio, fotoiniciador, que é excitado pela luz, atingindo um estado tripleto

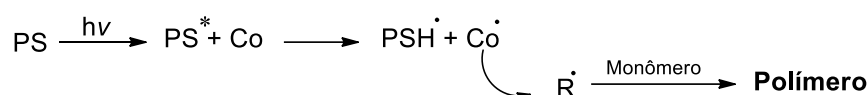
onde ocorre uma cisão homolítica que origina um radical, este por sua vez interage com o coiniador abstraindo um hidrogênio do carbono ligado à função amina ou álcool iniciando a reação de polimerização (CHRISTMANN et al., 2017; LALEVÉE; FOUASSIER, 2015). Há ainda uma outra possibilidade em um sistema um pouco mais complexo onde ocorre a sensibilização de um composto, que vai para o estado excitado e então reage com o fotoiniciador, porém a este exemplo não está dentro do padrão de classificação aqui utilizada.

Esquema 1: Sistemas de fotopolimerização do Tipo I e do Tipo II.

Tipo I



Tipo II



Fonte: O próprio autor, adaptado de CHRISTMANN et al., 2017.

Em ambos sistemas o mecanismo é basicamente a sucessão de três eventos: a iniciação, que é caracterizada pela substância fotossensível recebendo a energia necessária para a formação de radicais livres extremamente reativos; a propagação, na qual ocorre o crescimento das cadeias poliméricas devido aos radicais livres formados na etapa passada, e por fim, a etapa de terminação, que obedece a dois processos, o primeiro consiste na reação entre o radical iniciador e um radical formado no monômero e a segunda ocorre a partir da reação entre dois radicais monoméricos. Entre os principais fatores para a utilização dessa técnica estão a facilidade de manuseio e a eficiência da polimerização, sendo também mais correta do ponto de vista químico, principalmente considerando os princípios da química verde, tendo uma série de vantagens como baixa demanda energética, além de possuir extrema rapidez, visto que em poucos segundos há a formação dos polímeros (FOUASSIER; LALEVÉE, 2012).

1.2 A FOTOPOLIMERIZAÇÃO E SUAS APLICAÇÕES

A técnica de fotopolimerização vem sendo investigada por muitos grupos de pesquisa, além de ser empregada industrialmente para a produção de componentes microeletrônicos, dispositivos holográficos, circuitos ópticos não lineares, revestimentos protetores

fotossensíveis, mas é necessário um destaque especial para a odontologia restauradora que movimentou cerca de US\$ 16,3 bilhões em 2022, sendo previsto um crescimento de 12,2% ao ano até chegar a US\$ 41,1 bilhões em 2030 (Global Restorative Dentistry Industry, 2023). Os principais usos aplicados nesta área se dão em adesivos dentários, selantes, produtos de revestimento e restaurações com resinas compostas (CHANG; YANG, 2017; LIM et al., 2016; STANSBURY, 2000; XU et al., 2017). Também é preciso chamar a atenção para o uso da fotopolimerização nas impressões 3D, sendo capaz de produzir objetos em tempos extremamente baixos, levando à criação de materiais complexos e inovadores como biomateriais que antes deste advento possuíam maior dificuldade de produção muitas vezes por serem muito pequenos ou requererem grande resistência (ROKAYA et al., 2022; WANG et al., 2019; ZHANG et al., 2018).

1.3 BIOMATERIAIS

Nas últimas décadas, o setor de biomateriais vem demonstrando grande interesse na qualidade e na quantidade de novos produtos disponíveis, avançando economicamente no mercado que abrange essa área. A busca por materiais capazes de reparar ou substituir tecidos biológicos está diretamente ligada à melhoria da qualidade de vida do ser humano. Tendo em vista a tendência de aumento na expectativa de vida da população mundial espera-se que os biomateriais continuem a ser largamente empregados, atraindo grande interesse de cientistas em diversas áreas. Uma das grandes barreiras ainda é o alto custo de produção, que restringe esse mercado a uma pequena parcela da população. Porém, tratando-se de uma necessidade natural é esperado o desenvolvimento de biomateriais inovadores com diferentes composições e características capazes de diminuir estes valores (HEATH; COOPER, 2013).

Os biomateriais compreendem uma grande parcela das recentes pesquisas na área de materiais (RATNER; HOFFMAN, 2012). É possível citar como exemplos os dispositivos biomédicos (biossensores, tubos de circulação sanguínea, sistemas de hemodiálise), materiais implantáveis (suturas, placas, substitutos ósseos, tendões, telas ou malhas, válvulas cardíacas, lentes, dentes), dispositivos para a liberação de medicamentos, órgãos artificiais (coração, rim, fígado, pâncreas, pulmões, pele) e curativos, dentre muitos outros (WONG; BRONZINO, 2007). Estes biomateriais podem apresentar diversas composições químicas nas quais se destacam: metais, cerâmicas, materiais de origem natural e polímeros, que como já mencionado vêm se destacando área médica e odontológica (SHIRVAN; NOURI; WEN, 2021) devido à grande facilidade de sua aplicação na fabricação de próteses e implantes com formas variadas,

bem como como fios, filmes, placas e partículas, sendo vantajosos em relação aos materiais cerâmicos e metálicos nesses aspectos. Além disso, os polímeros apresentam custo razoável podendo ser fabricados de modo a atender a demanda de propriedades mecânicas e físicas desejadas para aplicações específicas (WONG; BRONZINO, 2007).

1.4 RESINAS COMPOSTAS

As resinas compostas proporcionaram a maior revolução na odontologia restauradora, especialmente por seu apelo estético e por ser minimamente invasiva, além é claro de vantagens sobre a amalgama dental que já foi o material restaurador mais indicado em um passado não muito distante, no entanto, este tipo de restauração muitas vezes exigia um desgaste na estrutura dental sadia, visando a obtenção da retenção mecânica (ZARE et al., 2021). Ainda hoje é necessária uma reflexão do profissional para decidir o melhor material restaurador a ser utilizado para avaliar não apenas os fatores diretamente relacionados ao próprio material restaurador, mas também às demandas locais e aos recursos disponíveis, devendo o profissional saber atender, por exemplo à rede pública de saúde (ALVIM, 2005; HAGE JR, 1998).

Dentro da odontologia, os biomateriais tiveram o maior avanço em termos de materiais compostos a partir dos trabalhos de Bowen (BOWEN, 1963, 1964), que desenvolveu um novo tipo de resina composta a base de bisfenol A-glicidil metacrilato (Bis-GMA) associada à partículas de sílica tratadas com vinil-silano, produzindo um material restaurador direto que possuía propriedades físicas próximas aos tecidos dentários e que apresentava melhores propriedades mecânicas e estéticas em relação aos cimentos de silicato, que eram altamente solúveis, e às resinas acrílicas, que possuíam altos índices de contração de polimerização química (CRAIG, 1981). Esse material ao longo dos anos se tornou a base para o desenvolvimento de resinas mais insolúveis, mais resistentes, de baixo custo e fácil manipulação nas clínicas odontológicas, porém até a década de 1970 a polimerização era realizada quimicamente pela mistura manual dos materiais polimerizáveis. A partir desta época iniciou-se o desenvolvimento da fotopolimerização, inicialmente por luz ultravioleta, que diminuiu consideravelmente o tempo de trabalho e os problemas relacionados às quebras de restaurações já que as misturas manuais geralmente produziam muitas bolhas no sistema restaurador. Com o passar dos anos notou-se os riscos da utilização da luz ultravioleta aos demais tecidos vivos, além de sua baixa profundidade de polimerização, buscando alternativas que utilizassem a luz visível para as restaurações (ALVIM, 2005; CRAIG, 1981).

Dentre os biomateriais poliméricos mais comuns é necessário ressaltar a intensa pesquisa e evolução tecnológica das resinas compostas, que buscam atender as demandas da

odontologia restauradora contemporânea principalmente em questões resistivas, toxicológicas e estéticas. O uso destes materiais permite a preservação da estrutura dental sadia, mantendo a resistência mecânica adequada do dente, podendo ser utilizada tanto em restaurações posteriores, quanto anteriores (OLEINISKI, 1995; WONG; BRONZINO, 2007). As resinas compostas podem mimetizar as características de dentes naturais, especialmente em termos de elasticidade e resiliência, semelhantes à dentina. Elas se comportam de maneira similar à estrutura dental perdida, absorvendo e deformando-se sob os esforços mastigatórios. Além disso, é importante ressaltar que estes materiais são capazes de se aderirem aos tecidos dentais através de sistemas adesivos e formação da camada híbrida. A diversidade de cores das resinas compostas permite a reprodução policromática das estruturas dentais, proporcionando excelente estética às restaurações e substituindo as tradicionais restaurações em amálgama (OLEINISKI, 1995).

A constituição destas resinas é um sistema complexo que depende de vários componentes químicos. De modo geral são formadas por: matriz orgânica - constituída por monômeros, inibidores, modificadores de cor e sistema iniciador - essa matriz é responsável por desencadear a polimerização do compósito e representa entre 20 e 35% da massa total da resina; matriz inorgânica - cuja função é melhorar as propriedades mecânicas da resina além de reduzir a contração de polimerização e o coeficiente de expansão térmica; agentes de união - usados para proporcionar a integração das partículas de carga à matriz orgânica, destaca-se o silano material comumente utilizado nesta matriz representando entre 65 à 80% do peso final da resina (AMINOROAYA et al., 2021). Nos últimos anos foi observado um grande avanço tecnológico significativo no tamanho das partículas de carga, sendo estas reduzidas de modo a proporcionar maior resistência ao desgaste, tenacidade à fratura, dureza, módulo de elasticidade e melhores características ópticas e estéticas, podendo influenciar no acabamento, polimento da superfície, transmitância óptica, cor, fluorescência, brilho, entre outros aspectos (BAYNE; HEYMANN; SWIFT JR, 1994; FERRACANE, 2011; HEINTZE; FORJANIC, 2005; LANG; JAARDA; WANG, 1992).

Com relação à escolha dos monômeros utilizados é preciso levar em conta a estrutura de todos os componentes presentes na matriz orgânica (como iniciadores e coiniciadores) e a finalidade da resina com relação às restaurações anteriores ou posteriores. Desta forma, vários monômeros podem ser utilizados, principalmente aqueles que possuem grupos acrilados, metacrilados e/ou dimetacrilados (GIANNINI et al., 2014). Essas combinações geram resinas compostas com as mais diversas proporções e quantidades de monômeros que são manipulados de acordo com o desempenho clínico desejado uma vez que estes compostos apresentam boa

resistência química, além de biocompatibilidade, insolubilidade nos fluidos bucais, preço relativamente baixo, fácil utilização, capacidade de adesão à estrutura dental e, principalmente, o apelo estético, já que a coloração de tais materiais pode ser ajustada até se tornar muito semelhante à do dente, ao contrário das ligas metálicas, que são escuras e em muitos casos possuem metais tóxicos em sua composição como o mercúrio que precisa ainda de um descarte especial após remoção do elemento dental (JANDT; MILLS, 2013; LEPRINCE et al., 2013; MILLS; JANDT; ASHWORTH, 1999).

As resinas mais atuais têm demonstrado que não apenas a composição vem sendo alvo de estudos como também seu formato e distribuição, na tentativa de incrementar suas propriedades físicas e ópticas (SANTINI; GALLEGOS; FELIX, 2013). Logo, é de suma importância estudar e compreender os mecanismos de polimerização dessas resinas em reações que ocorrem por meio de diversos fatores e componentes em busca de alterações que sejam capazes de unir a estética e a resistência mecânica.

Sabendo a relevância da fotopolimerização na área odontológica, faz-se necessário a investigação de novos sistemas fotoiniciadores para polimerização dos monômeros, que formam a matriz orgânica das resinas empregadas na restauração dentárias. Entre os principais fatores responsáveis pelo sucesso das restaurações estão a emissão de suficiente intensidade de luz, correto comprimento de onda e tempo de exposição adequado (BARGHI; BERRY; HATTON, 1994; CAUGHMAN; RUEGGEBERG; CURTIS JR, 1995; PEREIRA, 1995).

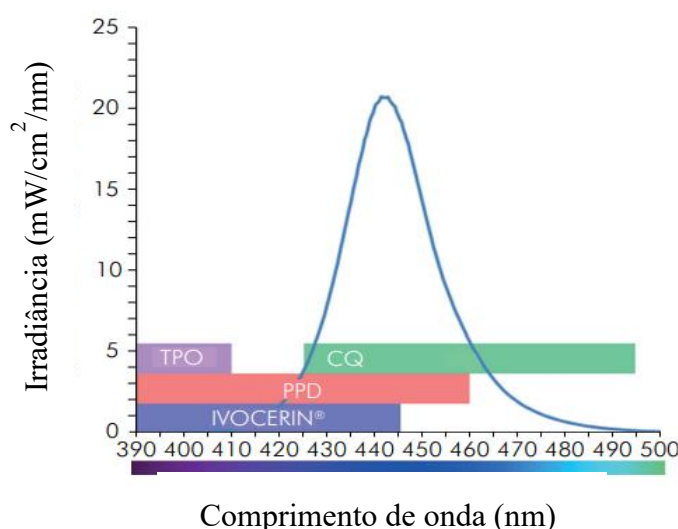
O material polimerizável, comumente referido como compósito dentário, consiste em uma matriz de resina, geralmente composta de monômeros metacrilados, dimetacrilados preenchidos com espécies inorgânicas, como silanos e agentes de união. Esses materiais são formulados para simular a aparência natural e a resistência da estrutura dentária, tornando-os ideais para procedimentos restauradores possuindo características peculiares como resistência a solventes, características de impermeabilização e boas propriedades mecânicas e térmicas. Para a síntese de polímeros ocorrer via fotopolimerização também é de suma importância a utilização de monômeros que provoquem a formação de intercrossamentos, tornando os polímeros bem rígidos e com boas propriedades mecânicas (MOSZNER; SALZ, 2001; MOSZNER; SALZ; ZIMMERMANN, 2005).

A fonte de luz utilizada nas fotopolimerizações requer a emissão de um comprimento de onda de luz específico, capaz de ativar o sistema iniciador presente na resina. Essa energia luminosa é absorvida pelos fotoiniciadores do compósito dentário, desencadeando uma reação em cadeia que leva à reticulação das moléculas de resina. No início das pesquisas eram utilizadas lâmpadas halógenas que emitiam luz pelo aquecimento de um filamento de

tungstênio, porém estes equipamentos apresentavam algumas desvantagens entre elas destaca-se a curta vida útil do bulbo das lâmpadas, além da rápida degradação do filtro de luz e do próprio bulbo devido a alta temperatura e grande quantidade de calor produzido, que acarretava menor efetividade com o passar do tempo. Para tanto foi proposta a utilização dos diodos emissores de luz (Light Emitting Diodes – LEDs) que emitem luz pela passagem de uma corrente elétrica por semicondutores, sem a necessidade de filamentos aquecidos, sem gerar calor e podem render milhares de horas, podendo chegar à 100 mil horas sem significativa degradação do fluxo de luz, além de serem altamente resistentes aos atos de ligar e desligar durante o seu uso rotineiro (CONDON; FERRACANE, 1997) sem que ocorra grande degradações significativas na sua intensidade. Este sistema de ativação, utilizando fontes de luz visível trouxe vantagens sobre o sistema de ativação anterior já que os polímeros são obtidos com menor porosidade, adequado tempo de trabalho, rápida polimerização com boas propriedades físicas, melhor adaptação marginal, menor contração de polimerização e principalmente menores custos, quesitos que favorecem a estrutura e estética final (LUTZ et al., 1984; NOBRE; SALES; PERALTA, 2017).

Os equipamentos fotopolimerizadores mais utilizados atualmente cobrem a faixa de emissão entre 420 e 490 nm (luz azul) no espectro de absorção como pode ser observado na Figura 1, isso porque a maioria das resinas são formuladas com a canforquinona (**CQ**), um composto orgânico de coloração amarela intensa, caracterizada por ser uma α -dicetona bicíclica (MORLET-SAVARY et al., 2015).

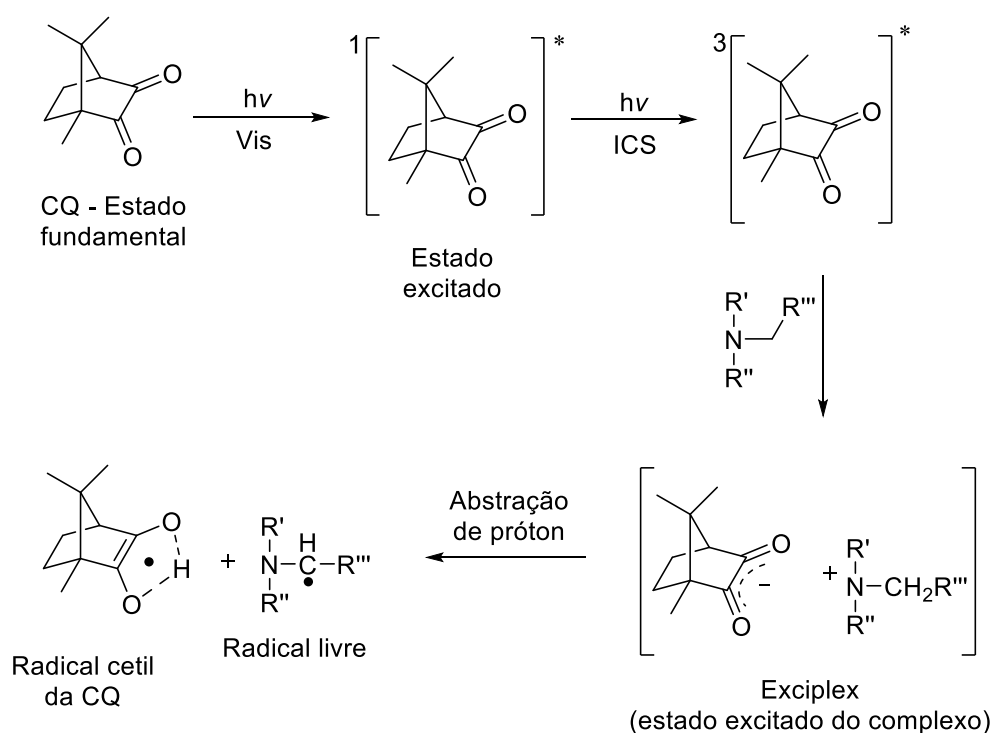
Figura 1: Espectro de irradiação de um fotopolimerizador comumente utilizado em odontologia.



Fonte: Retirado de (RUEGGERBERG et al., 2017).

O sistema fotoiniciador utilizando **CQ** foi desenvolvido em 1971 e por se tratar de um iniciador do Tipo II foi utilizado o metacrilato de *N,N*-dimetilaminoetila metacrilato (DMAMA) como coiniciador (DART et al., 1978; PALIN et al., 2014; TAIRA et al., 1988). Posteriormente esta amina terciária foi sendo variada nas formulações comerciais das resinas desde que promovesse a fotopolimerização de maneira eficiente, ocorrendo a abstração de um átomo de hidrogênio do coiniciador promovido pelo estado exciplex da canforquinona após sua fotoexcitação como mostra o Esquema 2.

Esquema 2: Etapas de funcionamento do sistema canforquinona-amina terciária.

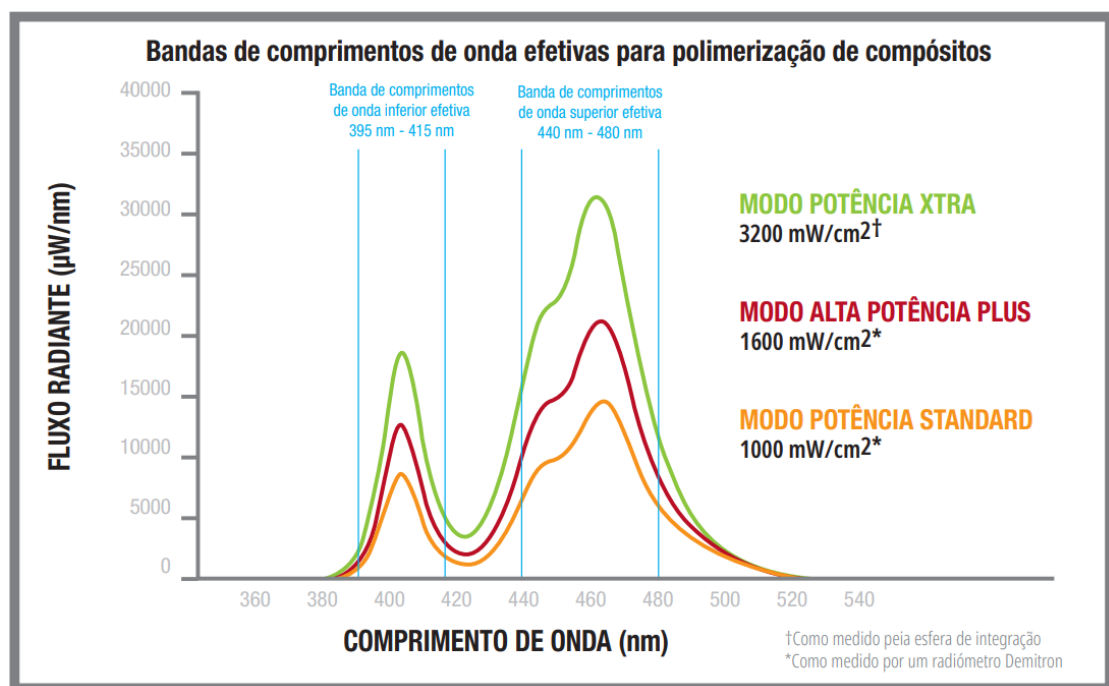


Fonte: O próprio autor, adaptado da literatura (IKEMURA; ENDO, 2010).

Com o tempo, foram desenvolvidos novos fotopolimerizadores como o ValoTM, que cobre dois comprimentos de onda principais (395-415 e 440-480 nm) como pode ser observado na Figura 2, tendo em vista o desenvolvimento de fotoiniciadores que absorvem em regiões abaixo ou acima daquelas que os fotopolimerizadores comuns emitem (ALGAMAIAH; SILIKAS; WATTS, 2021). A busca por fotoiniciadores alternativos à canforquinona ocorreu a partir da publicação de alguns trabalhos que vêm demonstrando a atividade citotóxica dessa substância no meio bucal, induzindo autofagia em células da polpa dentária humana (HDPCs). Além disso, a forte cor amarelada da canforquinona é de difícil controle, limitando o uso de resinas à base desse fotoiniciador quando se deseja uma cor esteticamente mais clara para a

restauração (CHANG et al., 2023). Dentre os principais fotoiniciadores alternativos que têm sido utilizados estão a fenilpropanodiona (PPD), o óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (BAPO) e o óxido de difenil(2,4,6 trimetilbenzoil)fosfina (TPO), compostos orgânicos contendo grupos fluoróforos capazes de gerar radicais e promover rapidamente a fotopolimerização (KOWALSKA; SOKOLOWSKI; BOCIONG, 2021; NEUMANN et al., 2005). A alta velocidade de polimerização é importante na busca de novos fotoiniciadores compatíveis comercialmente com os usados atualmente. É necessário atingir altos graus de conversão, buscando também uma boa profundidade de polimerização para reduzir a lixiviação e evitar danos à estrutura da restauração, proporcionando também boas propriedades mecânicas, evitando quebras, trincas ou rupturas que são consideradas problemas para pacientes e para os dentistas que realizam as restaurações (DE LIMA et al., 2016).

Figura 2: Espectro de irradiação do fotopolimerizador Valo™.



Fonte: Retirado do manual do equipamento VALO™.

Apesar do intenso desenvolvimento deste material são muitos os problemas clínicos do produto final já que sua durabilidade ainda possui curto prazo (KANZOW; WIEGAND, 2020), apresentando longevidade, em média, de 10 anos (OPDAM et al., 2014; VAN DE SANDE et al., 2019).

Os principais fatores que apontam falhas nas restaurações estão relacionados a cáries secundárias, fraturas (BECK et al., 2015), contração de polimerização (DEMARCO et al., 2017;

ELTAHLAH et al., 2018; OPDAM et al., 2014), falha do material por hidrólise irreversível (DELAVIZ; FINER; SANTERRE, 2014) e pelas propriedades mecânicas deficientes, que normalmente estão ligadas a graus de conversão insuficientes e más polimerizações que causam lixiviação de monômeros e outros componentes da restauração ao meio bucal (STANSBURY; DICKENS, 2001).

Logo, o avanço da odontologia restauradora está inteiramente relacionado ao aperfeiçoamento da eficiência e da qualidade das resinas de modo a suprir as atuais demandas da área. Um dos pontos mais importantes para este desenvolvimento está baseado na matriz orgânica das resinas, principalmente em relação ao sistema fotoiniciador, sendo de extremo interesse a descoberta e o desenvolvimento de fotoiniciadores mais eficientes (DE LIMA et al., 2016; SANTOS et al., 2024).

As pesquisas atuais no campo da fotopolimerização estão voltadas na busca por novos fotoiniciadores, podendo estes ser sintéticos ou naturais desde que apresentem melhorias na velocidade de polimerização, grau de conversão, que tenham efeito pancromático e permitam a produção de polímeros com propriedades luminescentes ou até polímeros altamente transparentes (ALARCON et al., 2019a; DE OLIVEIRA et al., 2017; ZHANG et al., 2018). Recentemente foram publicados trabalhos com moléculas orgânicas altamente conjugadas como quinolinas (ALARCON et al., 2019b; MORENO et al., 2024; PYSZKA; JĘDRZEJEWSKA, 2024), pirrolo-pirróis (XU et al., 2021; XUE et al., 2021), tioxantonas (DUMUR, 2024; TANG; GE; WANG, 2022), antraquinonas (CZECH et al., 2020; ELIAN et al., 2023), quinoxalinas (DUMUR, 2023; PYSZKA; JĘDRZEJEWSKA, 2021) que absorvem luz na região do UV e/ ou visível provocando a formação de espécies radicalares capazes de atuar como fotoiniciadores (FOUASSIER; LALEVÉE, 2021). Porém, nota-se algumas dificuldades como: complexidade de obtenção dos compostos (várias etapas de síntese), difícil controle de coloração nas restaurações finais (esteticamente indesejáveis) e baixa adesão dos fotoiniciadores à rede polimérica final (maior lixiviação e dano estrutural). Sabe-se que quanto maior o grau de conversão, melhores são as propriedades do material final, resultando em adequadas restaurações odontológicas, com boas propriedades mecânicas, químicas, biológicas e estéticas; fatores que levam a restauração à longevidade clínica, uma vez que a profundidade de polimerização afeta as propriedades mecânicas, bem como a biocompatibilidade, selamento marginal e dureza superficial. Os resultados da fotopolimerização são diretamente influenciados pela intensidade de luz emitida na superfície, pelo tempo de exposição e pelo comprimento de onda utilizado (CAUGHMAN; RUEGGEBERG; CURTIS JR, 1995; PIRES et al., 1993; RUEGGEBERG; CAUGHMAN; CURTIS, 1994).

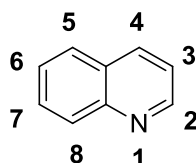
Do ponto de vista biológico e levando em conta as resinas compostas como biomateriais para restauração odontológica, é importante que os polímeros sejam produzidos com alto grau de conversão durante o processo de fotopolimerização, de modo a evitar que os monômeros e compostos fotoiniciadores não polimerizados entrem em contato com os tecidos bucais do paciente. Há também o processo de lixiviação, o qual se designa pela lenta solubilização de componentes da matriz orgânica da resina nos fluidos bucais, acarretando também no contato indesejado dessas espécies com a boca. Pesquisas mais avançadas elucidam a síntese de compostos que além de fotoiniciadores tem em sua estrutura grupamentos acrílicos/metacrílicos polimerizáveis semelhante aos monômeros utilizados na resina, essa característica confere diferentes propriedades luminescentes ao polímero e auxilia na não lixiviação do fotoiniciador uma vez que ele estará preso à rede polimérica formada (EREN et al., 2019; GOGOI et al., 2013; KILLI; PAUL; GUNDLOORI, 2015; YANG et al., 2018). É necessário, portanto, ter conhecimento das espécies químicas presentes nas resinas compostas, bem como os efeitos que podem ser causados ao organismo quando o grau de conversão dos monômeros não atinge valores esperados. Um dos grandes objetivos dessa área têm sido encontrar novos e eficazes fotoiniciadores, que promovam alta conversão dos monômeros metacrilados em polímeros, além disso, devem se mostrar menos tóxicos e menos lixiviáveis que os fotoiniciadores utilizados atualmente já que recentes estudos mostraram que a canforquinona, por exemplo, pode ser citotóxica e causar danos na estrutura do DNA em humanos e animais (ALBARRÁN-PREZA et al., 2016; CAKMAKLI et al., 2004; DENG et al., 2016; HASEEB et al., 2016).

1.5 DERIVADOS QUINOLÍNICOS: SÍNTESE, IMPORTÂNCIA E UTILIZAÇÃO

As quinolinas são uma classe de compostos orgânicos aza-heterocíclicos, com característica aceptora de elétrons com alta estabilidade térmica e oxidativa, além de propriedades optoeletrônicas interessantes. Em sua estrutura básica a quinolina (1-azanaftaleno ou benzo[b]piridina), é um heterocíclico aromático que apresenta um anel benzênico fundido nas posições 2 e 3 de um anel piridínico. Deste modo suas propriedades são combinadas entre piridina e naftaleno, sendo, porém, um composto mais básico e reativo em comparação ao naftaleno exatamente pela presença do heteroátomo de nitrogênio. A quinolina mais simples, cuja estrutura é apresentada na Figura 3, é líquida a temperatura ambiente, incolor, e possui forte odor, ela foi extraída pela primeira vez partir de alcatrão de carvão em 1834 por Runge (PANDEYA; TYAGI, 2012). É miscível na maioria dos solventes orgânicos, o que confere vantagem ao uso desta estrutura. 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; PROCTOR; CRITCHLEY, 1977).

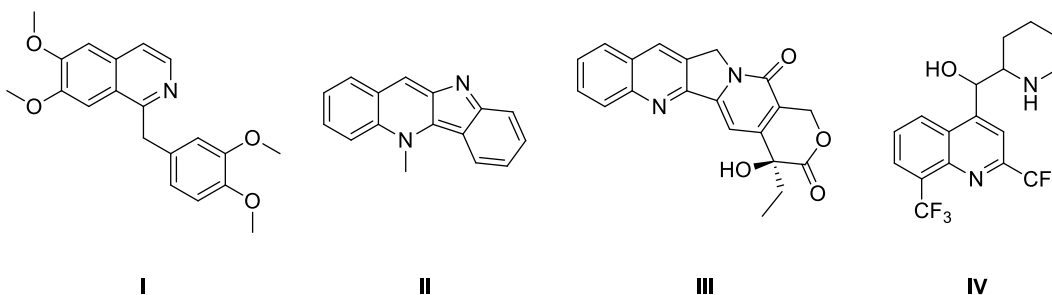
Figura 3: Estrutura do núcleo quinolínico e respectivas posições de substituição.



Fonte: O próprio autor.

Alguns produtos naturais dispostos na Figura 4 apresentam o núcleo quinolínico em sua estrutura, entre eles destaca-se a 1-[(3,4-dimetoxifenil)metil]-6,7-dimetoxi-isoquinolina (**I**), conhecida como papaverina, obtida a partir de extratos da papoula (*Papaver somniferum L.*) um relaxante de ação direta na musculatura lisa, sendo utilizado como vasodilatador e no tratamento da disfunção erétil (HAN et al., 2010). Os compostos **II** e **III** são exemplos de alcalóides indol-quinolínicos, presentes em um grande número de produtos naturais, sendo do tipo criptolepina (indolo[2,3-*b*]quinolina) e camptotecina (indolo[2,3-*c*]quinolina), respectivamente (MICHAEL, 2008). Há também fármacos com núcleos quinolínicos que são utilizados para tratamento de algumas doenças, como a *R,S*-2,8-Bis(trifluorometil)quinolin-4-il]-(2-piperidil)metanol **IV** conhecida como mefloquina, utilizada como antimalárico (PALMER; HOLLIDAY; BROGDEN, 1993).

Figura 4: Produtos naturais que apresentam o núcleo quinolínico em sua constituição: papaverina (**I**), criptolepina (**II**), camptotecina (**III**) e mefloquina (**IV**)



Fonte: O próprio autor.

O interesse inicial da comunidade científica na síntese de derivados destes compostos por sua presença em uma grande variedade de produtos naturais e drogas (MICHAEL, 2008). Deste modo, existem diversos estudos em aplicações medicinais como agente antimicrobiano

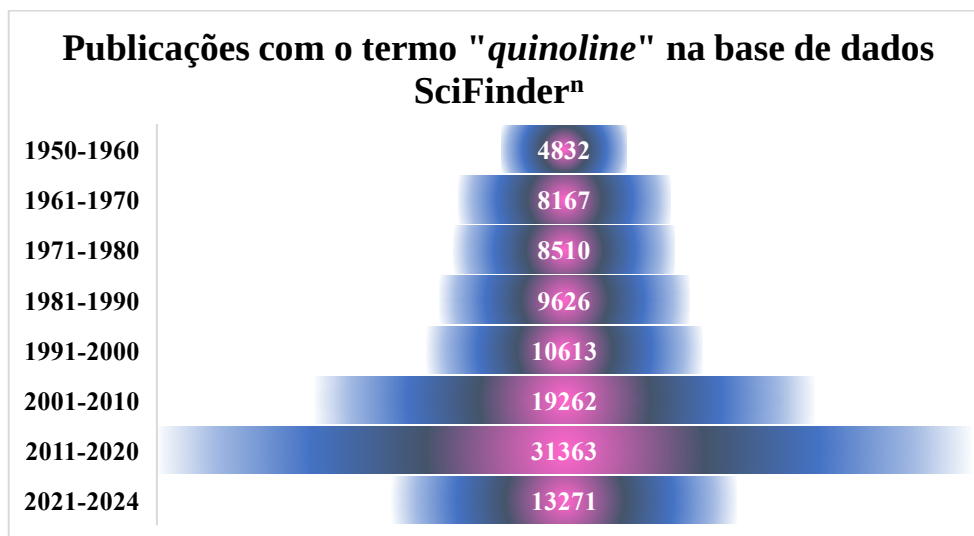
(REVANASIDDAPPA et al., 2009), antituberculose (UPADHAYAYA et al., 2009), anti-inflamatório (PELLERANO et al., 1990), antileishmaniose (FOURNET et al., 1993), antimalárico (VLAHOV et al., 1990) anticancerígenos (JOSEPH et al., 2002; KOCIUBIŃSKA et al., 2002), anticonvulsante e anti-hipertensivo (MURUGANANTHAM et al., 2004), citotóxico (LMAZZI et al., 2000) inibidores da enzima integrase do vírus HIV-1 (LUO et al., 2009), etc. Alguns derivados quinolínicos já foram aplicados eficientemente como fungicida no controle da praga do arroz (LIU et al., 2017, p. 2) e com os conhecidos problemas enfrentados no país, uma destas importantes aplicações foi na atuação na atividade anti-Zika vírus (BARBOSA-LIMA et al., 2017). Recentemente, durante a pandemia de COVID-19 foram relatados inúmeros trabalhos sobre pré-tratamento e uso clínico da cloroquina e da hidroxicloroquina como antivirais, que apesar de não terem sido comprovadamente eficazes para esta finalidade são utilizadas há décadas para o tratamento de malária e doenças autoimunes como a artrite reumatoide e lúpus eritematoso sistêmico. (COLSON et al., 2020; DOS SANTOS et al., 2021a; MEO; KLONOFF; AKRAM, 2020; SINGH et al., 2021).

Chama-se a atenção para o uso de derivados quinolínicos em dispositivos eletrônicos orgânicos e componentes de células solares. Recentemente, derivados quinolínicos do tipo D-A (Doador-Aceptor), que atuam como aceptor, foram utilizadas em DSSCs e atingiram eficiência de conversão (PCE) na faixa de 3,89% (SEVINDIK et al., 2023). Alguns trabalhos comprovaram a atuação de aminoquinolinas como fluoróforos (BRIDHKOTI et al., 2011), fator que aumenta o potencial destes compostos como semicondutores orgânicos (NEDELTCHEV; HAN; BHOWMIK, 2010; SOLIMAN; YAHIA, 2020). Estes derivados também têm sido utilizados na química de polímeros, na eletrônica e optoeletrônica orgânica, pois devido as suas excelentes propriedades mecânicas os derivados quinolínicos geram materiais altamente eficientes no transporte de elétrons (ARISAWA et al., 2005; DUMOUCHEL et al., 2003). Também há estudos sendo feitos para uso de sondas quinolínicas fluorescentes para estudo de diagnósticos por bioimagem (JUNG et al., 2009; LARAS et al., 2012) além de junções de quinolinas com BODIPY para desenvolvimento de fotossensibilizadores utilizados na terapia fotodinâmica (BAI; QIAN, 2020).

A proeminente evolução de pesquisas envolvendo derivados quinolínicos pode ser acompanhada em diversos conjuntos de base de dados como o Scifinder (acessado no dia 15/08/2023), pelo qual é possível notar o aumento das publicações relacionadas a esta classe de compostos década a década, como pode ser observado na Figura 5. Verifica-se um aumento drástico das publicações nas décadas de 2001 a 2020, puxada principalmente pelas descobertas medicinais desta classe de compostos e pelo uso como sensores de metais, principalmente em

relação à 8-hidroxiquinolina. Em apenas 3 anos desta década que estamos, é possível notar mais publicações do que na década de 1980 inteira, quase alcançando a década de 1990, algo que deve acontecer ainda em 2023 o que demonstra grande a importância e a necessidade de explorar essa classe de compostos.

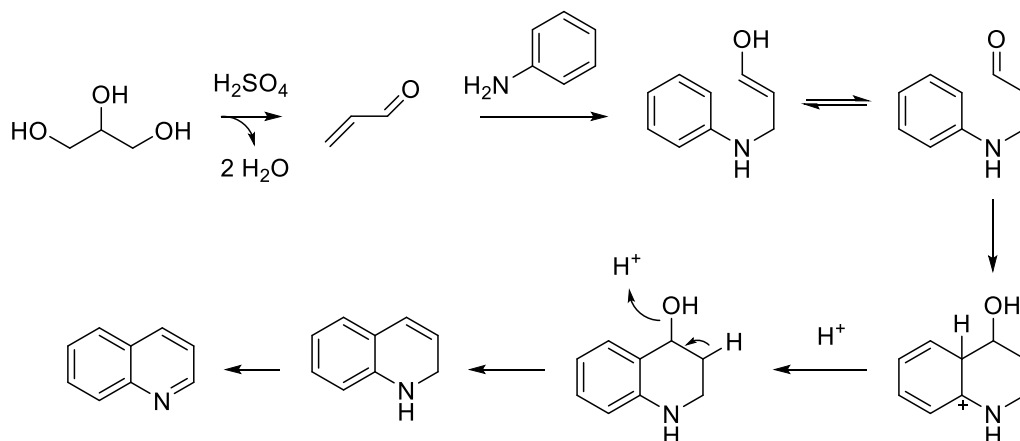
Figura 5: Infográfico que demonstra o aumento na quantidade de publicações envolvendo derivados quinolínicos.



Fonte: Base de dados Scifinder "QUINOLINE" REFERENCE SEARCH | CAS SCIFINDER, [2024] .

Baseado neste grande potencial exibido pelos derivados quinolínicos é necessário criar ferramentas que tornem a síntese destes compostos mais eficiente e de menor custo. Diversos grupos de pesquisa têm desdobrado esforços neste sentido, sendo descritas várias metodologias sintéticas para chegar a derivados quinolinicos. Em geral, os métodos clássicos envolvem processos de ciclização, os quais requerem 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 quinolinicos. O primeiro método reportado foi a reação de Skraup em 1879 (KOUZNETSOV, 2009), ilustrada no Esquema 3, que além de conhecida é extremamente importante até os dias atuais. Grande parte dos métodos sintéticos exige o uso de reagentes instáveis além de apresentar baixa eficiência, altas temperaturas em elevados tempos reacionais (DE ANDRADE; DOS SANTOS; DA SILVA-FILHO, 2015). Outro grande problema é o uso de catalisadores caros que produzem baixos rendimentos (ANVAR et al., 2012; KULKARNI; TÖRÖK, 2010; SARMA; PRAJAPATI, 2008).

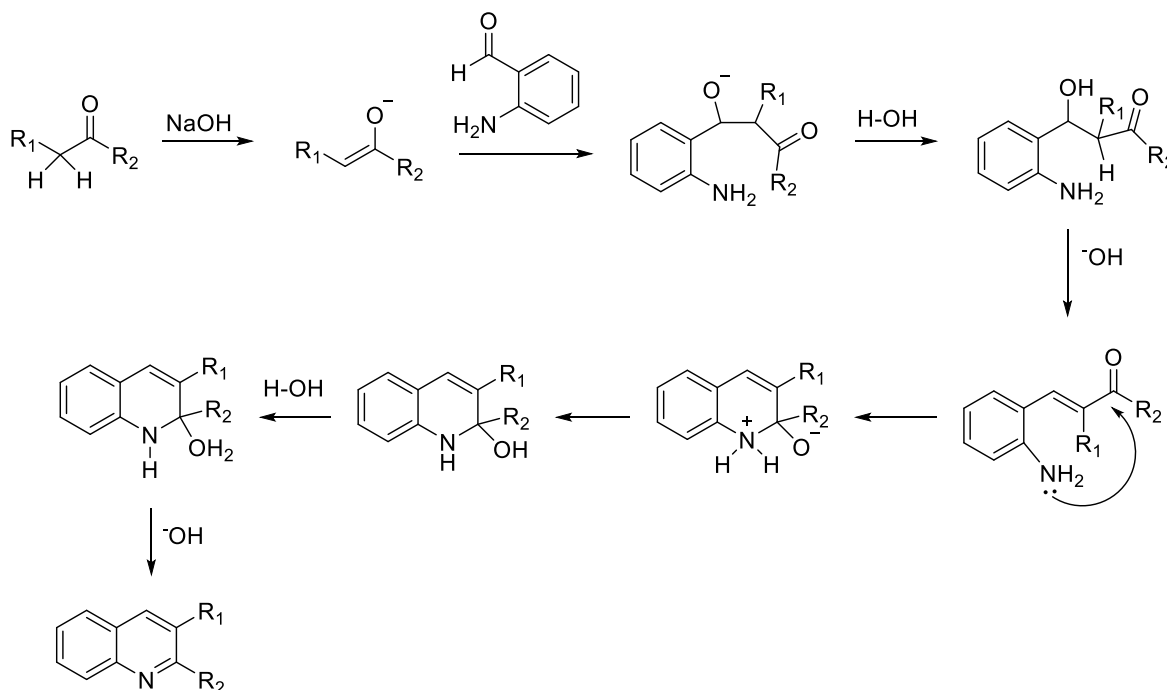
Esquema 3: Síntese de Skraup para a obtenção da quinolina, reportada em 1879.



Fonte: O próprio autor.

Em 1882, Friedländer desenvolveu a síntese que hoje é a mais utilizada para produção de quinolinas sintéticas (Esquema 4), podendo ser realizada na ausência de catalisadores, porém utilizando um alto tempo reacional e altas temperaturas (GLADIALI et al., 2001). Logo, o desenvolvimento de novos métodos para síntese de quinolinas com grupamentos em posições favoráveis à aplicações específicas tem sido um desafio visando as mais variadas aplicações.

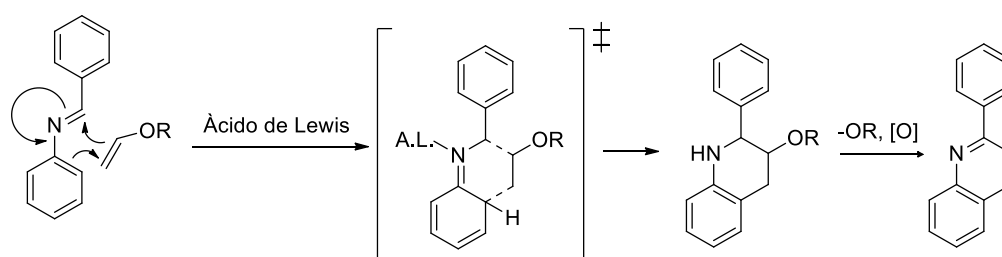
Esquema 4: Síntese de Friedlander para a obtenção da quinolina, reportada em 1882.



Fonte: O próprio autor.

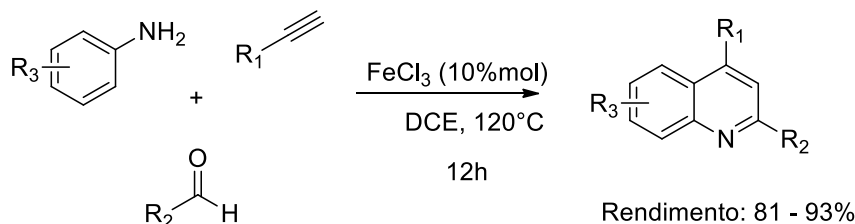
Como já mencionado, uma das grandes barreiras para a síntese de derivados quinolínicos têm sido o uso de diferentes catalisadores que muitas vezes são caros e não produzem os rendimentos desejados. Porém é inegável a importância o uso destes na síntese orgânica, sendo que em alguns casos as reações nem ocorrem sem eles, sendo assim promotores. Tem sido mostrado ao longo do tempo que catalisadores ácidos são superiores aos básicos para algumas sínteses de derivados quinolínicos (FEHNEL, 1966). Dessa forma certos catalisadores vêm sendo estudados preferencialmente como ácidos de Brønsted (DABIRI; BAGHBANZADEH; NIKCHEH, 2007; GHASSAMIPOUR; SARDARIAN, 2009) e ácidos de Lewis (GENOVESE et al., 2011; ZOLFIGOL et al., 2007). Nesta esteira é importante citar o trabalho de Povarov que conhecendo o poder catalítico dos ácidos de Lewis desenvolveu um método para sintetizar derivados quinolínicos que utilizando iminas (Bases de Schiff) como substratos para reações do tipo aza-Diels-Alder (Esquema 5) (KOUZNETSOV, 2009). Este método reacional exige a presença de um ácido de Lewis coordenando o azadieno, aumentando seu caráter deficiente em elétrons, considerando uma cicloadição $[4 + 2]$ entre um heterodieno pobre em elétrons e um dienófilo rico em elétrons, com uma reversão do padrão típico seguido pelas reações de Diels-Alder, com isso, deu-se início à 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.

Esquema 5: Reação de Povarov para produção de um derivado quinolínico utilizando um ácido de Lewis como catalisador.



Fonte: O próprio autor, adaptado de FOCHI; CARUANA; BERNARDI, 2013.

Baseado no método descrito no parágrafo acima, foi demonstrado na literatura o método de acoplamento A^3 (NAIDOO; JEENA, 2017) para a obtenção de derivados quinolínicos polissubstituídos, que envolve uma reação multicomponente (RMC) entre aldeídos (aromáticos ou alquílicos), derivados de anilina e fenilacetileno na presença de $FeCl_3$, um ácido de Lewis como catalisador (Esquema 6).

Esquema 6: RMC de quinolinas com FeCl_3 .

Fonte: O próprio autor.

Dentre os catalisadores aplicados para a síntese de derivados quinolínicos, os compostos de nióbio vêm ganhando cada vez mais destaque pelos pesquisadores devido a sua grande versatilidade de catálise. Alguns tipos de reações estudadas sobre a aplicação dos compostos de nióbio em síntese orgânica são: preparação de β -Mercaptanas, síntese de 3,4-dihidropirimidinonas (reação de Biginelli), síntese de β -ceto ésteres, acilação de Friedel-Crafts, acilação de alcoóis e fenóis, reações de Diels-Alder e aza-Diels Alder, alilação de aldeídos e iminas, adições nucleofílicas a íons N-acil-imínio, reações aldólicas e aza-aldólicas, reações de acoplamento cruzado, reações de acoplamento de compostos carbonílicos, reações de redução, entre outras (ALARCON et al., 2019b, 2019b; ANDRADE; CARLOS, 2004, p. 2; DE ANDRADE; DOS SANTOS; DA SILVA-FILHO, 2015; DOS SANTOS et al., 2018, 2021c; LACERDA JR et al., 2012; MARTINS et al., 2022; MORENO et al., 2024; SANTOS et al., 2017). Assim, o nióbio se apresenta como um interessante catalisador/promotor em importantes reações orgânicas, dentre elas a síntese de derivados quinolínicos, através de uma metodologia multicomponente catalisada pelo pentacloreto de nióbio.

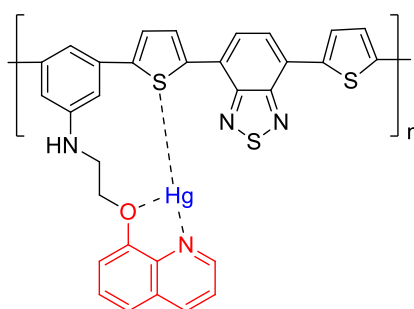
O presente grupo de pesquisa vem demonstrando há alguns anos a eficiência na utilização do NbCl_5 como catalisador de reações multicomponente (RMC) entre derivados de benzaldeído, anilina e fenilacetileno promovendo a síntese de derivados quinolínicos, com excelentes rendimentos e bons tempos reacionais em condições reacionais brandas por acontecer à temperaturas relativamente baixas (refluxo de solventes orgânicos como acetonitrila), sob agitação magnética e partição líquido-líquido comum (DE ANDRADE; DOS SANTOS; DA SILVA-FILHO, 2015; DOS SANTOS et al., 2018, 2021b; SANTOS et al., 2017).

1.6 DERIVADOS QUINOLÍNICOS APLICADOS EM POLÍMEROS

As quinolinas também têm sido largamente utilizadas na química de polímeros e tornaram-se objeto de intensa pesquisa nas mais diversas áreas por conta de suas boas propriedades físicas. Muitos estudos investigaram extensivamente as poliquinolinas e suas propriedades mecânicas (CHEN; SHI, 1998; KULKARNI et al., 2004), térmicas (ABKOWITZ et al., 1992), oxidativas (KIM et al., 1992), ópticas (AGRAWAL; JENEKHE, 1993; LEE; RHEE, 1995), fotoluminescentes, (HOU; DING; GAO, 2003; KIM et al., 1999; ZHANG; SHETTY; JENEKHE, 1998) de transferência de carga (JENEKHE; LU; ALAM, 2001; PARKER; PEI; MARROCCO, 1994), de transferência de elétrons (ALAM; JENEKHE, 2001; WANG et al., 1993; WNEK et al., 1985) além de sua alta mobilidade eletrônica, útil na obtenção de sensores químicos seletivos (de prótons (BANGCUYO et al., 2002, 2003) e íons metálicos (MAMO; STEFIO, 1997). Além disso, muitos destes compostos são considerados “verdes” por não possuírem natureza tóxica.

Recentemente, Feng e colaboradores (FENG et al., 2017) sintetizaram e investigaram experimentalmente o desempenho de um polímero que atua como sonda capaz de detectar íons Hg^{2+} . A presença da estrutura quinolínica contendo um grupo hidroxila foi de extrema importância no polímero estudado, já que este foi capaz de quelar o íon de mercúrio, obtendo-se um sensor com boa sensibilidade (na ordem de 1×10^{-6} M) na detecção dessa espécie iônica. A ilustração do polímero e da detecção em questão é apresentada no Esquema 7 a seguir.

Esquema 7: Polímero com grupo quinolínico utilizado como sensor para detecção de íon mercúrio.



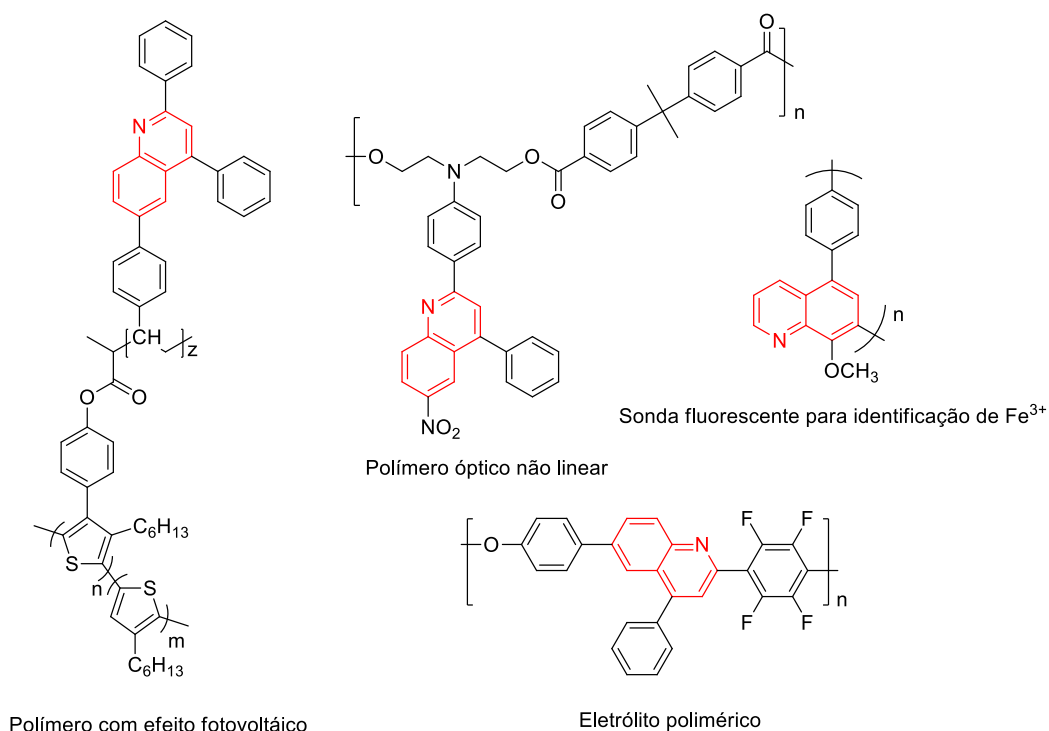
Fonte: O próprio autor.

Na literatura diversos grupos de pesquisa descrevem a aplicação de polímeros que possuem em sua estrutura alguns derivados quinolínicos. Seus usos podem ser diversos entre eles se destaca o emprego em dispositivos eletrônicos orgânicos e em polímeros óticos não-lineares (ONL), onde estes apresentam propriedades físicas melhores que polímeros formados

por unidades estilbeno. Os polímeros que apresentam unidades quinolínicas em sua estrutura, também apresentam potencial aplicação como biomateriais (KIM et al., 2002). Algumas dessas moléculas estudadas estão representadas na Figura 6.

Mesmo com grande volume de trabalhos na literatura que investigam as propriedades das poliquinolinas, principalmente relacionadas às propriedades sensoriais e medicinais de compostos como a 8-hidroxiquinolina e seus derivados, não existem muitos estudos que se aprofundam na utilização de quinolinas como fotoiniciadores (KUCYBAŁA et al., 2000; PYSZKA; JĘDRZEJEWSKA, 2024). O primeiro trabalho desta natureza é de 1977 no qual Ghosh utiliza a fotodecomposição do brometo de quinolina para fotopolimerizar o monômero metilmetacrilato diluído em diversos solventes (GHOSH; MITRA, 1977). Apesar de sua conhecida capacidade eletroluminescente também não há pesquisas recentes que utilizem quinolinas como constituintes de resinas dentárias, mesmo que suas boas propriedades ópticas e mecânicas também sejam bem estabelecidas (MARELLA et al., 2013).

Figura 6: Exemplos de polímeros contendo grupos quinolínicos que já foram estudados por outros grupos de pesquisa.

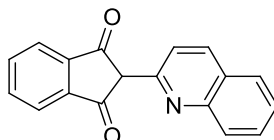


Fonte: O próprio autor.

Chama a atenção que no campo das impressões 3D um derivado quinolínico é muito explorado, principalmente na estereolitografia: a quinolina amarela (*quinoline yellow SS*)

(Figura 7), que também é largamente utilizada em drogas, cosméticos e até mesmo em fumaças coloridas, tornando interessante a investigação desta classe de moléculas para uso nas demais áreas onde a fotopolimerização é aplicada (ANANDAKRISHNAN et al., 2021; BAIL, 2017).

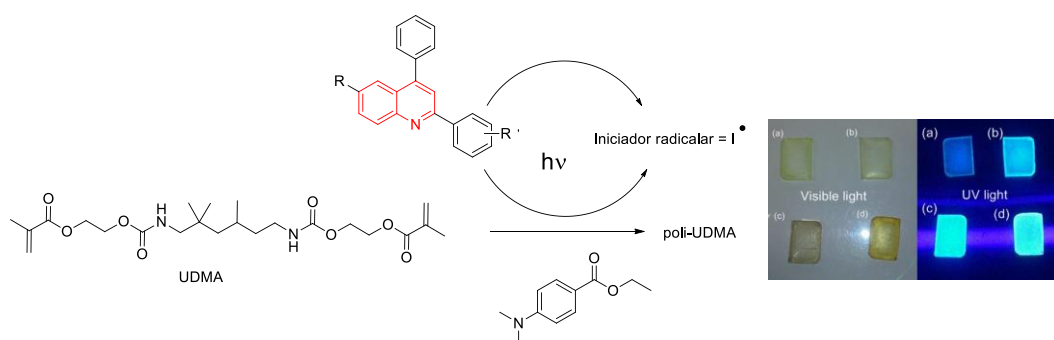
Figura 7: Estrutura da quinolina amarela, bastante utilizada na estereolitografia.



Fonte: O próprio autor.

Recentemente Alarcon e colaboradores publicaram alguns resultados utilizando derivados quinolínicos como fotoiniciadores do Tipo II na reação de fotopolimerização do monômero uretano dimetacrilato (UDMA), largamente empregado na composição de resinas restauradoras odontológicas, levando a formação de polímeros luminescentes (ALARCON et al., 2019a) (Esquema 8). Neste trabalho foi verificada certa eficiência na fotopolimerização do monômero em questão, obtendo-se boas velocidades e bons graus de conversão. Essas quinolinas ficam adsorvidas na estrutura do polímero formado, promovendo a este, propriedades fotoluminescentes quando irradiado por luz ultravioleta. Entretanto, por estar apenas adsorvido, o processo de lixiviação da superfície do polímero pode acarretar a perda dessas propriedades fotoluminescentes do polímero e das propriedades físicas do polímero. O processo de lixiviação não é interessante ao se tratar de resinas utilizadas em tratamentos odontológicos.

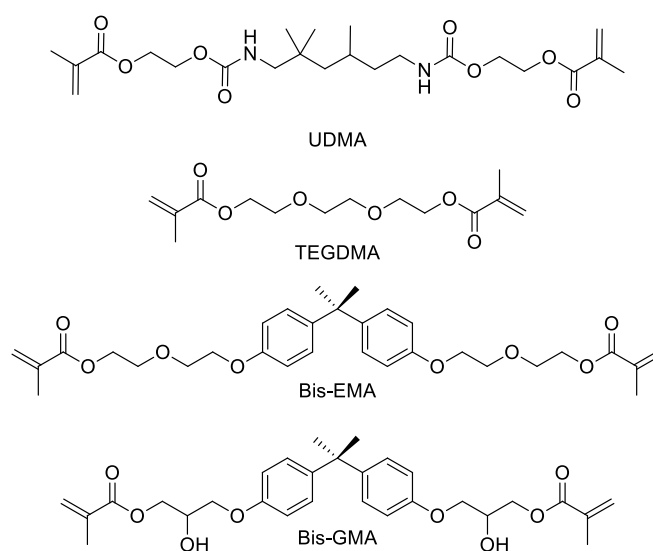
Esquema 8: Síntese de polímeros de UDMA utilizando derivados quinolínicos como fotoiniciadores.



Fonte: O próprio autor, adaptado de ALARCON, 2019.

Para evitar a perda de propriedades físicas e químicas dos polímeros de UDMA pelo processo de lixiviação, torna-se interessante a busca por diferentes derivados quinolínicos que possuam, por exemplo, um grupo metacrilato na estrutura para aplicação como fotoiniciador/monômero na reação deste e outros monômeros dimetacrilatos utilizados na composição das resinas odontológicas mais utilizadas (Figura 8), de modo a garantir que os fotoiniciadores fiquem ligados covalentemente à estrutura polimérica, garantindo altos graus de conversão, boa resistência, também aproveitando as boas propriedades ópticas dos derivados quinolínicos.

Figura 8: Alguns dos principais monômeros comerciais utilizados nas resinas compostas.



Fonte: o próprio autor.

Apesar da evolução das restaurações dentárias à base de resinas compostas, alguns desafios precisam ser vencidos para melhorias das propriedades clínicas das resinas compostas. Os principais desafios para as resinas compostas são: 1) estabilidade (físico-química) durante longo tempo clínico; 2) manutenção da cor original; 3) atividade antimicrobiana para prevenir cáries secundárias; 4) biocompatibilidade e efeito anti-inflamatório na polpa dental (ALESSANDRO et al., 2018; SANO et al., 2020).

Deste modo, mostrada a importância destes compostos e como o campo de biomateriais tende a evoluir, é de extremo interesse o desenvolvimento de novos compostos com estruturas e funções específicas para essas atuações, com destaque aos polímeros que podem ser facilmente moldados e terem sua estrutura facilmente modificada para se chegar a aplicações desejadas.

2 OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVO GERAL

Sintetizar e avaliar a ação fotoiniciadora de derivados quinolínicos contendo diferentes grupos terminais em busca de altos graus de conversão e boa adesão do sistema iniciador aos polímeros formados por monômeros comerciais empregados na formulação de resinas compostas odontológicas.

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Explorar a síntese de novos derivados quinolínicos polissubstituídos e avaliar suas propriedades estruturais, eletrônicas e de reatividade;
 - Empregar os derivados obtidos como fotoiniciadores dos Tipos I e II para a fotopolimerização de monômeros comerciais acrilados usados em resinas compostas odontológicas, investigando os graus de conversão e demais efeitos em comparação com o fotoiniciador mais utilizado comercialmente para este fim, a canforquinona;
 - Estudar os efeitos causados pelos diferentes grupos presentes nos derivados em relação às características dos polímeros obtidos;
 - Buscar novos sistemas que possam ser obtidos por métodos mais sustentáveis, mais versáteis e menos tóxicos em relação aos já existentes.
-

3 MATERIAIS E MÉTODOS

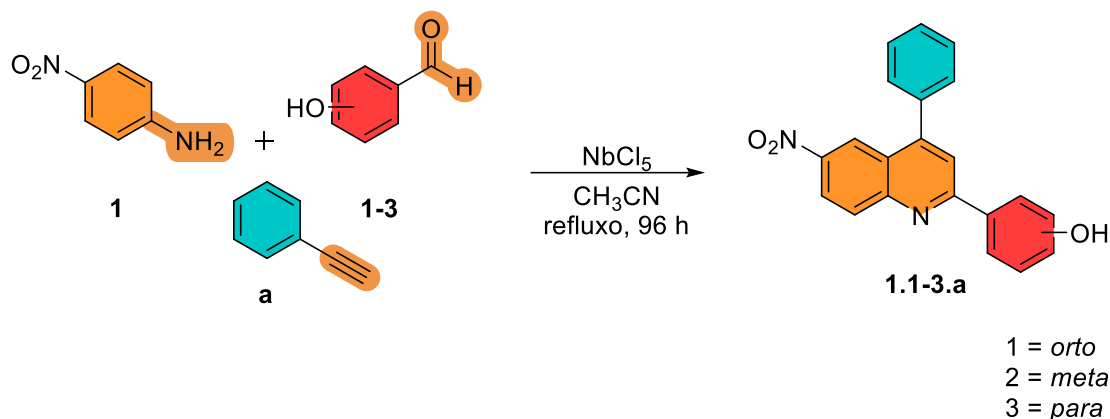
3.1 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.1 - Síntese de derivados 6-nitro-4-fenilquinolínicos (nitroquinolinas) com NbCl₅

A primeira etapa deste trabalho foi a síntese dos principais compostos-alvo pré-determinados por meio de uma avaliação realizada de acordo com os grupos cromóforos possíveis de serem sintetizados logo no início do projeto, além é claro de um baseamento científico acerca das absorções que os derivados 6-nitro-4-fenilquinolínicos possuem planejando também a posterior aplicação desejada. Alguns trabalhos do próprio grupo contribuíram neste primeiro levantamento (DE ANDRADE; DOS SANTOS; DA SILVA-FILHO, 2015; SANTOS et al., 2017). Outro fator levado em conta foi a possibilidade de variar as posições *orto*, *meta* e *para* principalmente em relação aos aldeídos, visando uma análise sobre a possível melhor adesão dos fotoiniciadores quinolínicos à rede polimérica final quando chegasse o momento da fotopolimerização de fato. Inicialmente foi realizada a síntese de derivados nitroquinolínicos polissubstituídos, por meio de Reações Multicomponentes utilizando o NbCl₅, um ácido de Lewis, como catalisador, uma metodologia já conhecida e largamente difundida no presente grupo de pesquisa e pode ser observada no Esquema 9.

Para esta etapa preparou-se 2,0 mL de uma solução de NbCl₅ (50 mol %, 0,1351 g) em acetonitrila anidra (CH₃CN), junto a ela foi adicionada uma solução contendo 1,0 mmol de *p*-nitroanilina (**1**) e 1,0 mmol do correspondente derivado de hidroxibenzaldeído (**1-3**), sendo 1, *orto*; 2, *meta*; 3, *para*. A mistura resultante foi colocada sob refluxo, em condições atmosféricas normais e após 30 minutos de agitação foi adicionado 1,1 mmol de fenilacetileno (**a**) dissolvido em 3 mL de CH₃CN anidra. A reação prosseguiu por 96 horas, mesmo assim o andamento da reação foi verificado monitorando o consumo da *p*-nitroanilina, por meio de cromatografia em camada delgada (CCD). A reação foi cessada pela adição de água destilada e extraída com acetato de etila (EtOAc) (3 x 20 mL), as fases foram separadas e a fase orgânica foi lavada com soluções saturadas de NaHCO₃ (3 x 10 mL) e NaCl (3 x 10 mL). A fase orgânica foi seca utilizando MgSO₄ anidro e após filtração, o solvente foi evaporado a pressão reduzida. A mistura resultante obtida foi recristalizada em MeOH gelado.

Esquema 9: Obtenção dos derivados nitroquinolínicos utilizando o NbCl_5 como catalisador.



Fonte: O próprio autor.

3.1.2 - Síntese de derivados 6-nitro-4-fenilquinolínicos (nitroquinolinas) com HCl

Neste ponto surgiu a primeira inferência deste trabalho. Apesar do NbCl_5 possuir suas vantagens, principalmente pela geração de bons rendimentos reacionais, ele tem também sua complexidade quanto à manipulação tendo em vista que é extremamente instável à temperatura ambiente, liberando HCl e consequentemente um forte odor gerado por seu vapor; essa rápida oxidação pode ser notada a olho nu, já que o NbCl_5 passa de uma coloração amarela intensa para um pó branco, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) que não possui qualquer atividade catalisadora desejada frente as reações multicomponentes estudadas. Por último, mas não menos importante o NbCl_5 era gentilmente fornecido ao grupo pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), porém houve um corte neste fornecimento, obrigando o grupo a repensar novas formas de catalisar as reações já citadas. Para tanto, propôs-se a utilização do ácido clorídrico como catalisador (MARTINS et al., 2022).

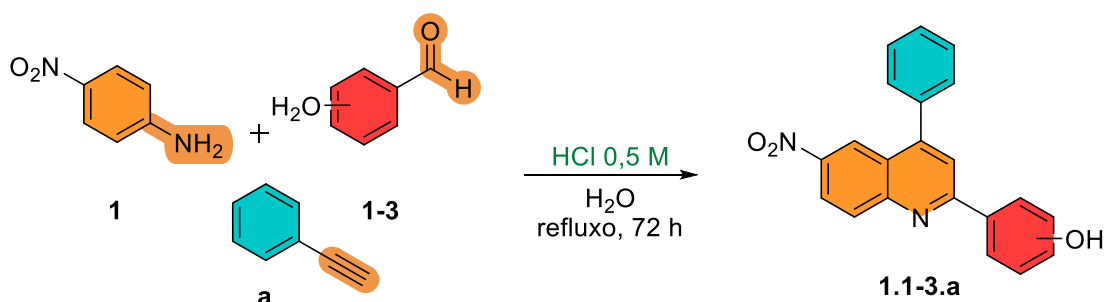
Para este estudo, foi possível desenvolver uma nova rota sintética para a produção de quinolinas sendo inclusive mais verde, por haver a substituição da acetonitrila por água como solvente da reação, produzindo rendimentos comparáveis aos já obtidos, além de uma diminuição do tempo de 96 para 72 horas.

Para esta síntese, que pode ser observada no Esquema 10 utilizou-se 1,0 mL de uma solução de ácido clorídrico 0,5 M que foi adicionada a um balão de fundo redondo contendo um 1,0 mmol de *p*-nitroanilina (**1**) e 1 mmol do derivado de benzaldeído (**1-3**) e 1,0 mmol de fenilacetileno (**a**). Inicialmente ocorreu uma suspensão, mas conforme o balão reacional foi aquecido os reagentes se solubilizaram. A reação ocorreu sob refluxo e agitação por 72 horas. O término da reação foi verificado monitorando o consumo dos intermediários formados por

cromatografia em camada delgada (acetato de etila:hexano 7:3), sendo os produtos geralmente as manchas com menor fator de retenção. Ao final do tempo reacional o pH foi neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio a 2,0 M, sendo posteriormente adicionados 5,0 mL de água. A fase orgânica foi extraída com acetato de etila (3 x 10 mL) e lavada com uma solução saturada de cloreto de sódio (10 mL), seca com sulfato de magnésio anidro. O solvente foi recuperado com o uso de um rotaevaporador e a mistura orgânica foi dissolvida em metanol fervente (5 a 10 mL) que, ao esfriar, resultou nos sólidos desejados. Em alguns casos, o processo de recristalização foi repetido para produzir o produto puro.

Uma discussão mais aprofundada sobre a proposta mecanística e sobre os rendimentos será realizada posteriormente neste trabalho.

Esquema 10: Obtenção dos derivados nitroquinolínicos utilizando o HCl como catalisador.



Fonte: O próprio autor.

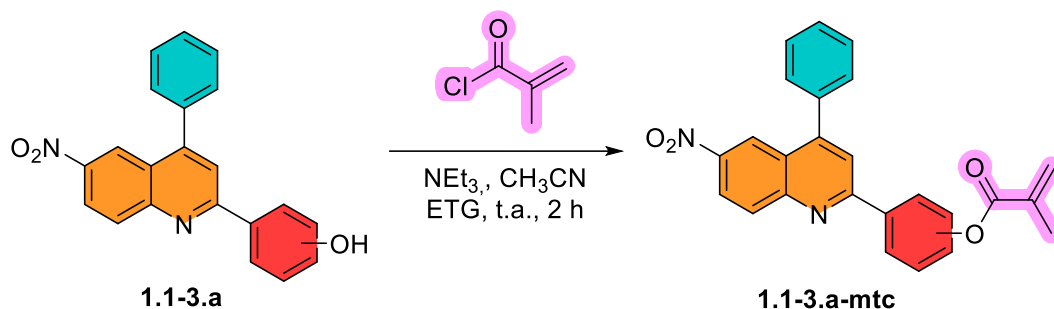
3.1.3 - Reação de metacrililação

Após a obtenção dos derivados **1.1-3.a** e assumindo que a absorção destes compostos é em torno de 350 a 400 nm, já estando dentro da faixa de luz de ao menos um dos equipamentos fotopolimerizadores a serem utilizados, foi dada sequência às sínteses planejadas inicialmente. Sendo realizado a esterificação do grupo hidroxila dos compostos **1.1-3.a**, a partir de um haleto de acila, o cloreto de metacrililoila (DOLLENDORF et al., 2013), dando origem à derivados quinolínicos contendo grupo metacrilato (**1.1-3.a-mtc**), cujo objetivo era aumentar a adesão deste fotoiniciadores a rede polimérica dos monômeros comerciais no momento da fotopolimerização.

Para esta etapa de metacrililação 1,0 mmol dos derivados **1.1-3.a** foi solubilizado em 10 mL de acetonitrila, adicionando-se posteriormente 1,0 mL de trietilamina (NEt_3), e 0,5 mL de cloreto de metacrililoila gota-a-gota. A mistura permaneceu sob agitação por uma hora e após este tempo foi adicionado 0,5 mL de etilenoglicol, mantendo a agitação por mais uma hora. A

reação foi encerrada com a adição de 50 mL de água gelada, o sólido formado foi filtrado em funil de Buchner e lavado com água gelada, obtendo-se os derivados quinolínicos contendo o grupo metacrilado **1.1-3.a-mtc** como mostra o Esquema 11.

Esquema 11: Esterificação entre um derivado quinolínico e um haleto de acila.



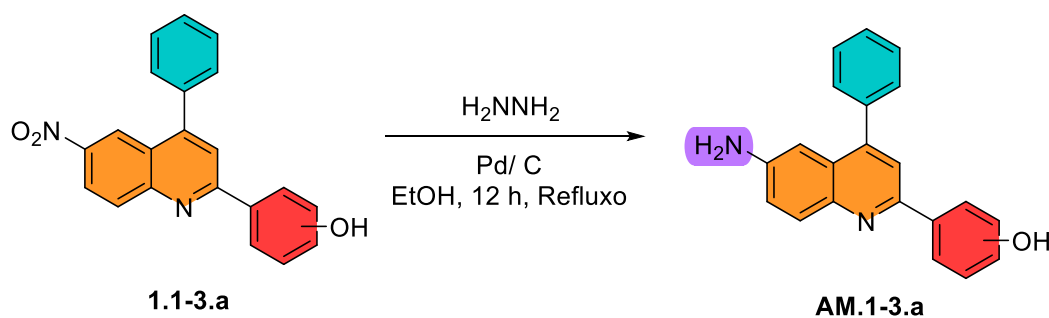
Fonte: O próprio autor.

3.1.4 - Redução do grupo nitro ($-\text{NO}_2$) para amino ($-\text{NH}_2$) com hidrazina

Visando trabalhar com diferentes substituintes na quinolina de modo a verificar efeitos causados pelas substituições no anel heterocíclico foi de interesse realizar a redução dos grupos nitro para grupamentos amino que age como um doador de elétrons para o anel quinolínico, contribuindo consideravelmente para o deslocamento batocrômico do espectro de absorção dos derivados quinolínicos. Considerando que um dos objetivos do trabalho é o desenvolvimento de fotoiniciadores que possam ser utilizados de forma análoga à canforquinona se torna interessante as propriedades ópticas e a absorção dos derivados em comprimentos de onda maiores (menos energéticos), ao menos próximos à faixa que os equipamentos fotopolimerizadores emitem radiação este fator de absorção da quantidade de energia luminosa fornecida pelo equipamento pode interferir até na ação mecânica/ resistiva e luminescente do polímero final. Ao contrário do grupo amino, o grupo nitro tende a suprimir a fluorescência, ou mesmo causar deslocamentos hipsocrômicos no espectro de absorção exatamente por se tratar de um grupo retirador de elétrons, tendendo a diminuir a absorção em comprimentos de onda menos energéticos. A síntese das nitroquinolinas, bem como a redução desses compostos já havia sido previamente estudada pelo grupo, obtendo bons rendimentos em tempos reacionais relativamente baixos. As reações de redução foram realizadas a partir dos derivados nitroquinolínicos na presença de hidrazina monohidratada e paládio sobre carbono como promotor, utilizando etanol como solvente em um sistema de refluxo, conforme descrito na literatura (NEDELTCHEV; HAN; BHOWMIK, 2010) (Esquema 12).

Para esta etapa 20 mL de etanol foram adicionados à 1,0 mmol do derivado de 6-nitro-4-fenilquinolina (**1.1-3.a**), sendo aquecido à 50°C para completa dissolução do composto em questão. Foram adicionados 0,05g de Pd/C e 3 mL de hidrazina monohidratada; após esta adição o sistema foi colocado em refluxo sendo notável a mudança da mistura que se tornou mais clara com o decorrer da reação. Após este tempo a mistura foi filtrada em Celite e lavada com 50 mL de diclorometano para remoção do catalisador (Pd/C). A mistura de solventes foi removida sob pressão reduzida e o produto bruto foi recristalizado utilizando éter etílico, sendo posteriormente filtrado e seco sob pressão reduzida.

Esquema 12: Obtenção dos derivados aminoquinolínicos por meio do sistema Pd/C e hidrazina.



Fonte: O próprio autor.

3.1.5 - Redução do grupo nitro ($-\text{NO}_2$) para amino ($-\text{NH}_2$) com o sistema Zn/NbCl_5

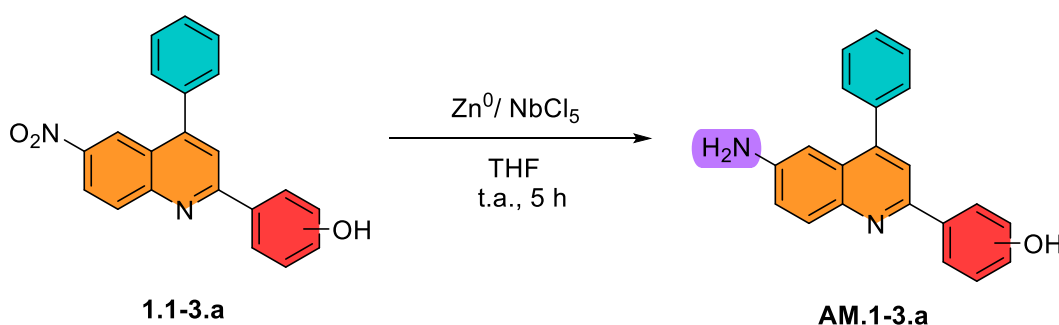
Tendo conhecimento que a condição reacional descrita anteriormente gera agentes redutores muito fortes advindos da hidrazina foi preciso desenvolver outras alternativas sintéticas para obtenção de alguns compostos desejados, isso porque a redução com hidrazina é capaz romper a ligação $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ do éster, principalmente quando em determinadas variações sintéticas a cadeia deste éter foi maior do que a apresentada até aqui, fazendo com que o composto volte a ser um grupo fenólico, ou sendo capaz de romper a ligação do carbono do anel com o oxigênio, retirando o substituinte do anel.

Uma reação alternativa a reação de redução do grupo nitro com hidrazina e Pd/C, é a utilização do complexo Zn/NbCl_5 como agente redutor (DOS SANTOS et al., 2018) que é seletivo apenas a redução do grupo nitro (Esquema 13). O complexo Zn/NbCl_5 promove a produção *in situ* de um agente redutor mais seletivo, o NbCl_3 . Os resultados apresentam menores rendimentos se comparados à utilização de Pd/C e hidrazina, contudo, devido a sua maior seletividade foi uma proposta extremamente viável para casos em que houve problemas

na obtenção dos derivados aminoquinolínicos com grupo metacrilado de interesse. É importante salientar que os estudos para redução de nitro à aminoquinolinas foram realizados na ausência do grupo metacrilóila, deixando a esterificação para a etapa posterior.

Para esta reação preparou-se uma mistura contendo pentacloreto de nióbio (270 mg, 1.0 mmol) e zinco em pó (460 mg, 4.0 mmol) em THF (3 mL), que foi sonicada por 30 minutos à temperatura ambiente. Uma solução complexa de cor preta foi obtida e adicionada ao derivado de nitroquinolina (**4**) (0,5 mmol). A mistura reacional foi agitada por 6 horas a temperatura ambiente. O término da reação foi identificado pelo consumo do derivado nitroquinolínico através de CCD. Adicionou-se água ao sistema e a parte orgânica foi extraída com acetato de etila. O extrato orgânico foi lavado com uma solução saturada de NaCl, seca com sulfato de magnésio anidro e concentrada sob pressão reduzida. O produto foi purificado por meio de coluna cromatográfica de sílica gel, onde o eluente utilizado foi hexano/ acetato de etila (2:1), obtendo assim os derivados aminoquinolínicos.

Esquema 13: Redução das nitroquinolinas utilizando uma mistura Zn/NbCl₅, um agente redutor seletivo.



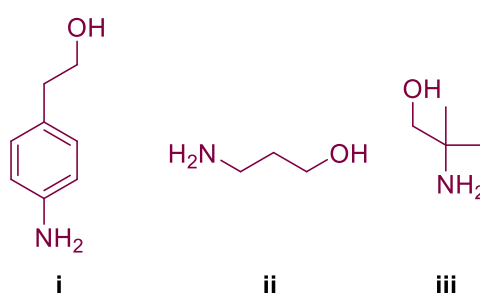
Fonte: O próprio autor.

3.1.6 - Inserção de grupos espaçadores nas quinolinas

A utilização de grupos orgânicos como espaçadores também esteve entre as intenções deste trabalho, visto que a utilização destes teve como intuito a alteração das propriedades, ópticas e mecânicas dos produtos. Dollendorf e colaboradores (DOLLENDORF et al., 2013) demonstraram que o uso de diferentes espaçadores em antraquinonas levou a obtenção de monômeros com cores distintas, sendo que os polímeros produzidos apresentaram alta foto/termoestabilidade, forte fluorescência e resistência à solubilidade em água e outros solventes, além de serem polimerizáveis sem o uso de outros monômeros comerciais. Devido a essas propriedades os polímeros foram considerados potenciais implantes de íris em humanos.

Para tanto, propomos também o uso de diferentes espaçadores de modo a investigar a capacidade e os efeitos causados pela substituição de alguns grupos funcionais, bem como o aumento da cadeia carbônica ligada a quinolina, principalmente visando um possível fotopolimerização destas quinolinas como monômeros de fato e não somente como fotoiniciadores. Buscou-se a utilização de espaçadores com terminações do tipo OH visando sua posterior esterificação com o cloreto de metacrilóila. Algumas das estruturas testadas estão dispostas na Figura 9.

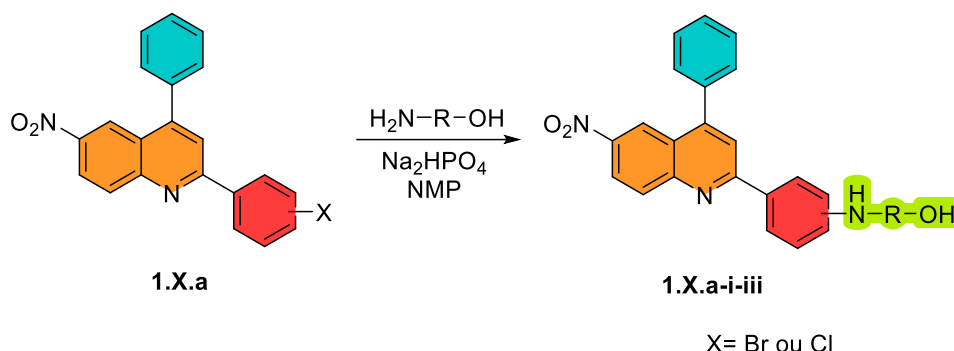
Figura 9: Espaçadores utilizados em nossos estudos.



Fonte: O próprio autor.

Para a inserção dos grupos espaçadores nos derivados quinolínicos através de reações de substituição nucleofilica, foi necessária primeiramente a obtenção de nitroquinolinas ou aminoquinolinas halogenadas, conforme descrito anteriormente. Para a reação de substituição, a reação foi realizada utilizando 0,5 g do derivado quinolínico com excesso (4 mmol) do espaçador a ser utilizado e 3 mmol de fosfato de hidrogênio dissódico, sob atmosfera de N₂ em 1,3 mL de *N*-metil-2-pirrolidona (NMP). Após três horas de agitação constante à 150 °C, a mistura foi aquecida até 180 °C por mais 5 horas. Após esfriar, 2,5 mL de metanol foram adicionados e a mistura aquecida a 65 °C por duas horas voltando ao refluxo por mais 1 hora. A solução foi então resfriada até 55 °C e agitada por 1,5 h. Após esfriar até a temperatura ambiente a mistura foi filtrada e lavada com 1 mL de uma mistura MeOH/NMP (2:3), 5 mL de metanol quente e 5 mL de água quente (80°C). O produto foi seco à 70 °C, macerado, e lavado com acetato de etila (DOLLENDORF et al., 2013). Os derivados nitrados e aminados das quinolinas com o grupo metacrilóila foram obtidos conforme descritos anteriormente, através da reação de esterificação do grupo OH com cloreto de metacrilóila e trietilamina, seguida da reação de redução do grupo nitro. (Esquema 14).

Esquema 14: Proposta de obtenção dos derivados quinolínicos com grupos espaçadores.



Fonte: O próprio autor.

Salienta-se que todos os derivados quinolínicos foram planejados para testes como fotoiniciadores do Tipo I e Tipo II, para reações de fotopolimerização de monômeros comerciais - já mencionados anteriormente - utilizados na composição de resinas dentárias restauradoras, materiais para impressão, tintas, dispositivos holográficos, biomateriais, compósitos e objetos ópticos. Os monômeros dimetacrilados são os mais utilizados na matriz orgânica de resinas restaurativas e adesivos dentários sendo vantajosos quando comparados aos polímeros lineares por se mostrarem altamente resistentes, com melhores propriedades mecânicas além de não serem solúveis em água, isso tudo devido a formação de reticulação nas mesmas (BARSZCZEWSKA-RYBAREK, 2019; PEUTZFELDT, 1997).

3.2 - PROCEDIMENTO DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO

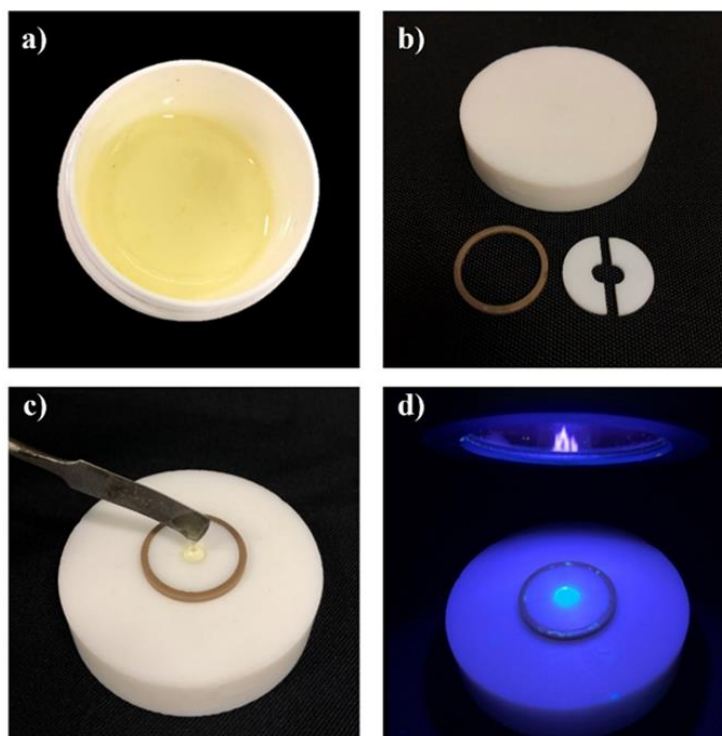
Após a preparação e caracterização física e química dos compostos quinolínicos através de análises espectroscópicas e espectrométricas (que serão detalhadas adiante) foram realizados os ensaios de fotopolimerização utilizando os compostos sintetizados como fotoiniciadores do Tipo I e Tipo II, tendo em vista que alguns derivados quinolínicos já foram reportados como fotoiniciadores do Tipo II (ALARCON et al., 2019a) houve necessidade do uso de um coiniciador, utilizando na maior parte dos testes o 4-dimetilaminobenzoato de etila, uma amina terciária já difundida para a aplicação em fotopolimerizações. Inicialmente, o foco dos estudos se deu com o monômero UDMA e posteriormente foram realizados ensaios com os demais monômeros comerciais, tanto separadamente quanto variando suas proporções, já que é comum encontrar mistura de tais monômeros na composição das resinas compostas atuais. Os resultados de tempo e grau de conversão obtidos foram comparados em busca da melhor condição reacional aliada às propriedades resistivas necessárias para aplicação vislumbrada.

Foram realizadas variações na porcentagem (em massa) entre monômeros, fotoiniciadores quinolínicos e coiniador. As proporções de fotoiniciador e coiniador foram de 0,1%, 0,3%, 0,5%, 0,7%, 1,0% em relação à massa do monômero. Alguns trabalhos na literatura descrevem que concentrações elevadas do fotoiniciador podem inibir a reação de polimerização ((FOUASSIER; LALEVÉE, 2021).

As misturas monoméricas, Figura 10-a) foram preparadas utilizando 1,0 g do monômero comercial a ser testado, por vezes houve misturas entre monômeros (por exemplo Bis-GMA e TEGDMA), variando suas porcentagens de modo a alcançar a massa desejada. Essas misturas foram depositadas em um molde de teflon bipartido (Fig. 10-b) com dimensão de 0,2 cm de altura e 0,6 cm de diâmetro, realizadas sobre uma superfície de teflon (Fig. 10-c). A fotoativação (Fig. 10-d) foi executada com altura de 1 cm em relação ao molde, em diferentes tempos dependendo do teste a ser feito.

Figura 10: Preparo de resinas fotopolimerizáveis: a) monômero + fotoiniciador + coiniador;

b) Superfície de Teflon, molde de Teflon bipartido e anel de PVC; c) aplicação de resina sobre molde de Teflon; d) irradiação de luz no sistema, mostrando um polímero fluorescente.

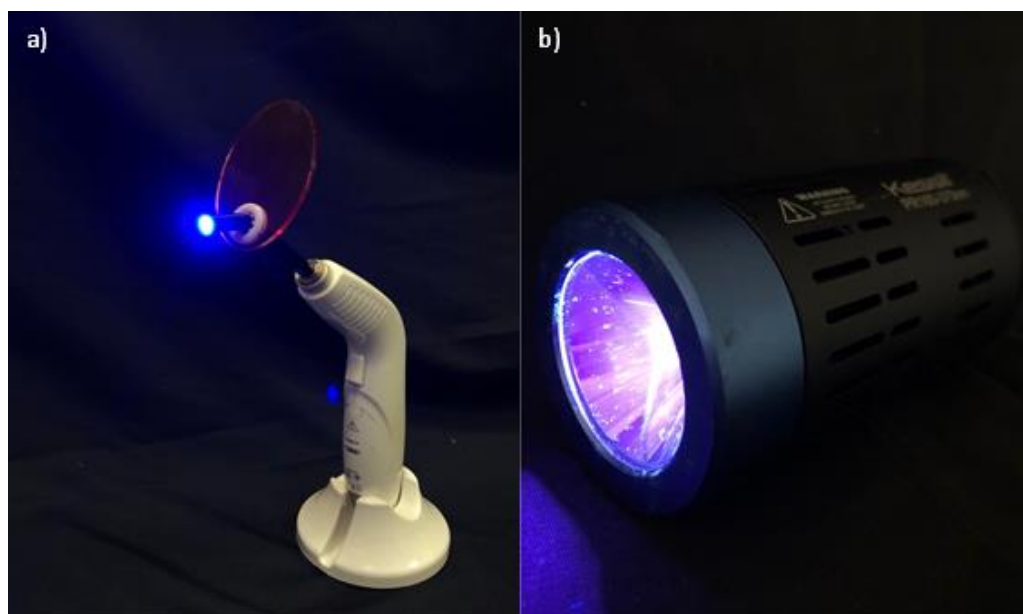


Fonte: O próprio autor.

Para a polimerização foram utilizados dois equipamentos: D-2000 (DMC Ltda., São Carlos, SP, Brasil), um LED de luz azul que emite radiação na faixa de 430 a 490 nm, (Figura 11-a) e uma lâmpada Kessil-PR160L que emite luz UV a 370 nm, em intensidade máxima de

acordo com a chave seletora contida no equipamento, (Figura 11-b). A polimerização utilizando o sistema descrito na Figura 10, utilizando o fotopolimerizador da Figura 11-b pode ser visto escaneando o QR code do Video 1, presente na seção Anexos.

Figura 11: Equipamentos fotopolimerizadores utilizados neste trabalho: a) fotopolimerizador de luz azul, comumente utilizado para polimerização de resinas contendo canforquinona; b) fotopolimerizador de luz ultravioleta que já foi muito utilizada para fotopolimerizações.



Fonte: O próprio autor.

3.3 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS

A caracterização estrutural dos derivados quinolínicos preparados foi feita por meio das seguintes técnicas espectroscópicas e espectrométricas:

3.3.1 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Foram realizadas análises de RMN de próton (^1H) e carbono (^{13}C) por meio do equipamento Avance 400, Bruker (Estados Unidos), localizado no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP de Ribeirão Preto. Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em parte por milhão (ppm) em relação ao padrão tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno, colocando-

se entre parênteses a multiplicidade (s = singlete, d = duplete, dd = duplo duplete, t = tripleto, m = multiplete, etc.), a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz) e o número de hidrogênios deduzido da integral relativa.

3.3.2 - Espectrometria de Massas de Alta Resolução (High resolution mass spectroscopy - HRMS)

Equipamento Xevo TQ-S, Waters, (Estados Unidos), localizado na Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP de Ribeirão Preto. Análise realizada por meio de ionização por Electrospray no modo positivo.

3.3.3 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier-transform infrared spectroscopy* - FTIR).

Equipamento Jasco, FT/IR- 4600 (Japão), localizado no Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru. Análises realizadas utilizando o método de pastilhamento com KBr.

3.3.4 - Espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção apresentados durante o trabalho foram obtidos em um equipamento da Agilent Techlogies (Cary 2848), utilizando uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, com as medidas sendo feitas à temperatura ambiente, no Laboratório de Síntese Orgânica e Processos da Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru.

O estudo de fotólise foi realizado por meio do equipamento citado no parágrafo anterior. Cada derivado quinolínicos de interesse foi estudado preparando-se soluções em acetato de etila (EtOAc) na concentração de 1×10^{-3} M. As soluções de UDMA e da amina terciária (4-dimetilaminobenzoato de etila) também foram preparadas nas mesmas condições citadas para os derivados quinolínicos, porém no caso da amina houve uma diluição para 1×10^{-5} M pois a intensidade de seu pico se mostrou muito superior em relação as demais substâncias fato que prejudicaria análises visuais de deslocamentos das bandas. Os testes foram realizados medindo o comportamento de cada derivado após irradiação de luz. Em alguns casos as medidas foram feitas para as soluções dos derivados isolados, na presença do coiniciador e na presença do

monômero de modo a investigar os efeitos causados no sistema após este ser modificado pela luz. Para as análises foram adicionados 20 µL da solução do derivado quinolínico sendo o volume da cubeta foi completado com acetato de etila. Quando houve adição dos demais componentes das polimerizações adicionou-se: 20 µL da solução de UDMA e 60 µL de EDB. A fotoativação foi feita em 22 diferentes tempos; após cada aplicação de luz foi retirado um espectro de absorção UV-Vis.

3.3.5 - Espectroscopia de emissão (medidas de fluorescência em solução)

As curvas de emissão de fluorescência foram obtidas utilizando-se um espectrofotômetro SpectraMax M2- Molecular Devices, cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico no laboratório de Bioquímica da Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru. Para as medidas, o equipamento foi calibrado em sensibilidade baixa. Os solventes foram variados de acordo com o composto a ser estudado, estando devidamente indicado no corpo do texto. Foi utilizado o 9,10-difenilantraceno como padrão para as medidas de rendimentos quânticos fotoluminescentes conforme a equação abaixo (RURACK; SPIELES, 2011).

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

3.3.6 - Ponto de Fusão

Para essas medidas utilizou-se o equipamento Stuart SMP50 com câmera acoplada, localizado no Laboratório de Síntese Orgânica e Processos da Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru. Todas as amostras foram medidas em triplicata.

3.4 - CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS OBTIDOS

3.4.1 - Graus de conversão - Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (*Mid-infrared spectroscopy* - MIR)

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Vertex 70 (Bruker), localizado no Laboratório de Materiais Avançados, com sistema ATR de cristal de diamante, localizado na Unesp de Bauru. As misturas foram fotopolimerizadas no cristal de diamante e os dados

coletados em intervalos de 5 segundos por 180 s. O grau de conversão foi calculado usando a equação a seguir:

$$DC (\%) = \left[1 - \frac{T_{t=x}(C=C)}{T_{t=0}(C=C)} \right] \times (-1000)$$

, onde $T_t = x$ é a transmitância obtido no tempo x e $T_t = 0$ é a transmitância no tempo 0.

A análise para determinar o grau de conversão de um polímero metacrilado é baseada na diminuição da intensidade do modo de estiramento axial C=C em 1640 cm^{-1} durante a reação de polimerização, sendo que altos graus de conversão são importantes para a estrutura final do polímero, pois, com a resina correta e com alto grau de conversão, o polímero pode apresentar boas características mecânicas como dureza, estabilidade térmica e química e resistência ao atrito. Independente do grau de conversão, foi possível obter a taxa de polimerização ($RP_{\max}$), que foi calculada seguindo a literatura (ANDRZEJEWSKA, 2001; SCHERZER; DECKER, 1999):

$$RP_{\max} = \frac{\% CF}{\% CT}$$

onde, % CF se refere ao grau de conversão final obtido e % CT diz respeito ao grau de conversão em determinado tempo.

Buscou-se obter altos graus de conversão em tempos reacionais curtos, vislumbrando uma aplicação odontológica com grande eficiência na produção de materiais resistentes e não quebradiços, similar a consistência das restaurações. Como já mencionado, quanto menor o grau de conversão, maior o número de monômeros e componentes do sistema fotoiniciador não convertidos em polímeros, fator que pode conferir baixa resistência à resina e até mesmo a promover a liberação destes compostos no meio bucal, algo não recomendado do ponto de vista odontológico e médico, podendo causar desde cáries secundárias até casos mais graves por intoxicação.

3.4.2 - Microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electronic Microscopy* - SEM)

Os polímeros foram analisados pelo microscópio EVO LS15 (Zeiss), localizado no Laboratório de Anestesiologia e Biomateriais da Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru. Todos os polímeros foram banhados a ouro e colocados em um adesivo de carbono. O

equipamento de tensão foi ajustado em 15 kV com alta pressão (10^{-3} Pa). Todas as imagens foram ampliadas em 300 vezes.

3.4.3 - Análises de espectroscopia de absorção e fluorescência

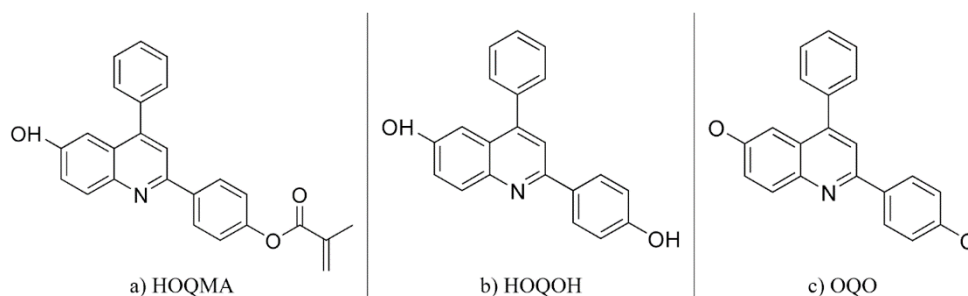
Os espectros de absorbância e transmitância UV-Vis dos sólidos foram obtidos com o auxílio de um espectrofotômetro de feixe duplo Lambda 1050 (Perkin Elmer), em amostras de polímeros com altura de 2,0 mm. Os espectros de fluorescência foram coletados por meio de um espectrofotômetro de fluorescência Cary Eclipse (Agilent), usando uma lâmpada de flash de xenônio, com amostras de 2,0 mm de altura e 6,0 mm de diâmetro. Ambos os equipamentos se encontram no Laboratório de Filmes Semicondutores da Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru.

3.4.4 - Métodos computacionais

As moléculas individuais (**CQ**, **EDB**, **QNMA**, **QNOH** e **UDMA**) foram projetadas com o auxílio do pacote de modelagem 3D GaussView 6.0 (GAUSSVIEW, 2016). Pesquisas conformacionais preliminares foram conduzidas para identificar estruturas de baixa energia por meio de simulações de dinâmica molecular (MD) em altas temperaturas (1000K, 500 ps) (BATAGIN-NETO et al., 2013). As simulações de MD foram conduzidas com o auxílio do pacote computacional Gabedit (ALLOUCHE, 2011) empregando o campo de força AMBER (CORNELL et al., 1995). Todas as estruturas obtidas por meio da evolução de MD (25 conformadores para cada molécula) foram pré-otimizadas por meio de uma abordagem Hartree-Fock com Hamiltoniano semiempírico PM7 (STEWART, 2013), conforme implementado no pacote computacional MOPAC2016 (STEWART, 1990). As estruturas mais estáveis foram então totalmente otimizadas em uma abordagem baseada em teoria do funcional da densidade (DFT – Density Functional Theory), usando a funcionalidade de correlação de troca (XC) B3LYP híbrida e o conjunto de bases polarizadas 6-31G (d,p) em todos os átomos. Esta abordagem mostrou um equilíbrio razoável entre os custos computacionais e a reprodução de propriedades (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2017) e foi empregada nos cálculos subsequentes. Todos os cálculos de DFT foram conduzidos *in vacuo* com o auxílio do pacote computacional Gaussian 16 (FRISCH; CLEMENTE, 2016).

Para investigar o mecanismo de geração de radicais, três intermediários de quinolina também foram considerados. Tais estruturas foram propostas com base em possíveis rotas de fotopolimerização, considerando a ruptura da ligação -NO_2 promovida pela irradiação de luz (CRESPO-HERNÁNDEZ; VOGT; SEALEY, 2013). **HOQMA**, **HOQOH** e **OQO** foram projetados com base em estruturas otimizadas de DFT de **QNMA** e **QNOH** (Figura 3), respectivamente. Esses derivados também foram avaliados como dímeros, ligados por grupos terminais: i) $\text{R}_1\text{O}-\text{CHCH}_3\text{COOR}_2$ (O-MA) para dímero de **HOQMA** (**D-HOQMA**), e ii) $\text{R}_1\text{O}-\text{OR}_2$ (O-O) para dímeros de **HOQOH** hidroxilados e **OQO** não hidroxilados (**D-HOQOH** e **D-OQO**).

Figura 3: Estruturas propostas de quinolinas fotogeradas. a) **HOQMA** (derivado de **QNMA**), b) **HOQOH** e c) **OQO** (derivado de **QNOH**).



Fonte: O próprio autor adaptado de (MORENO et al., 2024).

A densidade total de estados (TDOS), bem como a distribuição espacial e energética dos orbitais moleculares de fronteira (FMOs) foram estimados considerando os orbitais de Kohn-Sham (KS-MO). Os espectros de absorção teóricos foram estimados via abordagem DFT dependente do tempo (TD-DFT), considerando as primeiras 10 transições eletrônicas (apenas excitações singlete), *in vacuo*, usando o mesmo conjunto funcional XC e base empregado na otimização da geometria.

A reatividade local dos compostos foi avaliada via índices de Fukui condensados em átomos (CAFI) (PARR; YANG, 1984; YANG; MORTIER, 1986) e cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático molecular (MEP). Os CAFIs indicam como a densidade eletrônica do sistema é alterada quando o número total de elétrons é modificado, permitindo prever quais sítios moleculares são propensos a receber ou doar elétrons do/para o ambiente. Tais descritores são empregados para avaliar quais sítios moleculares são propensos a interagir com nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-) e radicais livres (f^0), sendo empregados com sucesso para prever a

reatividade local de moléculas orgânicas e polímeros (ALVES et al., 2018; MAIA; VENTORIM; BATAGIN-NETO, 2019).

Em geral, reações químicas podem ser interpretadas em termos de interações hard-hard (HHI) ou soft-soft (SSI). SSI estão associadas à superposição dos FMOs, que podem ser interpretados via análise CAFI. Por outro lado, HHI estão associados a efeitos eletrostáticos e podem ser interpretados em termos de MEP e cargas atômicas líquidas. Trabalhos recentes demonstram a relevância de uma análise combinada de MEP e CAFI para descrever a reatividade de compostos orgânicos (BARBOZA; GOMES; BATAGIN-NETO, 2021; COLEONE; BARBOZA; BATAGIN-NETO, 2021; LASCANE et al., 2020). CAFIs foram estimados a partir da população eletrônica obtida por cargas de partição de Hirshfeld (DE PROFT et al., 2002) para evitar índices negativos controversos (ROY; PAL; HIRAO, 1999). Cargas atômicas derivadas de MEP foram avaliadas via esquema de partição de Chelp (ANDRZEJEWSKA, 2001).

3.4.5 - Termogravimetria – Análise Térmica Diferencial simultânea (TG-DTA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Todas as curvas TG-DTA foram obtidas utilizando o equipamento STA 449 F3 (Netzsch), localizado no Laboratório de Análise Térmica da Unesp de Bauru, sob atmosfera de ar seco (70 mL min^{-1}) na faixa de temperatura $30\text{-}800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando cadinhos de α -alumina ($200 \text{ }\mu\text{L}$). Os parâmetros massa da amostra e razão de aquecimento foram respectivamente $7,0 \text{ mg}$ (aproximadamente) e $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As curvas DSC foram obtidas em um DSC1 Stare (Mettler Toledo) empregando $1,5 \text{ mg}$ de amostra, que foi colocada em um cadinho fechado de alumínio ($40 \text{ }\mu\text{L}$) com tampa perfurada e submetida a etapas cíclicas: $-25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (primeiro resfriamento), isoterma de 3 minutos, e então aquecimento até $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (primeiro aquecimento). Em seguida, as amostras foram submetidas a outras etapas de resfriamento/ aquecimento utilizando os mesmos limite e razão de aquecimento de $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Todas as curvas foram obtidas em atmosfera de ar seco (50 mL min^{-1}). O foto-DSC (para obtenção das imagens microscópicas) foi realizado no mesmo equipamento acoplado a uma câmera digital Olympus, modelo SC 30, com um sensor CMOS de 3,3 megapixels incorporado e lentes Navitar 1-6232D de 6.5x de zoom, com 3 mm de precisão de foco. As condições utilizadas foram as mesmas citadas anteriormente, com exceção do cadinho, que era de α -alumina aberta ($40 \text{ }\mu\text{L}$), realizando apenas o primeiro aquecimento.

3.4.5 - Testes de sorção de água e solubilidade

Após a obtenção dos polímeros via fotopolimerização e dos testes de tempo e grau de conversão e resistência nos materiais, investigou-se a sorção de água e solubilidade dos polímeros que se mostraram mais promissores, tendo em vista uma possível aplicação odontológica destes, onde se visa empregá-los na matriz orgânica de resinas compostas finais, estas por sua vez se mostram suscetíveis a vários tipos de degradações químicas, dentre os quais estão os efeitos de sorção de água e solubilidade, que muitas vezes influencia de forma irreversível as propriedades mecânicas do material (SIDERIDOU et al., 2004).

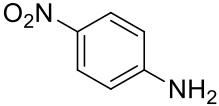
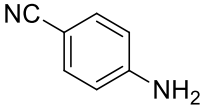
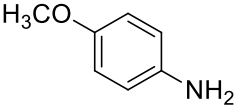
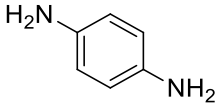
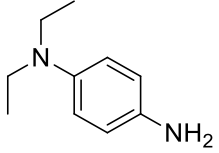
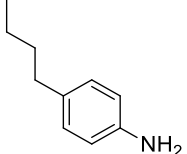
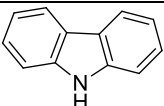
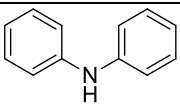
A estabilidade dimensional dos polímeros fica comprometida devido à sua hidrofilicidade, sendo que a sorção de água gera movimentação externa dos monômeros residuais, ocasionando solubilidade, expansão, diminuição do peso e redução das propriedades mecânicas, diminuindo a durabilidade das resinas compostas e ocasionando a formação de microfendas (TOLEDANO et al., 2003).

Neste estudo a sorção de água e a solubilidade foram medidas por meio da pesagem em balança de precisão antes e após a imersão em água e secagem em dessecador, em um método baseado na ISO 4049.

3.5 - REAGENTES E PROCESSOS CROMATOGRÁFICOS

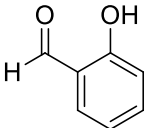
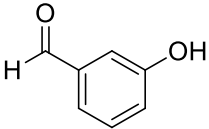
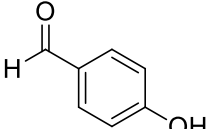
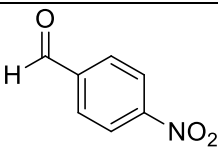
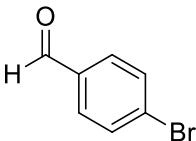
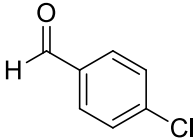
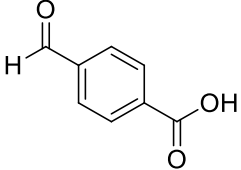
As soluções orgânicas dos derivados sintetizados foram concentradas em evaporadores rotatórios Büchi com operação a pressão reduzida. Placas de sílica gel 60 da SigmaAldrich® foram usadas para análises por cromatografia em camada delgada (CCD). O pentacloreto de nióbio utilizado foi obtido por doação da Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM). Os reagentes utilizados foram adquiridos comercialmente da empresa Sigma-Aldrich® e usados sem purificação prévia e estão dispostos nas Tabelas 1 a 6. Os compostos sintetizados e padrões foram revelados em uma câmara de luz possuindo duas lâmpadas de UV, Boitton®, com comprimentos de onda de 254 nm e 365 nm.

Tabela 1: Informações sobre as aminas utilizados no trabalho.

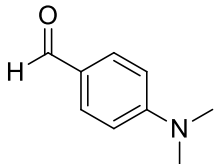
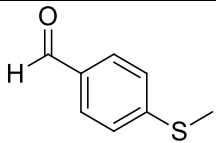
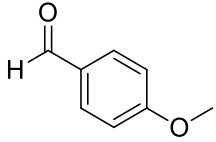
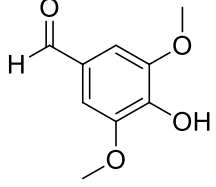
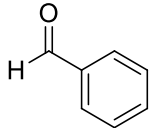
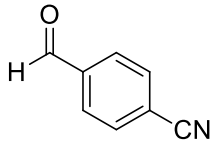
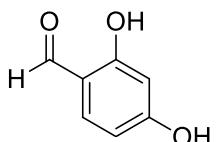
<i>Estrutura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>% de pureza</i>	<i>Número CAS</i>
 1	4-nitroanilina	138,12	99	100-01-6
 2	4-aminobenzonitrila	118,14	98	873-74-5
 3	4-metoxianilina	123,15	99	104-94-9
 4	4-fenilenodiamina	108,14	98	106-50-3
 5	<i>N,N</i> -diethy-4-fenilenodiamina	164,25	97	93-05-0
 6	4-butilanilina	149,23	97	104-13-2
 7	9 <i>H</i> -Carbazol	167,21	95	86-74-8
 8	Difenilamina	69,22	99	122-39-4

Fonte: O próprio autor.

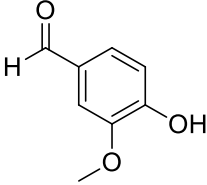
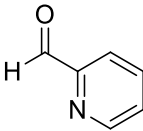
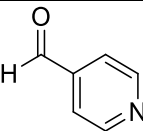
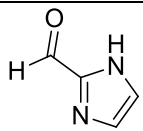
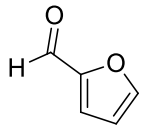
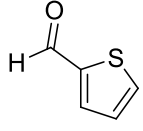
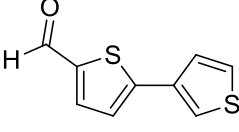
Tabela 2: Informações sobre os derivados de aldeído utilizados no trabalho.

<i>Estrutura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>% de pureza</i>	<i>Número CAS</i>
 1	2-hidroxibenzaldeído	112,12	99	90-02-8
 2	3-hidroxibenzaldeído	122,12	99	100-83-4
 3	4-hidroxibenzaldeído	122,12	98	123-08-0
 4	4-nitrobenzaldeído	151,12	98.0	555-16-8
 5	4-bromobenzaldeído	185,02	99	1122-91-4
 6	4-clorobenzaldeído	140,57	98	104-88-1
 7	Ácido-4-formilbenzóico	150,13	97	619-66-9

(Continuação)

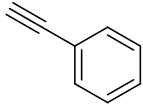
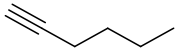
<i>Estrutura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>% de pureza</i>	<i>Número CAS</i>
 8	4-dimetilaminobenzaldeído	149,19	99	100-10-7
 9	4-metiltiobenzaldeído	152,21	95	3446-89-7
 10	4-metoxibenzaldeído	136,15	98	123-11-5
 11	4-hidroxi-3,5-dimetóxibenzaldeído	182,17	98	134-96-3
 12	Benzaldeído	106,12	99	100-52-7
 13	4-formilbenzonitrila	131,13	95	105-07-7
 14	2,4-dihidroxibenzaldeído	138,12	98	95-01-2

(Continuação)

<i>Estrutura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>% de pureza</i>	<i>Número CAS</i>
 15	4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído (Vanilina)	152,15	99	121-33-5
 16	2-piridinacarboxaldeído	107,11	97	208111-00-6
 17	4-piridinacarboxaldeído	107,11	97	872-85-5
 18	1H-imidazol-2-carboxaldeído	96,09	97	10111-08-7
 19	Furano-2-carboxaldeído	96,08	97	98-01-1
 20	Tiofeno-2-carboxaldeído	112,15	98	98-03-3
 21	[2,2'-bitiofeno]-5-carboxaldeído	194,27	98	3779-27-9

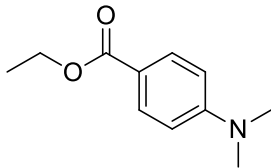
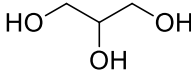
Fonte: O próprio autor.

Tabela 3: Informações sobre os alcinos utilizados no trabalho.

<i>Estrutura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>% de pureza</i>	<i>Número CAS</i>
 a	Fenilacetileno	102,13	98	536-74-3
 b	1-hexino	82,14	98	693-02-7

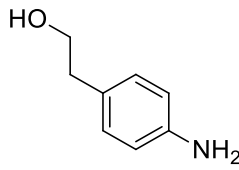
Fonte: O próprio autor.

Tabela 4: Informações sobre os co iniciadores utilizados no trabalho.

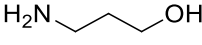
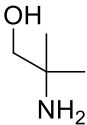
<i>Estrutura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>% de pureza</i>	<i>Número CAS</i>
	4- dimetilaminobenzoato de etila	193,24	99	10287-53-3
	Propan-1,2,3-triol Glicerol	92,09	99.5	56-81-5

Fonte: O próprio autor.

Tabela 5: Informações sobre os espaçadores utilizados no trabalho.

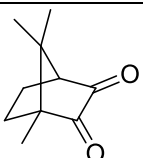
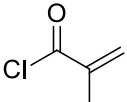
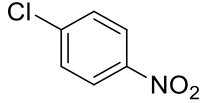
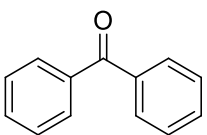
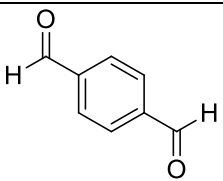
<i>Estrutura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>% de pureza</i>	<i>Número CAS</i>
 i	2-(4- aminofenil)etanol ou 4- aminofenitalcool	137,18	98	104-10-9

(Continuação)

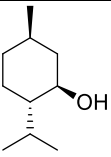
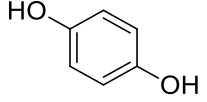
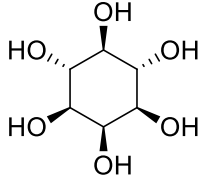
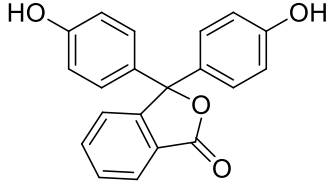
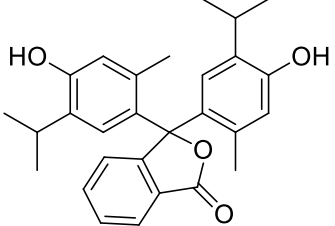
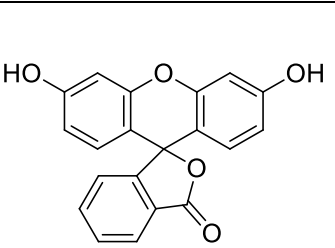
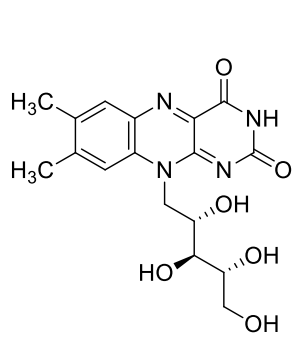
<i>Estrutura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>% de pureza</i>	<i>Número CAS</i>
 ii	3-aminopropan-1-ol	75,11	99	156-87-6
 iii	2-amino-2-metilpropan-1-ol	89,14	95	124-68-5

Fonte: O próprio autor.

Tabela 6: Informações sobre outros reagentes utilizados no trabalho.

<i>Estrutura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>% de pureza</i>	<i>Número CAS</i>
	Canforquinona	166,22	97	10373-78-1
	Cloreto de metacrilóila	104,53	97	920-46-7
	1-cloro-4-nitrobenzeno	157,55	99	100-00-5
	Benzofenona	182,22	99	119-61-9
	Tereftalaldeído	134,13	99	623-27-8

(Continuação)

<i>Estrutura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>% de pureza</i>	<i>Número CAS</i>
	Mentol	156,27	99	2216-51-5
	Hidroquinona	110,11	99.5	123-31-9
	Inositol	180,16	99	87-89-8
	Fenolftaleína	318,32	99	77-09-8
	Timolftaleína	430,54	99	125-20-2
	Fluoresceína	332,31	95	2321-07-5
	Riboflavina	376,36	98	83-88-5

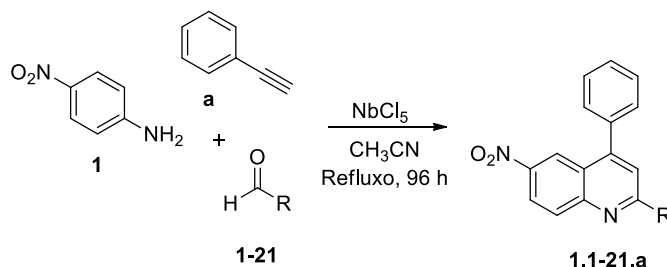
Fonte: O próprio autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS 6-NITRO-4-DIFENILQUINOLINAS (NITROQUINOLINAS)

Como já mencionado no item *Materiais e métodos* (página 52) a síntese das nitroquinolinas a partir de reações multicomponentes entre 4-nitroanilina, fenilacetileno e derivados de aldeído foi inicialmente realizada utilizando o NbCl_5 como ácido de Lewis na catálise destas reações, mostrado no Esquema 15. Para nomenclatura dos compostos adotou-se: primeiramente o número da anilina, neste caso apenas o número **1** pois todos derivados mencionados neste item possuem o grupo nitro. O segundo número diz respeito aos derivados de aldeído utilizados, de **1-21**, como indicado anteriormente no item Reagentes. Por fim, a letra **a** indica o derivado do alcino, que na maior parte do trabalho se deu com o fenilacetileno (**a**).

Esquema 15: RMC para a síntese de derivados de 6-nitro-4-fenilquinolinas em NbCl_5 .



1.1.a 22%	1.2.a 28%	1.3.a 32%	1.4.a 34%	1.5.a 46%	1.6.a 42%	1.7.a 34%
1.8.a 30%	1.9.a 44%	1.10.a 42%	1.11.a 27%	1.12.a 54%	1.13.a 40%	1.14.a 24%
1.15.a 30%	1.16.a 25%	1.17.a 33%	1.18.a 41%	1.19.a 20%	1.20.a 37%	1.21.a 29%

Fonte: O próprio autor.

Na Tabela 7 é possível observar os rendimentos obtidos que inclusive indicam que a sínteses demonstraram bons rendimentos utilizando as condições descritas, estando de acordo

com os trabalhos já publicados por este grupo (DE ANDRADE; DOS SANTOS; DA SILVA-FILHO, 2015).

Tabela 7: Rendimentos dos derivados quinolínicos utilizando NbCl_5 como catalisador.

Derivado nitroquinolínico	Rendimento (%)	Solvente utilizado na recristalização
1.1.a	22	EtOAc
1.2.a	28	EtOAc
1.3.a	32	EtOAc
1.4.a	34	MeOH
1.5.a	46	MeOH
1.6.a	42	MeOH
1.7.a	34	EtOAc
1.8.a	30	MeOH
1.9.a	44	MeOH
1.10.a	42	MeOH
1.11.a	27	EtOAc
1.12.a	54	MeOH
1.13.a	40	Et_2O
1.14.a	24	EtOAc
1.15.a	30	EtOAc
1.16.a	25	EtOAc
1.17.a	33	EtOAc
1.18.a	41	Et_2O
1.19.a	20	MeOH
1.20.a	37	MeOH
1.21.a	29	MeOH

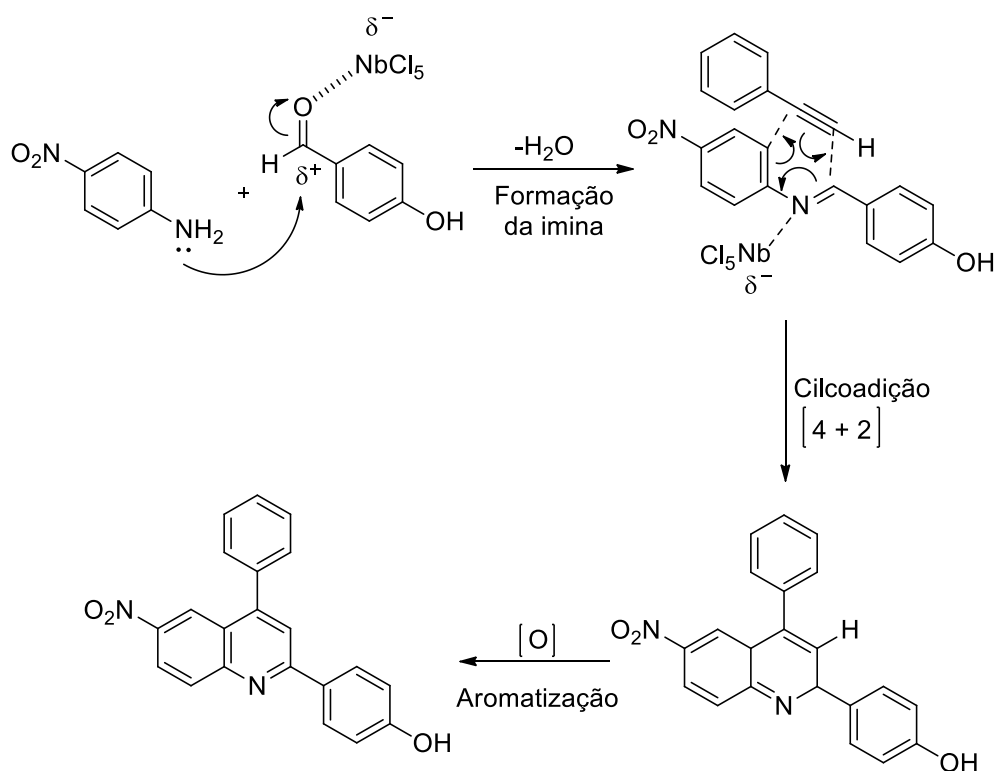
Fonte: O próprio autor.

Em termos mecanísticos, a reação multicomponente para estas sínteses inicialmente ocorre pela formação de uma Imina (Base de Schiff) *in situ* entre o derivado de aldeído e o derivado de anilina na presença do NbCl_5 (DE ANDRADE; DOS SANTOS; DA SILVA-FILHO, 2015; LEONARCZYK et al., 2024), sendo esta a etapa rápida do processo podendo ser explicada pela ativação do aldeído pelo do pentacloreto de nióbio que se coordena com o oxigênio da carbonila, reduzindo a densidade eletrônica da ligação dupla que resulta na diminuição da energia do orbital LUMO que facilita o ataque da amina. O consumo deste intermediário reacional poder ser verificado pelo acompanhamento da reação por CCD (cromatografia em camada delgada).

Já a etapa lenta é determinada por uma reação aza-Diels-Alder entre a Base de Schiff e o fenilacetileno (alcino). Nesta reação, a Base de Schiff corresponde ao dieno e o fenilacetileno ao dienófilo que é coordenado pelo NbCl_5 através da ligação tripla, promovendo uma

cicloadição [4+2]. Ao fim do ciclo catalítico o NbCl_5 é liberado e os derivados quinolínicos nitrados **1.1-21.a** são obtidos pela presença de um agente oxidante, neste caso o próprio oxigênio atmosférico, podendo também ser utilizado o *p*-cloranil como descrito na literatura (BARTOLOMEU et al., 2018; DE ANDRADE; DOS SANTOS; DA SILVA-FILHO, 2015). Estes mecanismos estão simplificados no Esquema 16.

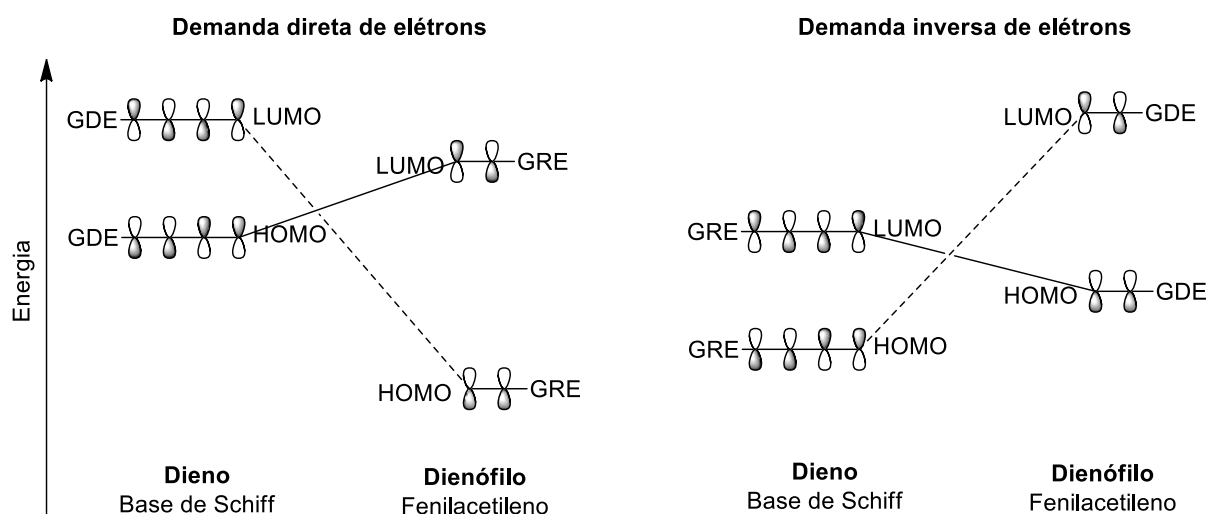
Esquema 16: Proposta mecanística da formação dos derivados 6-nitro-4-fenilquinolínicos.



Fonte: O próprio autor.

Esta reação aza-Diels-Alder ocorre por demanda inversa de elétrons já que a imina, dieno, apresenta um grupo retirador e elétrons, o $-\text{NO}_2$ enquanto o dienófilo possui um substituinte doador de elétrons (anel aromático do alcino), promovendo uma diminuição da diferença energética entre o orbital LUMO do dieno e HOMO do dienófilo, como mostrado na Figura 12, fator que favorece a reação.

Figura 12: Orbitais HOMO e LUMO do dieno e do dienófilo nas reações de demanda direta e inversa de elétrons



Fonte: Adaptado de ANDRADE, 2015

A diferença observada nos rendimentos obtidos pode se dar por diversos fatores, entre eles a diferença de tamanho dos átomos presentes no substituinte, o maior impedimento causado pelo efeito estérico da estrutura, além da diferença de eletronegatividade que pode ajudar ou não na estabilização dos intermediários de reação.

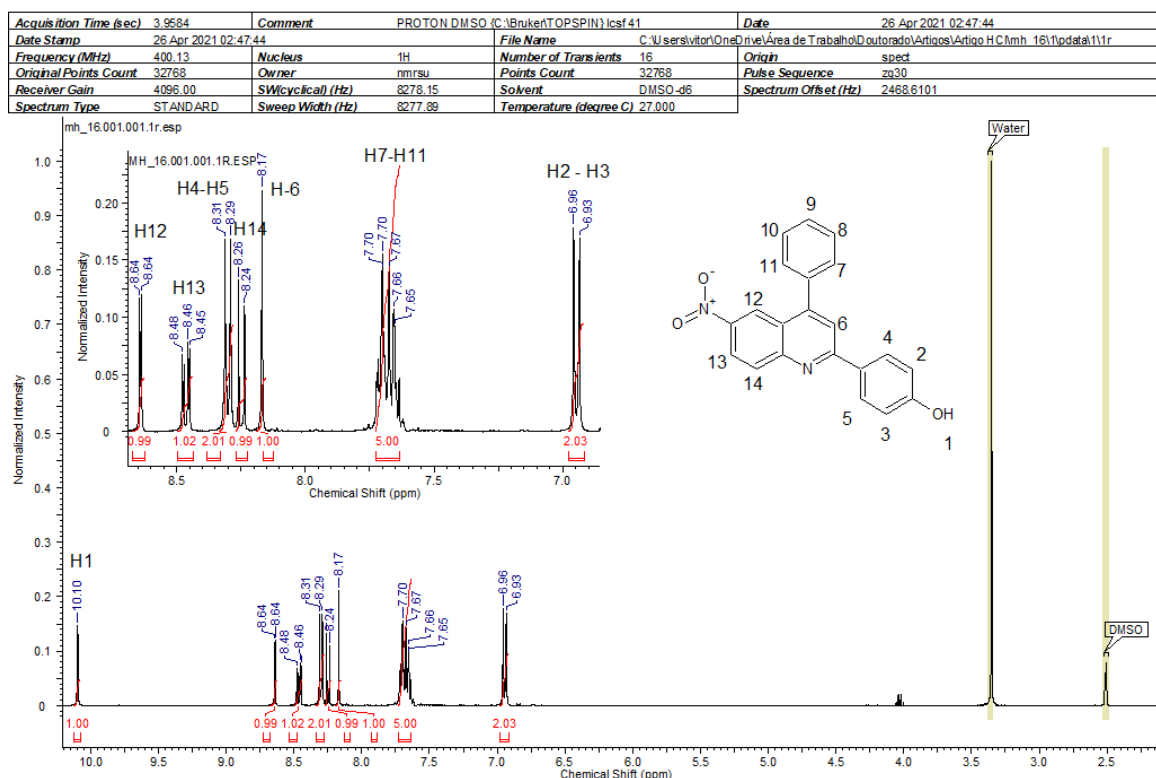
Em busca de catalisadores alternativos ao NbCl_5 devido ao corte do fornecimento deste reagente pela CBMM, além da característica dificuldade com o manuseio deste composto que se degrada muito rapidamente quando exposto ao oxigênio atmosférico, foi desenvolvido um método mais verde sem a utilização de qualquer solvente orgânico durante a síntese, se mostrando mais rápido e por vezes mais eficaz utilizando uma solução 0,5 M de HCl como catalisador da reação multicomponente. Destaca-se que nem todos os 21 compostos sintetizados pelo procedimento com NbCl_5 foram reproduzidos com HCl, como pode ser observado na Tabela 8, já que em alguns casos a quantidade dos compostos já eram suficientes para os testes pretendidos. Para a síntese de alguns compostos foi observada uma melhoria em relação aos rendimento, incluindo alguns dos compostos que foram largamente utilizados para os testes de polimerização que serão discutidos mais adiante, casos de **1.1.a**, **1.2.a** e **1.3.a**.

Tabela 8: Rendimentos dos derivados quinolínicos utilizando HCl como catalisador.

<i>Derivado nitroquinolínico</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>Solvente utilizado na recristalização</i>
1.1.a	27	EtOAc
1.2.a	30	EtOAc
1.3.a	35	EtOAc
1.4.a	14	MeOH
1.5.a	64	MeOH
1.6.a	35	MeOH
1.8.a	28	MeOH
1.9.a	36	MeOH
1.12.a	41	MeOH

Fonte: O próprio autor.

Os tempos reacionais foram acompanhados por CCD comprovando a formação do intermediário e o consumo dos reagentes. O primeiro passo para a continuidade e sucesso do trabalho foi a confirmação da estrutura dos produtos oriundos da RMC, por caracterização via RMN ^1H . Por conta da similaridade entre os espectros dos derivados quinolínicos, optou-se por apresentar o espectro do composto **1.3.a**, um dos mais utilizados neste trabalho, apresentado na Figura 13.

Figura 13: Espectro de RMN ^1H da molécula **1.3.a** em DMSO- d_6 .

Fonte: O próprio autor.

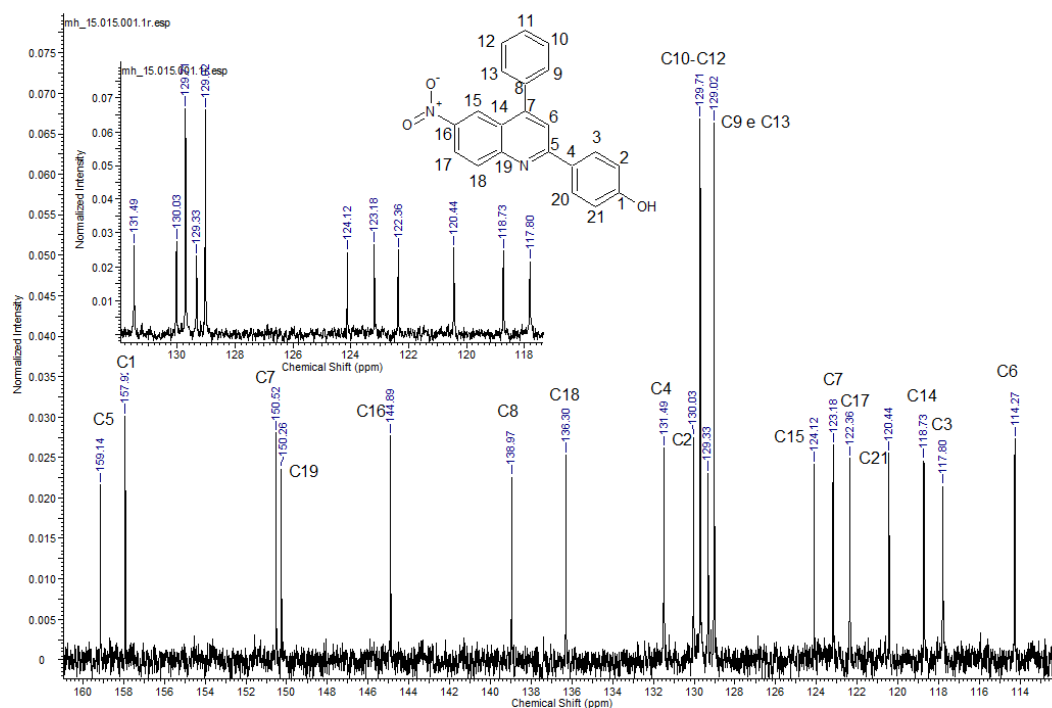
Após a análise do espectro de RMN ^1H do derivado quinolínico nitrado **1.3.a**, nota-se um singlete (s) em 10,10 ppm, integrando para 1 hidrogênio, pelo deslocamento químico e levando em conta a estrutura do composto esse hidrogênio corresponde à posição H1 (hidroxila) indicado na estrutura presente no espectro. Há um outro singlete importante para interpretação da análise, o pico em 8,17, integrando para 1 hidrogênio, no caso o H6, este próton possui a característica de não se acoplar com nenhum outro e explica a presença deste singlete. Observa-se um multipeto (m) de 7,65-7,70 ppm integrando para 5 hidrogênios correspondentes aos prótons de H7 até H11, referentes ao grupo fenílico provenientes do fenilacetileno. Um dupeto (d) de integral 2 é encontrado em 6,95 ppm e é atribuído aos prótons H2 e H3, cuja constante de acoplamento (J) possui valor de 8,8 Hz. O dupeto em 8,24 está integrado para 1 e corresponde ao próton H14, sua constante de acoplamento é de 9,3 Hz. Em 8,30 ppm há um dupeto com integral igual a 2 correspondentes aos prótons H4 e H5, sendo J igual à 8,8 Hz. Em 8,46 há um duplo dupeto (dd) integrando para 1 hidrogênio, no caso o H13, com $J_1 = 9,3$, apresentando também uma segunda constante de acoplamento a longa distância com $J_2 = 2,5$ Hz, indicando o acoplamento com os hidrogênios H12 e H14. Por fim o pico em 8,64 ppm corresponde à um dupeto com $J = 2,5$ Hz, integrando para 1 hidrogênio e diz respeito ao próton H12. Os dados estão sumarizados na Tabela 9 a seguir.

Tabela 9: Dados espectrais de RMN de ^1H do derivado **1.3.a** (DMSO- d_6).

$\delta(\text{ppm})$	Atribuição	Sinal	J (Hz)
6,95	H2-H3	d	$J = 8,8$
7,65-7,70	H7-H11	m	
8,17	H6	s	
8,24	H14	d	$J = 9,3$
8,30	H4-H5	d	$J = 8,8$
8,46	H13	dd	$J_1 = 9,3$ e $J_2 = 2,5$
8,64	H12	d	$J = 2,5$
10,10	H1	s	

Fonte: O próprio autor.

Além do espectro de RMN de ^1H , o espectro de RMN ^{13}C é capaz de corroborar com a elucidação e confirmação da estrutura do composto sintetizado. Na Figura 14 é possível observar o espectro referente ao composto **1.3.a** onde é possível observar que todos os sinais possuem valores acima de 115 ppm, característica de carbonos aromáticos.

Figura 14: Dados espectroscópicos de RMN de ^{13}C do composto **1.3.a** (DMSO- d_6).

Fonte: O próprio autor.

Os carbonos do anel fenílico apresentaram desdobramentos vistos na Tabela 10, onde também é mostrada a atribuição dos sinais referentes a cada carbono. Esses valores de deslocamento são típicos de moléculas conjugadas, principalmente relacionadas ao núcleo da quinolina (BARTOLOMEU et al., 2018; DE ANDRADE; DOS SANTOS; DA SILVA-FILHO, 2015). Os deslocamentos químicos dos sinais e a atribuição feita com base na estrutura do composto pode ser observada na Tabela 10 a seguir.

Tabela 10: Dados espectrais de RMN de ^{13}C do derivado **1.3.a** (DMSO- d_6).

δ (ppm)	Atribuição
159,14	C5
157,92	C1
150,52	C7
150,26	C19
144,89	C16
138,97	C8
136,30	C18
131,49	C4
130,03	C2
129,71	C10, C11, C12
129,02	C9, C13

(Continuação)

124,12	C15
123,18	C7
122,36	C17
120,44	C21
118,73	C14
117,80	C3
114,27	C6

Fonte: O próprio autor.

4.2 - ENSAIOS DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO COM OS DERIVADOS NITROQUINOLÍNICOS HIDROXILADOS

Os primeiros ensaios realizados utilizaram os derivados **1.1.a**, **1.2.a** e **1.3.a**, cujas variações são apenas a posição do grupamento -OH em *orto*, *meta* e *para*, frente a reação de fotopolimerização do UDMA, sendo também substratos interessantes para a posterior reação com o cloreto de metacrilóila. Os resultados desta triagem estão dispostos na Tabela 11.

As reações de fotopolimerização foram realizadas conforme já descrito, utilizando os dois fotopolimerizadores mencionados: luz ultravioleta – UVA (370 nm) - e luz azul (430-490 nm). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11 que também traz as proporções de fotoiniciador e coiniçador (4-dimetilaminobenzoato de etila - EDB) calculadas a partir da quantidade de monômetro utilizado, os tempos reacionais – determinado pela rigidez do polímero até que este apresentasse resistência à quebra com uma espátula seguida da medida de seu respectivo grau de conversão por FTIR.

Tabela 11: Resultados das fotopolimerizações utilizando os derivados **1.1.a**, **1.2.a** e **1.3.a** como fotoiniciadores

Fotoiniciador (%)		Coiniciador EDB (%)	Fotopolimerizador	Tempo (s)	Grau de conversão (%)
1.1.a	0,1	0,3	Azul	340	26,3
	0,3			240	37,6
	0,5			200	40,7
	0,7			240	35,8
	1			280	39,5

Resultados e discussão

(Continuação)

1.1.a	0,1	0,5	Azul	280	38,9	
	0,3			260	38,4	
	0,5			200	42,8	
	0,7			240	39,0	
	1			300	35,7	
	0,1	0,7		340	15,0	
	0,3			320	35,2	
	0,5			280	39,3	
	0,7			240	40,2	
	1			200	39,4	
1.1.a	0,1	0,3	UV	240	32,8	
	0,3			200	36,8	
	0,5			180	42,7	
	0,7			180	45,2	
	1			240	34,2	
	0,1	0,5		260	32,5	
	0,3			200	35,2	
	0,5			200	34,7	
	0,7			180	41,0	
	1			220	35,1	
1.1.a	0,1	0,7	280	29,8		
	0,3		240	30,2		
	0,5		260	31,9		
	0,7		220	35,4		
	1		300	22,8		
	1.2.a	0,1	0,3	Azul	300	30,5
		0,3			220	36,7
		0,5			180	40,2
		0,7			220	35,2
		1			340	16,2
0,1		0,5	280		33,3	
0,3			200		35,7	
0,5			180		41,2	

Resultados e discussão

(Continuação)					
	0,7			200	32,9
	1			260	31,5
	0,1			340	15,4
	0,3	280		34,1	
	0,5	240		35,2	
	0,7	260		33,9	
	1	200		35,6	
1.2.a	0,1	0,3	UV	240	36,7
	0,3			180	40,5
	0,5			140	46,9
	0,7			140	47,6
	1			220	41,3
	0,1	0,5		280	43,4
	0,3			240	44,8
	0,5			200	41,7
	0,7			180	45,2
	1			240	39,8
	0,1	0,7		240	38,7
	0,3			220	40,8
	0,5			180	44,1
	0,7			160	44,8
	1			280	38,5
1.3.a	0,1	0,3	Azul	280	52,1
	0,3			200	54,6
	0,5			150	56,2
	0,7			180	54,2
	1			240	50,4
	0,1	0,5		80	58,7
	0,3			80	57,6
	0,5			50	61,4
	0,7			40	62,2
	1			70	59,7

(Continuação)					
1.3.a	0,1	0,7	Azul	240	51,8
	0,3			180	53,5
	0,5			140	56,7
	0,7			140	55,0
	1			220	49,7
	0,1	0,5	UV	280	46,4
	0,3			240	47,6
	0,5			200	45,7
	0,7			180	53,2
	1			240	46,4
	0,1	0,7		240	47,7
	0,3			220	48,6
	0,5			180	52,4
	0,7			160	54,2
	1			280	52,7
	0,1	0,3		280	45,8
	0,3			200	47,5
	0,5			150	56,7
	0,7			180	49,0
	1			240	43,7

Fonte: O próprio autor

Por meio dos resultados apresentados é possível notar que o composto **1.3.a** se mostrou mais efetivo na obtenção de polímeros mais rígidos em menores tempos de irradiação em ambos os fotopolimerizadores. A explicação para isso é baseada na estrutura dos compostos, mais especificamente ao vetor de fluxo de elétrons, que na posição *para* é mais pronunciada em relação à *orto* e *meta*, isso influencia diretamente no comprimento de onda de absorção da molécula, e conseqüentemente na geração de radicais ao coiniador que promove a polimerização de fato. Além disso, é necessário lembrar que o fotoiniciador do Tipo II precisa absorver energia, para geração de estados singlete e/ ou triplete sendo capaz de abstrair um próton do coiniador, produzindo o radical que polimeriza o monômero acrilado, com isso é necessário imaginar que há um aspecto espacial envolvido, logo, essa abstração de próton deve se dar com a proximidade e com mínimo impedimento estérico para que ocorra o choque efetivo

para a produção do radical. Por isso, mesmo o comprimento de onda máximo de absorção do composto **1.1.a** se mostrando experimentalmente maior em relação aos outros dois isômeros sintetizados (Tabela 12), supõe-se que os resultados de polimerização demonstram tempos maiores por conta da maior dificuldade de aproximação do coiniador justamente pela proximidade do grupo -OH com os anéis do grupo quinolínico. O composto **1.2.a** possui o menor comprimento de onda em relação aos demais, além de não possuir um vetor tão bem definido em relação à **1.3.a**, que demonstra maior intensidade de absorção quando comparado aos seus isômeros, levando a crer na maior disponibilidade eletrônica e estérica para promover a fotopolimerização desejada.

Tabela 12: Absorção máxima dos derivados nitroquinolínicos hidroxilados à 1×10^{-5} em EtOAc.

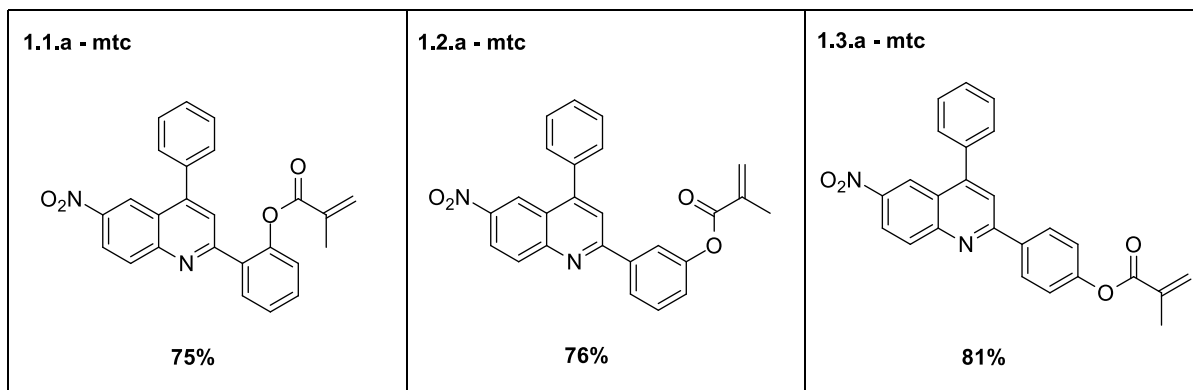
<i>Composto</i>	<i>λ_{abs} (nm)</i>
1.1.a	376
1.2.a	354
1.3.a	360

Fonte: O próprio autor

4.3 - OBTENÇÃO DOS DERIVADOS METACRILADOS

O passo seguinte do trabalho foi investigar a influência causada pela alteração estrutural de -OH para metacrilato, para isso utilizou-se a reação descrita na página 55 do item *Materiais e métodos*, promovendo as reações de **1.1-3.a** para seus derivados metacrilatos que são apresentados no Esquema 17 abaixo:

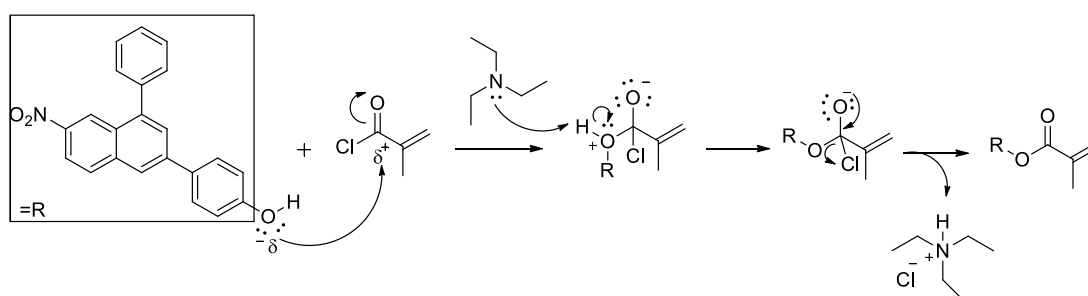
Esquema 17: Estruturas dos compostos metacrilados.



Fonte: O próprio autor.

O mecanismo para obtenção do derivado metacrilato a partir de derivados hidroxilados é dado por uma simples esterificação que é iniciada pelo ataque nucleofílico do oxigênio da hidroxila ao carbono carbonílico do cloreto de metacriloíla, em seguida o intermediário éter protonado anteriormente formado perde um próton que pode ser abstraído pela trietilamina, o solvente da reação. Por fim o íon cloreto é eliminado do intermediário tetraédrico por ser uma base mais fraca que o íon alcóxido. Essa proposta está apresentada no Esquema 18 a seguir.

Esquema 18: Mecanismo de esterificação para obtenção dos derivados metacrilados.



Fonte: O próprio autor.

Após a obtenção dos derivados foi realizada a medida de absorção no espectro UV-Vis, cujos valores estão dispostos na Tabela 13. Além disso, é interessante notar o comportamento das curvas de absorção na Figura 15, que demonstra um deslocamento hipsocrômico quando se compara os derivados nitroquinolínicos hidroxilados (-OH) e os metacrilados (mtc) nas três situações abordadas até o momento, isso por que o grupo inserido na reação de metacrilização age como um retirador de elétrons, tanto pela presença de um grupo éster quanto pela dupla ligação do alceno, anteriormente o grupo hidroxila atuava como doador para o anel, ainda mais pela presença do grupo NO₂ na quinolina, atuando como um retirador muito forte.

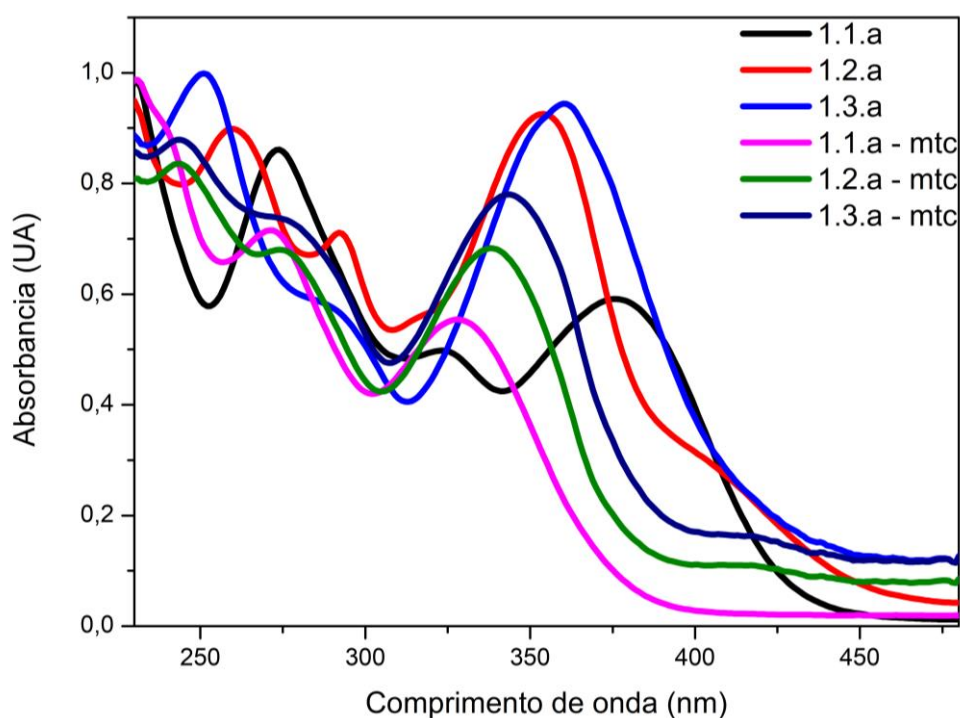
Tabela 13: Absorção máxima dos derivados nitroquinolínicos metacrilados à 1×10^{-5} em EtOAc.

<i>Composto</i>	<i>λ_{abs} (nm)</i>
1.1.a – mtc	328
1.2.a – mtc	338
1.3.a – mtc	344

Fonte: O próprio autor.

Sabe-se que grupos retiradores tendem a dificultar a absorção de luz pelas moléculas, isso porque os elétrons ficam menos disponíveis para realizar transições exatamente por estarem com sua mobilidade comprometida por grupos que os “prendem”. Isso explica o comportamento causado pela inserção do grupo metacrilato, que demonstrou menor deslocamento do λ_{abs} para o composto **1.3.a – mtc**, aumentando ainda mais o interesse neste fotoiniciador. Boa parte dos próximos estudos se concentraram na busca por compreender as diferenças entre **1.3.a** e **1.3.a – mtc**, que para fins didáticos serão tratados agora como **QNOH** e **QNMA**.

Figura 15: Espectro de absorção no UV-Vis normalizado para os compostos hidroxilados e metacrilados (1×10^{-5} M em EtOAc).



Fonte: O próprio autor.

4.4 - ENSAIOS DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO COM OS DERIVADOS NITROQUINOLÍNICOS METACRILADOS

As reações de fotopolimerização com o composto **QNMA** foram realizadas conforme descrito no item anterior, considerando como ponto final da reação o momento em que os polímeros apresentavam a consistência de um sólido não-quebradiço. Para estes ensaios optou-se por utilizar as proporções que haviam se mostrado interessantes nos primeiros ensaios. Essas novas fotopolimerizações foram testadas não só com o UDMA mas também com o Bis-GMA,

o TEG-DMA e o Bis-EMA que também são largamente utilizados na formulação de resinas compostas. O objetivo permaneceu sendo a obtenção de polímeros rígidos e consistentes no menor tempo de reação possível, além de buscar a proporção ótima entre fotoiniciador e coiniador definindo de forma qualitativa a importância do coiniador no sistema, visto que desta vez também foi avaliada a polimerização na ausência do coiniador, ou seja, verificando o potencial dos derivados quinolínicos como fotoiniciadores do Tipo I também. Esses numerosos ensaios foram realizados apenas para os compostos **QNOH** e **QNMA** por se valer de muitos recursos, do demorado tempo que levam e por conta da primeira triagem ter mostrado que os substituintes em *para* se mostram mais efetivos. Dessa forma após a primeira bateria de ensaios chegou-se a uma breve conclusão de quais seriam as melhores condições a serem exploradas em testes posteriores. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados de fotopolimerização utilizando o derivado **QNMA** como fotoiniciador.

Ensaio	Fotoiniciador QNMA (%)	Monô mero (0,1 g)	Coiniciador EDB (%)	Fotopolim erizador	Tempo (s)	Grau de conversão (%)
1	0,3	UDMA	0,3	Azul	60	38,2
2	0,7		0,5		80	35,5
3	1		0,5		50	40,4
4	1		0		200	30,5
5	0,7		0		400	21,1
6	0,3		0		350	24,6
7	1		0	UV	200	28,5
8	0,3		0		360	25,2
9	0,7		0		240	29,4
10	0,3		0,3		50	66,3
11	0,7		0,5		50	65,6
12	1		0,5		450	20,2
13	50		0,5		150	35,6
14	50		0		500	12,8
15	0,3	Bis- GMA	0	Azul	200	23,5
16	0,3		0,3		150	42,9
17	0,7		0		250	36,5
18	0,7		0,5		100	45,6
19	1		0		250	24,8
20	1		0,5		200	22,8
21	0,3		0	UV	360	16,9
22	0,3		0,3		270	19,2
23	0,7		0		360	17,8
24	0,7		0,5		420	22,6
25	1		0		270	20,2

Resultados e discussão

(Continuação)

26	1		0,5		240	21,3
27	0,3	TEG-DMA	0	Azul	450	9,5
28	0,3		0,3		50	22,6
29	0,7		0		500	8,8
30	0,7		0,5		300	15,6
31	1		0		500	9,2
32	1		0,5		200	18,6
33	0,3	TEG-DMA	0	UV	360	14,2
34	0,3		0,3		180	13,7
35	0,7		0		500	7,9
36	0,7		0,5		45	25,6
37	1		0		500	8,3
38	1		0,5		210	16,5
39	0,3	Bis-EMA	0	Azul	400	12,3
40	0,3		0,3		300	15,2
41	0,7		0		250	10,6
42	0,7		0,5		300	14,8
43	1		0		300	13,5
44	1		0,5		100	16,7
45	0,3		0	UV	350	15,2
46	0,3		0,3		150	16,0
47	0,7		0		210	14,6
48	0,7		0,5		100	18,9
49	1		0		300	13,9
50	1		0,5		100	15,4

Fonte: O próprio autor.

Analisando os resultados da obtidos é possível verificar que os ensaios 1, 3, 10, 16 e 18 apresentaram maior velocidade de polimerização para o monômero utilizado. Outro ponto a ser abordado é a importância do iniciador visto que é possível notar que entre os testes utilizando a mesma proporção de reagentes e irradiados pelo mesmo comprimento de onda, foram obtidas reações com tempos mais curtos em grande parte dos casos que se faz uso do iniciador. Isso pode ser explicado pela capacidade que os iniciadores têm em gerar radicais capazes de acelerar o processo de polimerização, alcançando a estrutura polimérica final, mostrando que os derivados quinolínicos utilizados se comportam melhor como fotoiniciadores do Tipo II e que o 4-dimetilaminobenzoato de etila que é por vezes utilizado em conjunto com a canforquinona também é eficaz para o sistema proposto neste trabalho (JANDT; MILLS, 2013; MILLS; JANDT; ASHWORTH, 1999).

Com relação aos polímeros TEG-DMA e Bis-EMA é possível mencionar que estes apresentaram polímeros com baixa taxa de conversão e resistência. O Bis-GMA por ter uma viscosidade alta, tem menor mobilidade molecular, prejudicando a movimentação dos

compostos radiculares gerados na fotopolimerização e gerando menor conversão. Já o TEG-DMA possui baixa viscosidade que também atrapalha a formação de polímeros rígidos por também prejudicar a organização das moléculas na formação da rede polimérica. Até por isso sabe-se que estes monômeros são utilizados concomitantemente, de modo que o TEG-DMA é utilizado como uma espécie de solvente em relação ao Bis-GMA.

Além disso, para fins de comparação também foram repetidos os melhores resultados obtidos com o derivado **QNMA**, utilizando o composto **QNOH** como fotoiniciador, com o objetivo de comparar os tempos de conversão obtidos. Os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Resultados de fotopolimerização utilizando o derivado **QNOH** como fotoiniciador.

<i>Ensaio</i>	<i>Fotoiniciador QNOH (%)</i>	<i>Monômero (0,1 g)</i>	<i>Coiniciador EDB (%)</i>	<i>Fotopolimerizador</i>	<i>Tempo (s)</i>	<i>Grau de conversão (%)</i>
51	1	UDMA	0,5	Azul	70	64,9
52	0,3		0,3	UV	50	59,8
53	0,7		0,5	UV	40	62,1
54	1		0	UV	90	56,2
55	0,3	Bis-GMA	0,3	Azul	150	34,5
56	0,7		0	Azul	70	37,3
57	0,7		0,5	Azul	50	38,2
58	0,3	TEG-DMA	0,3	Azul	70	22,6
59	0,3		0,3	UV	70	20,6
60	1	Bis-EMA	0,5	Azul	80	19,8
61	0,7		0,5	UV	120	17,9
62	1		0,5	UV	120	16,8

Fonte: O próprio autor

A partir da análise e comparação das Tabelas é possível assumir que mesmo mudando o fotoiniciador, o TEG-DMA, BIS-GMA e BIS-EMA apresentam polímeros pouco rígidos devido ao efeito da viscosidade e estrutura molecular (SZCZESIO-WŁODARCZYK et al., 2022). Nota-se também que o composto **QNOH** precisou de menos tempo para realizar as conversões sob irradiação da luz azul, enquanto **QNMA** se mostra mais efetivo na irradiação UV, ambos se comportando bem no sistema utilizando o monômero UDMA, com o EDB sendo usado como iniciador.

4.5 - ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS FOTOINICIADORES QNOH E QNMA

Com o decorrer do trabalho e avaliando as inúmeras possibilidades a serem abordadas, até mesmo um estudo mais aprofundado de outros derivados nitroquinolínicos já obtidos, ou mesmo da busca por misturas monoméricas que gerassem polímeros rígidos assim como os já alcançados, optou-se por trabalhar melhor as características fotoiniciadoras de **QNOH** e **QNMA** que se mostraram promissoras e capazes de ser abordadas de modo a verificar a forma, a qualidade e o mecanismo que a diferença estrutural poderia proporcionar na fotopolimerização do UDMA.

4.5.1 - Análise de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência

Considerando que um dos processos mais interessantes da ação fotoiniciadora é absorção de luz e consequentemente as transições eletrônicas existentes nos estados excitados da molécula que causam a geração de radicais iniciadores da fotopolimerização, é de suma importância avaliar as propriedades ópticas dos compostos estudados tais como os apresentados na Tabela 16. Estas análises foram realizadas na concentração 1×10^{-6} em tetraidrofurano (THF) um solvente que se mostrou mais qualificado para solubilizar estes compostos em relação ao acetato de etila utilizado na obtenção do espectro de UV-Vis apresentado anteriormente, além disso alguns daqueles compostos não apresentavam boa solubilidade em THF como o **1.1.a** e o **1.1.a – mtc**.

Os resultados obtidos mostram que além do deslocamento hipsocrômico causado pela inserção do grupo metacrilato à estrutura da nitroquinolina, também observado em THF, existe a emissão de fluorescência por parte dos dois compostos, indicando que ambos absorvem a luz nos respectivos comprimentos de absorção e geram transições eletrônicas que ao retornarem ao estado fundamental perdem energia por meio da emissão de luz (fluorescência), indicando também que essa perda energética dos estados excitados pode por vezes reagir com o coiniciador inserido no sistema, gerando os radicais de polimerização.

Tabela 16: λ_{abs} = máximo de absorção, λ_{ems} = máximo de emissão, ΔE = Deslocamento de Stokes, ε = coeficiente de absortividade molar, e ϕ_f = rendimento quântico

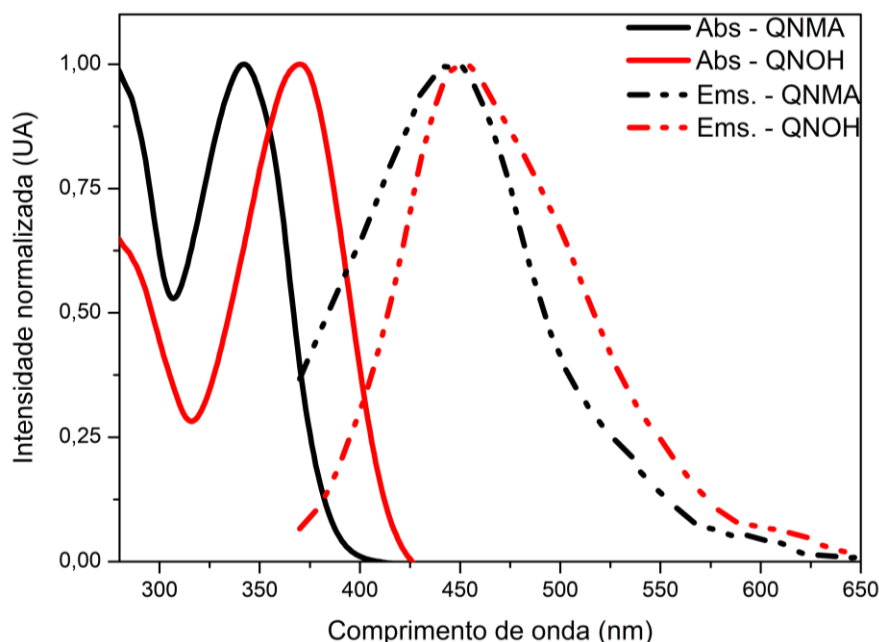
Composto	λ_{abs} (nm)	λ_{ems} (nm)	ΔE (10^{-19} J)	ε ($10^4 M^{-1} cm^{-1}$)	ϕ_f (%)
QNOH	369	460	1,08	0,39	0,163
QNMA	341	455	1,46	5,95	0,038

Fonte: O próprio autor

Além da tabela acima é possível observar graficamente por meio da Figura 16 que ambos os comprimentos máximos de emissão são mais próximos entre si com relação aos comprimentos máximos de absorção, gerando um deslocamento de Stokes maior para **QNMA**. Este parâmetro mede a diferença entre os comprimentos de onda máximo de absorção e do máximo de emissão, sendo possível tirar conclusões sobre a perda de energia no estado excitado ao ocorrer mudanças estruturais e rearranjos na molécula.

Em suma, valores altos de deslocamento de Stokes indicam perdas energéticas em processos não-radiativos como reações de estado excitado, na maioria das vezes transferência de prótons; já mudanças puramente vibracionais apresentam, em geral, menores valores de deslocamento de Stokes. Em relação ao rendimento quântico de fluorescência que é definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos pelo composto, é possível notar que o composto **QNOH** exibe um valor maior, estando de acordo com o coeficiente de extinção molar já que a estrutura possui menor coeficiente de extinção molar, como se o composto refletisse mais energia do que absorvesse exatamente por ter mais transições entre os estados singleto $\rightarrow$ fundamental em relação ao que tem menor rendimento quântico que realiza mais transições como relaxação vibracional ou cruzamentos de intersistemas levando mais facilmente ao estado tripleto, por exemplo, lembrando que a probabilidade de cruzamento intersistemas depende dos estados singleto e tripleto envolvidos. Se a transição $S_0 \rightarrow S_1$ é do tipo $n \rightarrow \pi^*$, por exemplo, o cruzamento intersistemas é frequentemente eficiente. A diferença de rendimento quântico entre os derivados pode estar diretamente relacionada com os substituintes da estrutura quinolínica.

Figura 16: Espectros de absorção e emissão dos derivados quinolínicos **QNMA** e **QNOH**.

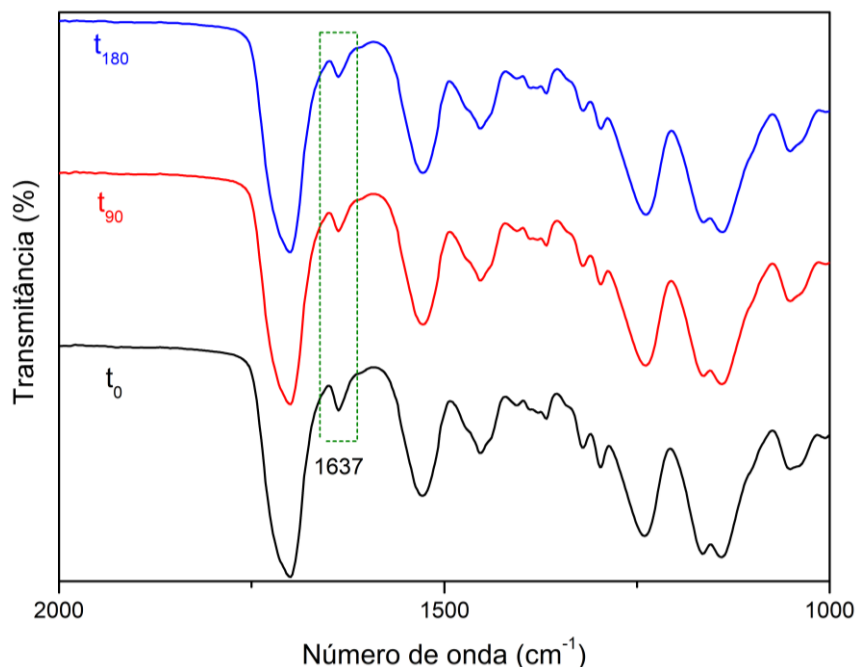


Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

4.5.2 - Análise do grau de conversão por MIR

Como já demonstrado anteriormente a fotopolimerização utilizando estes dois fotoiniciadores se mostrou eficiente para polimerização do UDMA tanto sob irradiação de luz UV quanto sob irradiação de luz azul, demonstrando o bom potencial desses derivados de quinolina como fotoiniciadores Tipo II. Usando as proporções mencionadas anteriormente foi possível obter polímeros perceptivelmente rígidos em torno de 40 s de irradiação em ambas as luzes. O foco se voltou, portanto, a investigar quantitativamente essa polimerização a partir da diminuição da banda em 1637 cm^{-1} do UDMA, característica da ligação C=C que pode observada por meio de espectros de FTIR (ALARCON et al., 2017) como exemplificado na Figura 17 na qual é possível observar a diminuição da banda em questão. A fórmula utilizada para o cálculo da porcentagem do grau de conversão já foi apresentada na respectiva seção Materiais e métodos. Quanto à figura, foram exibidos apenas o tempo inicial antes da irradiação de luz (t_0), metade do tempo de polimerização (t_{90}) e o tempo final (t_{180}), já que para esta análise de grau de conversão fixou-se o tempo em no máximo 180 segundos de polimerização visando principalmente à aplicação desejada, que não deve levar um tempo acima deste, porém os espectros foram inúmeros, visto que eram obtidos a cada 5 segundos de irradiação da resina sobre um cristal de diamante ATR. A diminuição da banda ocorre à medida que as ligações são quebradas para formação do polímero.

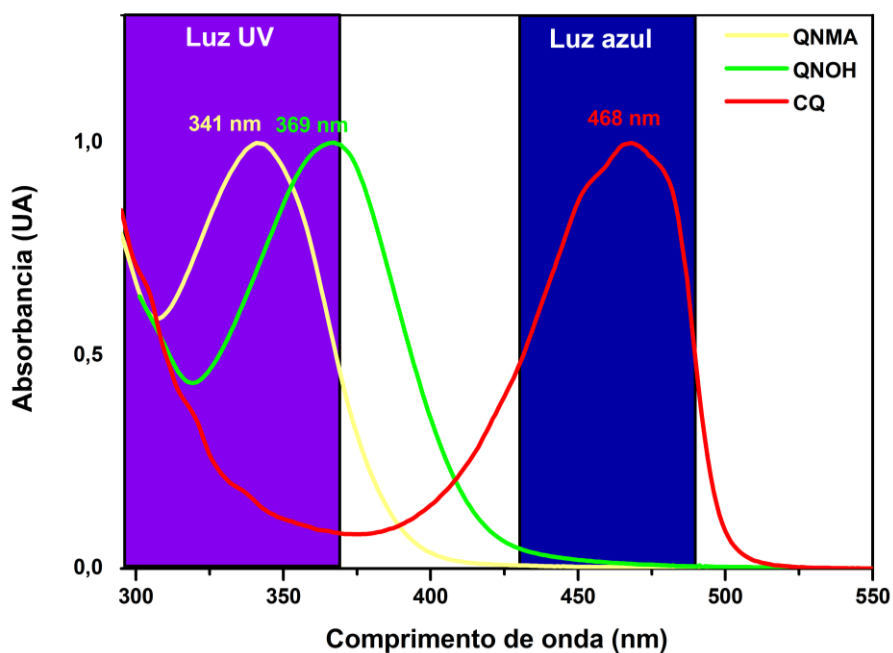
Figura 17: Espectros de FTIR para a fotopolimerização do UDMA sob luz UV em diferentes tempos



Fonte: O próprio autor

Os ensaios realizados sob irradiação de ambas as lâmpadas foram realizados por dois motivos principais explicados a seguir. Como é possível observar na Figura 18, os derivados quinolínicos absorvem a luz na faixa ultravioleta do espectro, exatamente onde a lâmpada UV cobre (370 nm), com isso foi possível prever que esse comprimento de onda emitido pela lâmpada favoreceria a absorção dessa energia pelos fotoiniciadores quinolínicos para a geração de radicais capazes de iniciar a polimerização. Além disso, é importante estudar novos fotoiniciadores que possam servir como alternativas à canforquinona por razões já mencionadas. Para isso e para que, do ponto de vista odontológico, os dentistas não precisem ter vários fotopolimerizadores, é interessante investigar o comportamento desses novos fotoiniciadores sob a irradiação de equipamentos amplamente utilizados atualmente, como os de luz azul que cobrem o comprimento de onda entre 430 à 490 nm, exatamente a faixa de absorção da canforquinona pelo qual ela exibe seus melhores resultados de fotopolimerização.

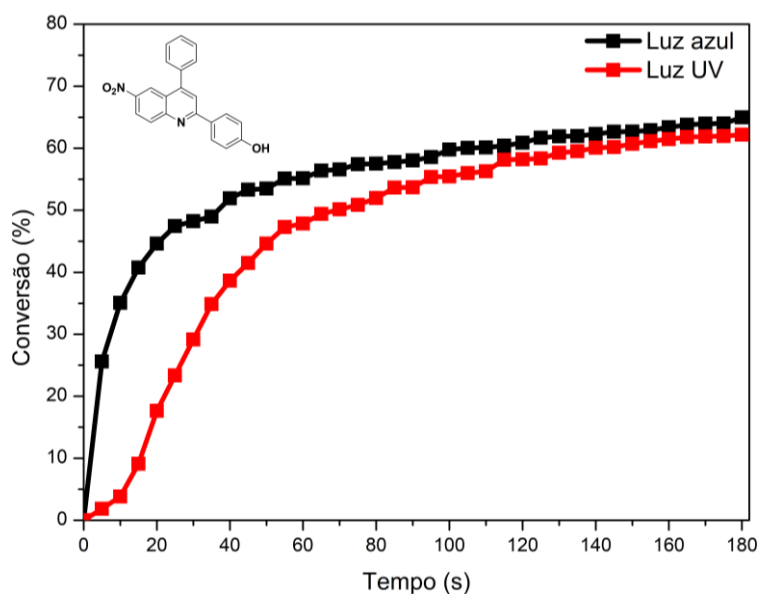
Figura 18: Espectros de absorção dos derivados quinolínicos, da canforquinona e região de emissão dos fotopolimerizadores utilizados



Fonte: O próprio autor

A resina que utilizou o derivado **QNOH** como fotoiniciador do Tipo II apresentou potencial semelhante nas duas irradiações, atingindo 64,96% de conversão na luz azul e 62,18% na luz ultravioleta, conforme pode ser observado na Figura 19.

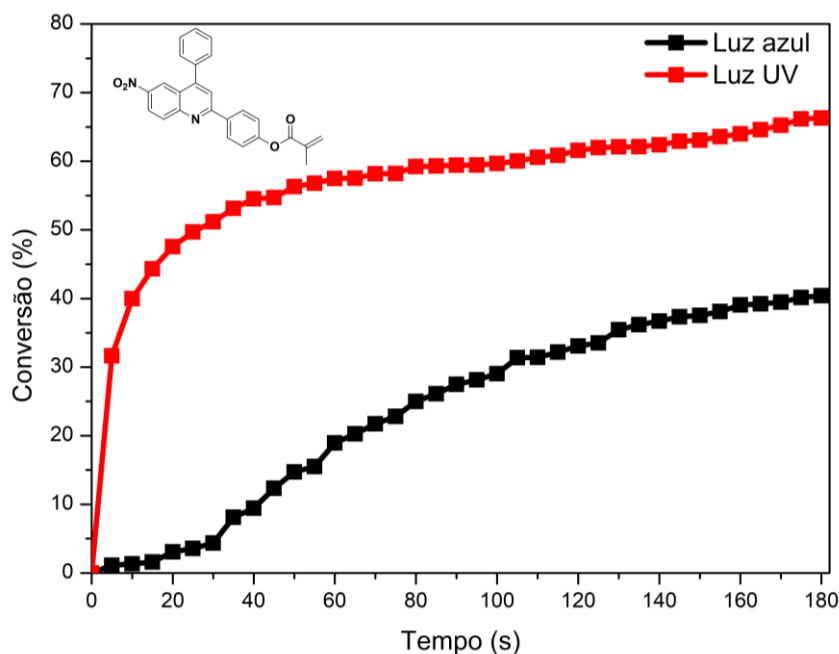
Figura 19: Graus de conversão das resinas utilizando **QNOH** como fotoiniciador sob diferentes irradiações



Fonte: O próprio autor

O derivado **QNMA** apresentou melhor desempenho na irradiação ultravioleta, com grau de conversão de 66,29%, enquanto a conversão sob luz azul atingiu 40,42% (**Erro! Autoreferência de indicador não válida.**).

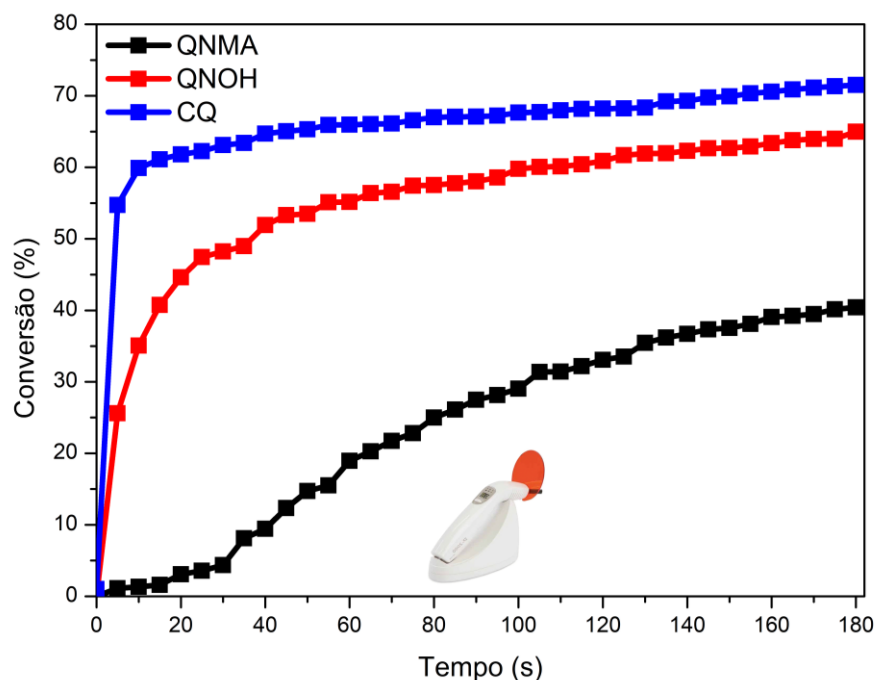
Figura 20: Graus de conversão das resinas utilizando **QNMA** como fotoiniciador sob diferentes irradiações



Fonte: O próprio autor

Considerando que um dos objetivos do estudo foi desenvolver novos fotoiniciadores do Tipo II que pudessem ser semelhantes à canforquinona, inclusive utilizando EDB como coiniciador, foi realizada uma comparação experimental entre os derivados quinolínicos sintetizados e a canforquinona (**CQ**) adquirida comercialmente (Sigma-Aldrich). Os graus de conversão foram calculados da mesma maneira mencionada, mantendo as mesmas proporções percentuais que foram utilizadas nas misturas preparadas com os fotoiniciadores de quinolina. Os resultados mostraram que a canforquinona converteu 71,50% do UDMA em polímero sob irradiação de luz azul, um valor mais elevado, mas razoavelmente comparável ao **QNOH** (Figura 21). Considerando que este polimerizador foi desenvolvido basicamente para resinas restauradoras contendo canforquinona e EDB como matriz fotoiniciadora, o derivado **QNOH** mostra-se promissor, com grau de conversão apenas 6% menor. A conversão da resina contendo **QNMA** não é viável pois não atinge bons valores em relação às demais, nem mesmo em 180 segundos.

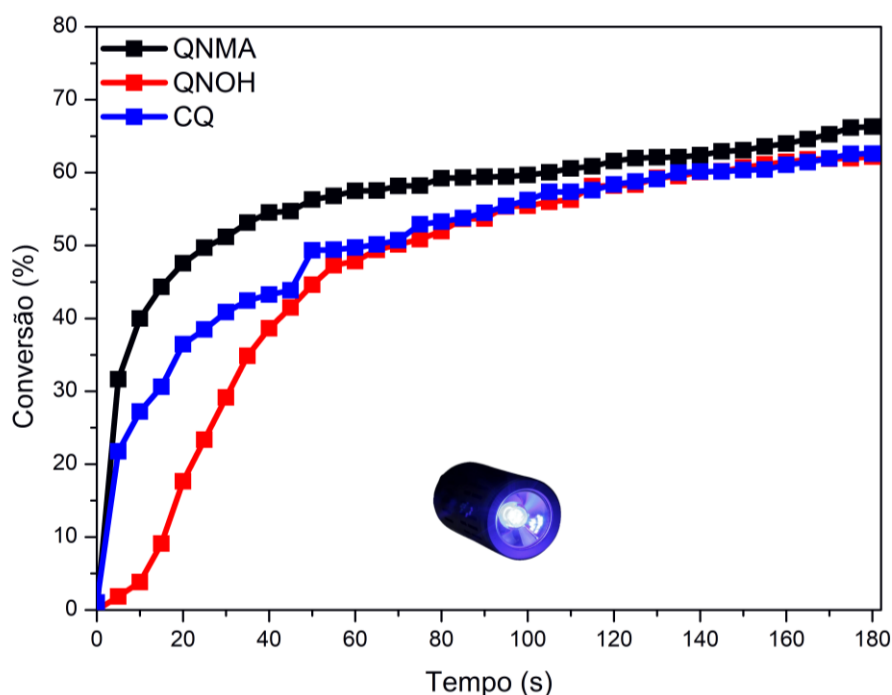
Figura 21: Comparação entre fotoiniciadores quinolínicos e canforquinona sob irradiação de luz azul



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

Diferentemente da situação anterior a Figura 22 mostra que o comportamento dos três fotoiniciadores estudados sob irradiação de luz ultravioleta foi semelhante, com notável destaque para a mistura que utilizou **QNMA** como fotoiniciador, que apresentou valor superior ao da canforquinona, que neste caso apresentou grau de conversão de 62,59% praticamente o mesmo que **QNOH** (62,18%).

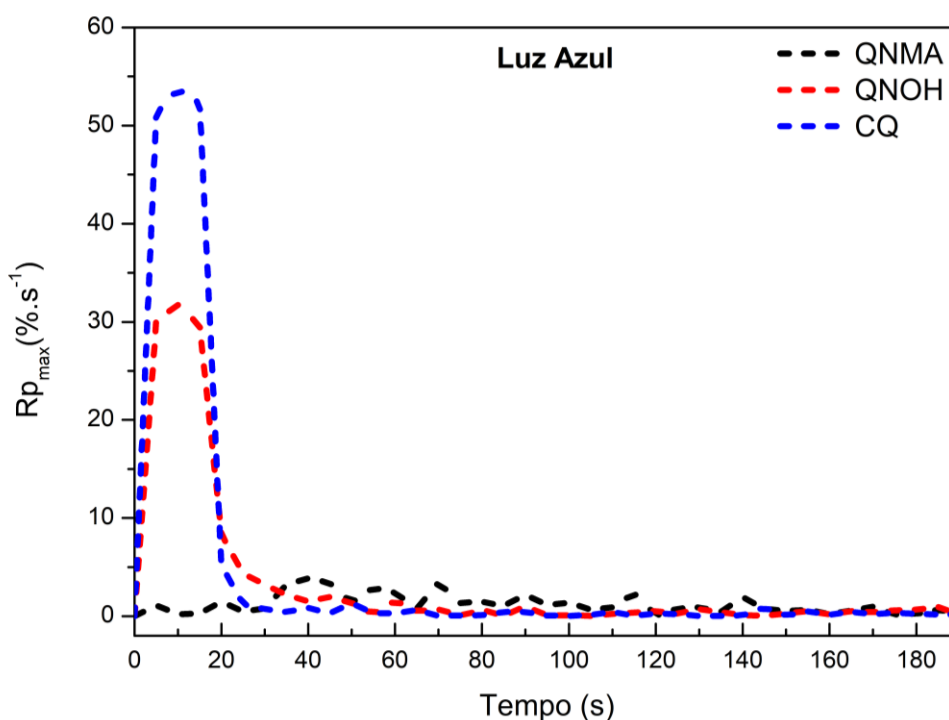
Figura 22: Comparação entre fotoiniciadores de quinolina e canforquinona sob irradiação ultravioleta.



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

Também foram calculadas as taxas máximas de polimerização (RP_{max}), que ajudam a entender o momento em que ocorre o aumento abrupto na taxa de propagação e consequentemente na velocidade de reação. Observando a Figura 23, é possível notar que o **QNOH** se comporta de forma muito semelhante à canforquinona sob irradiação com lâmpada azul, sendo que grande parte da polimerização ocorre em até 10 segundos de exposição à luz. Neste momento a canforquinona e o **QNOH** atingem as suas taxas de polimerização em 53,71% e 31,72% respectivamente. Com o passar do tempo o **QNOH** ainda apresenta um pico importante próximo aos 45 segundos, com 1,96% enquanto a melhor taxa de polimerização do **QNMA** ocorre aos 40 segundos, com valor de 3,85%. A diferença entre os derivados quinolínicos é atribuída à diferença estrutural e consequentemente a energia diferente que esses compostos precisam para serem excitados e causarem a polimerização. Ambos os derivados possuem um grupo nitro; assim, a rápida taxa de conversão e a maior conversão final sob irradiação de luz azul podem ser explicadas pelo grupo hidroxila na estrutura do derivado **QNOH**, devido à formação de um complexo de transferência de carga (quinolina-hidroxila) que auxilia na formação de radicais sob luz azul, já que a energia necessária para a produção de radicais quando comparado ao **QNMA** é menor.

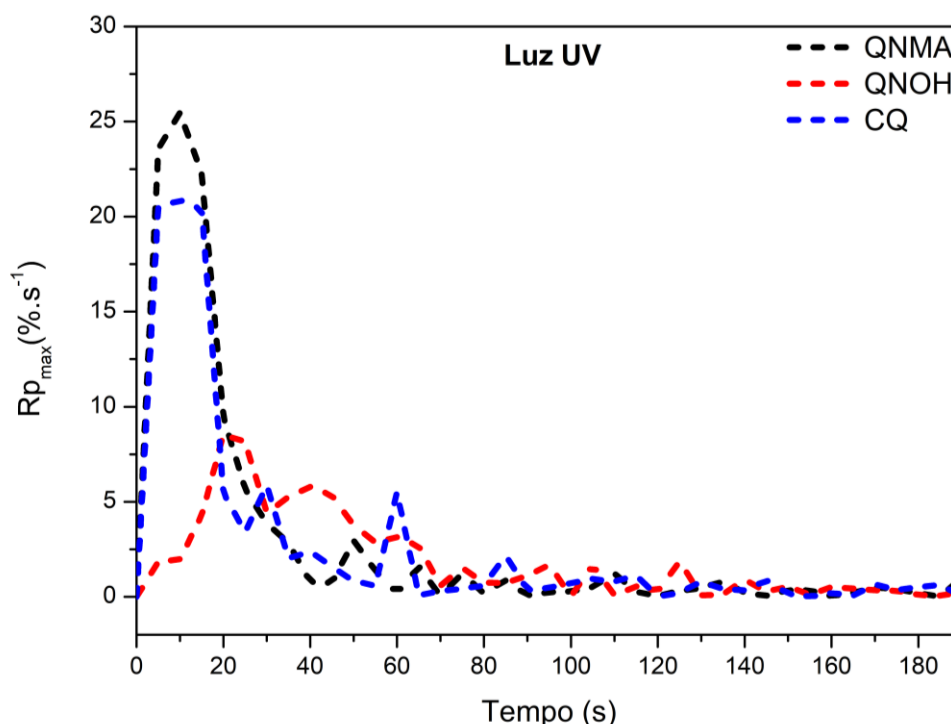
Figura 23: Taxa máxima de polimerização sob irradiação de luz azul para os fotoiniciadores estudados.



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

Sob irradiação de luz ultravioleta alguns comportamentos interessantes acontecem. Como elucidado anteriormente, o derivado **QNMA** provoca maiores graus de conversão das resinas quando comparado à **CQ** e **QNOH**. Observando a Figura 24, é possível notar que o RP_{max} ocorre aos 10s, tanto para **QNMA**, com 25,47% de conversão, quanto para **CQ** (20,87%), enquanto para **QNOH** o RP_{max} ocorre aos 20 s, com 8,53% de conversão. Isto mostra que mesmo em tempos baixos, o fotoiniciador de metacrilato é capaz de converter uma percentagem mais elevada de monómeros em polímeros do que a canforquinona nesta irradiação. Este fato é atribuído à maior energia que esta lâmpada possui, fato que obriga a formação de radicais em um grupo retirador como o metacrilato, que possui uma barreira energética maior para ser excitado para produzir radicais e reagir com a amina terciária.

Figura 24: Taxa máxima de polimerização sob irradiação de luz UV para os fotoiniciadores estudados.



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

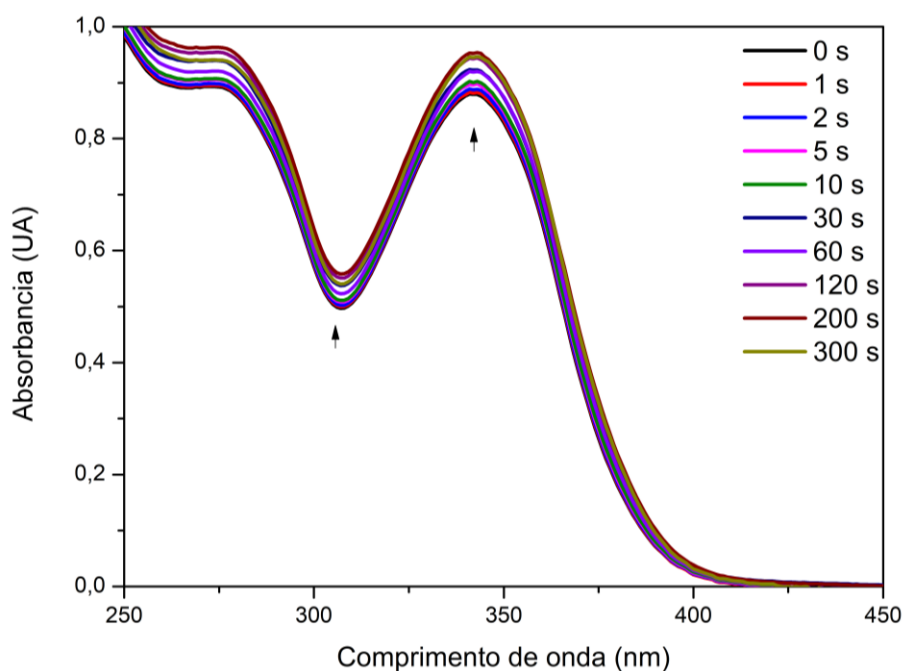
4.5.3 - Análise da fotólise dos sistemas por UV-Vis

A fotólise foi executada utilizando os dois fotopolimerizadores mencionados, em diferentes tempos de modo a observar as mudanças nos espectros conforme a exposição da cubeta contendo as espécies do sistema fotoiniciador. A redução da intensidade de algumas bandas no processo de fotólise (deslocamento hipocrômico) pode indicar a ocorrência de excitações seguidas de reações químicas, podendo assim indicar a auto-polimerização ou mesmo a reação entre duas diferentes espécies químicas (HUANG et al., 2009). A partir da fotólise é possível observar a diminuição das bandas relacionadas as transições $\pi-\pi^*$ dos grupos acrilados, por exemplo. Alguns resultados apresentam a fotólise do composto e a provável auto-polimerização por conta da excitação dos elétrons vinílicos e formação de radicais e, por conseguinte, propagação da reação. Já o aumento da intensidade de algumas bandas (deslocamento hiperocrômico) pode dar indícios do aumento do produto ou da maior formação da espécie que absorve naquela região, podendo ou não estar atrelado ao deslocamento hipocrômico de outras bandas do espectro.

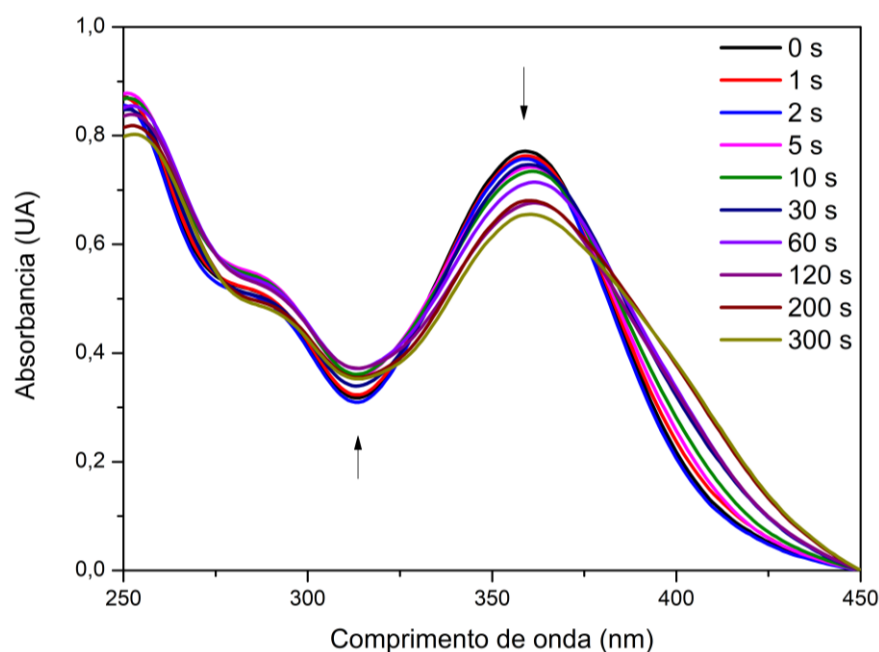
A fotólise pode desencadear reações de oxidação/redução quando a energia eletromagnética fornecida é suficiente para excitar os elétrons do estado fundamental para o estado excitado. Essas reações fotolíticas podem ocorrer diretamente, se os compostos absorventes forem as próprias espécies a serem degradadas, ou indiretamente, se os compostos absorventes transferirem a energia de um fóton para as espécies a serem tratadas (YOUNG; JORDAN, 1995).

Comparando as Figuras 25 e 26 (que foram inseridas de forma separada para não prejudicar a observação das mudanças no espectro ao decorrer do tempo) é possível notar que sob a irradiação da luz azul o composto **QNOH** exibe mudanças mais acentuadas desde o primeiro segundo de exposição sendo possível observar um deslocamento hipocrômico na banda de seu comprimento de onda máximo (361 nm) que com o decorrer da exposição tende a ficar mais alargada, fato que sugere a extinção dos radicais de maiores comprimentos de onda para a geração de radicais mais energéticos e, contudo, mais estáveis, que absorvem energia em menores comprimentos de onda como sugere o deslocamento hipercrômico próximo a 320 nm. Já o composto **QNMA** sofre apenas um pequeno deslocamento hipercrômico mesmo após 300 segundos de irradiação, sugerindo pouca alteração na estrutura quinolílica e por conseguinte menor geração de radicais. Estes resultados corroboram com os tempos de polimerizações e nos graus de conversão estudados anteriormente.

Figura 25: Comportamento do composto **QNMA** sob irradiação da luz azul.



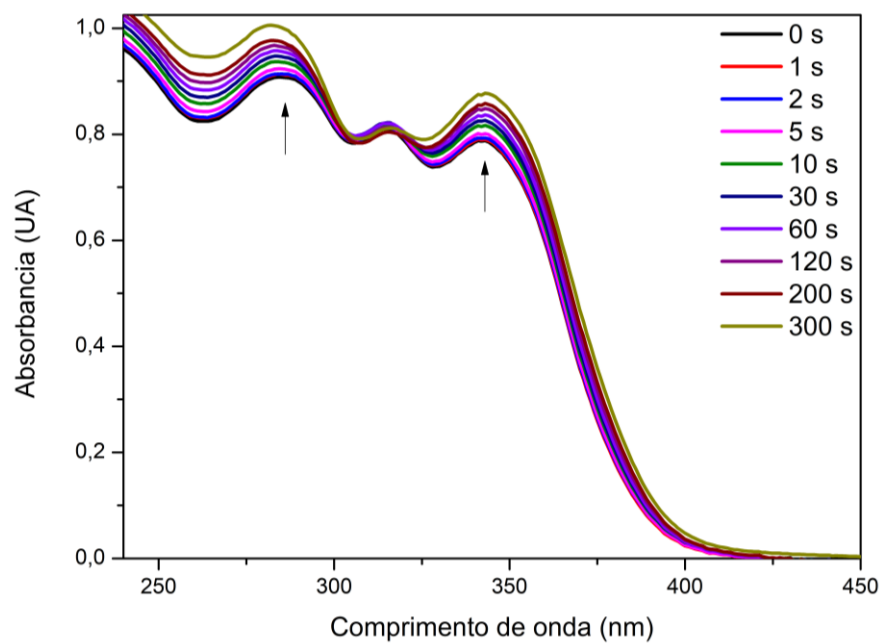
Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

Figura 26: Comportamento do composto **QNOH** sob irradiação da luz azul

Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

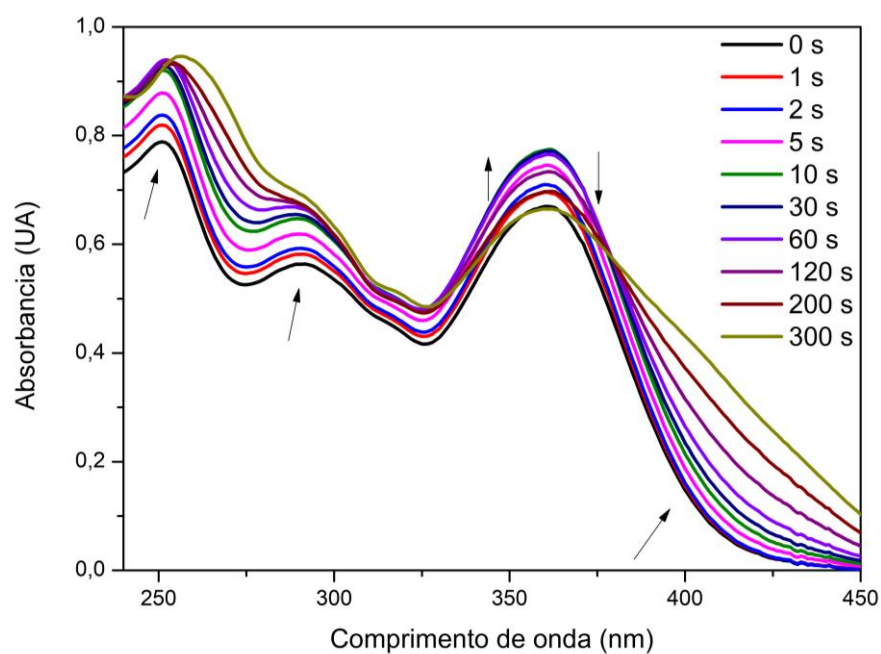
Já as Figuras 27 e 28 exibem o comportamento dos derivados quinolínicos sob irradiação da luz azul na presença do coiniçador EDB que possui seu λ_{max} na faixa de 310 nm. Em ambos os casos a amina terciária promove alterações mais significativas em relação ao comportamento do espectro quando comparados aos derivados quinolínicos isolados. Essa alteração é melhor visualizada para o composto **QNOH** no qual além do alargamento da banda referente ao λ_{max} do derivado quinolínico é possível notar a tendência de junção das bandas próximas à 250 nm, no qual também um deslocamento hipercrômico juntamente com um deslocamento batocrômico e 300 nm, cujo deslocamento vai de encontro à banda de maior energia, isso sugere maior efetividade de reações dos estados excitados para a formação de radicais capazes de promover a fotopolimerização, principalmente nas bandas próximas ao referente coiniçador. O deslocamento hipercrômico da Figura 27 sugere apenas maior produção de radicais em relação ao derivado **QNMA** sem a presença de EDB.

Figura 27: Comportamento do composto **QNMA** na presença de EBD sob irradiação da luz azul



Fonte: O próprio autor

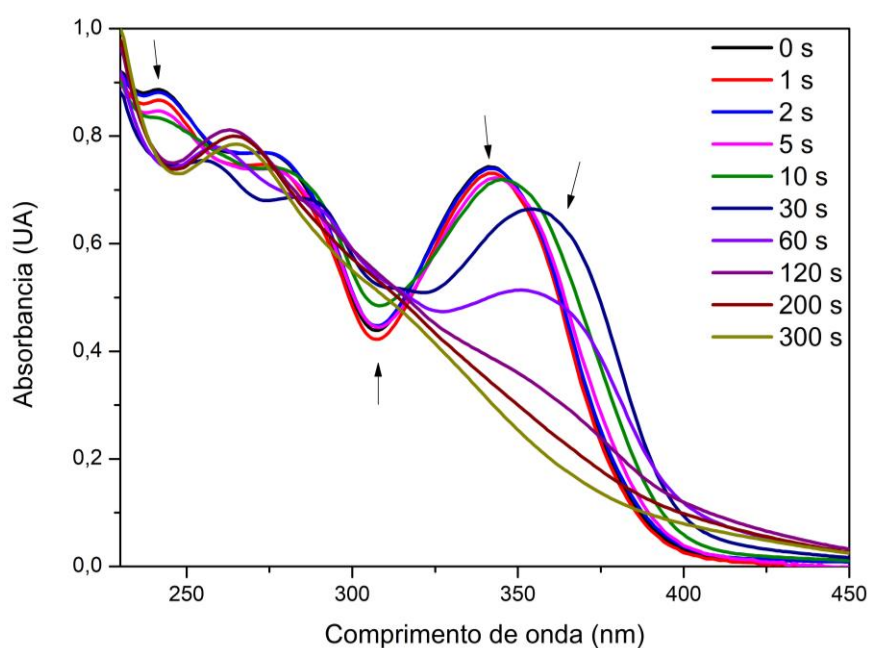
Figura 28: Comportamento do composto **QNOH** na presença de EBD sob irradiação da luz azul



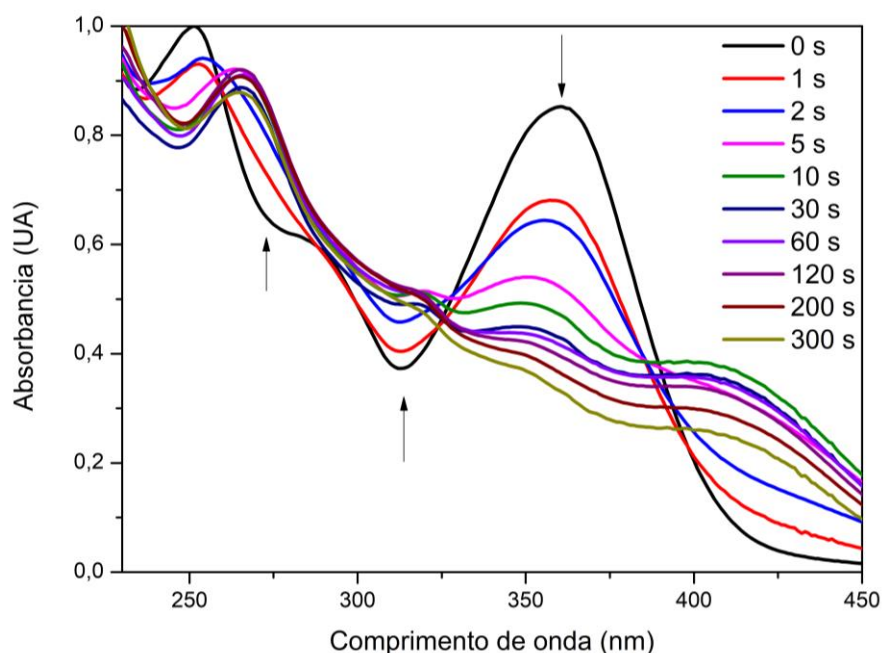
Fonte: O próprio autor

Após observar os resultados obtidos com a irradiação de luz azul foi investigada a utilização da luz UV na fotólise dos derivados quinolínicos, analisando o comportamento dos espectros de absorção. Por meio das Figuras 29 e 30 é possível notar grandes diferenças nos comportamentos dos derivados, ainda mais quando estes são comparados com os espectros obtidos com a irradiação da luz azul, isso porque a emissão deste fotopolimerizador abrange uma faixa mais energética do espectro (370 nm) provocando maiores mudanças estruturais das quinolinas principalmente levando em conta que este *range* está dentro do máximo de absorção dos derivados (341 nm para **QNMA** e 361 nm para **QNOH**), sendo mais energética a geração de radicais é favorecida, e com isso os grupos cromóforos tendem a serem extintos, formando espécies que absorvem em comprimentos de ondas menores, ocorrendo de forma geral um deslocamento hipsocrômico, sendo o maior exemplo disso o grande abaixamento da banda de absorção máxima do composto **QNMA** (cerca de 50%), juntamente com seu deslocamento batocrômico, tendendo a formação de uma linha praticamente diagonal que se desloca para comprimentos de onda mais baixos. Em relação ao composto **QNOH** o comportamento é parecido à **QNMA**, porém com a presença de um ponto isobéstico próximo à 400 nm que tem seu ponto máximo aos 10 segundos, tendendo à queda no decorrer do tempo, formando também uma espécie de linha diagonal que desloca para comprimentos de onda menores.

Figura 29: Comportamento do composto **QNMA** sob irradiação da luz UV



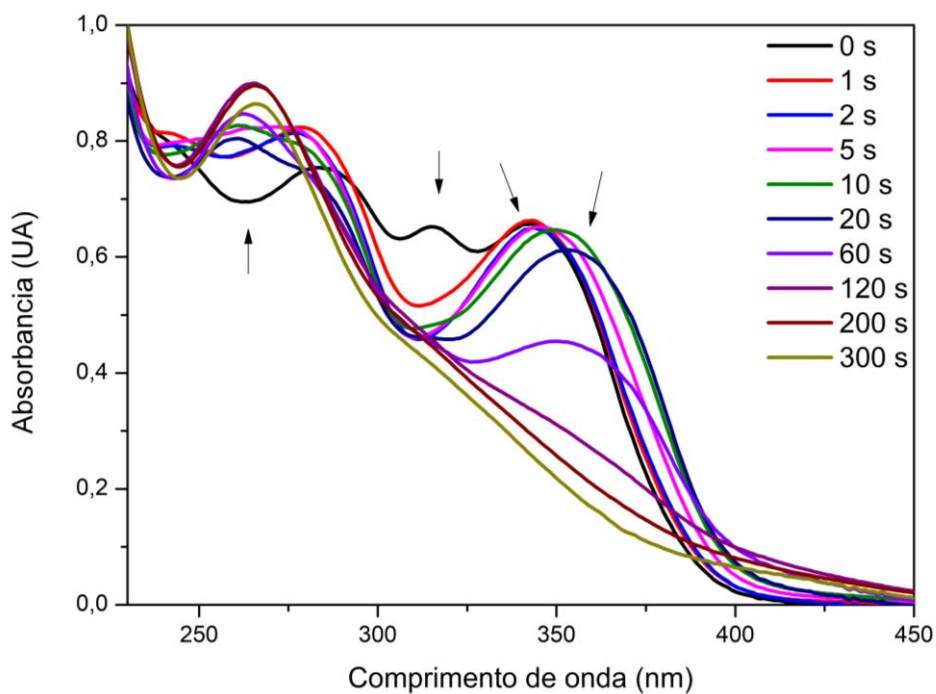
Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

Figura 30: Comportamento do composto **QNOH** sob irradiação da luz UV

Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

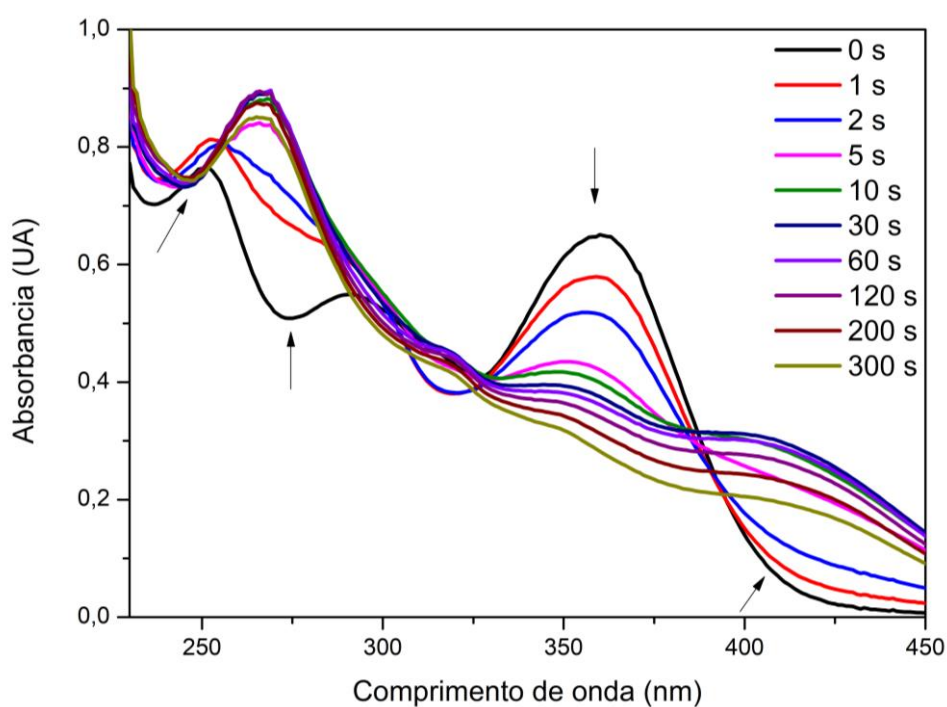
As Figuras 31 e 32 tratam da fotólise dos derivados sob luz UV na presença do coiniciador EDB. Por meio delas é possível notar grandes alterações desde o início da exposição dos compostos à luz. Destaca-se na Figura 31 a banda em 315 nm que passa de um pico para um vale logo no primeiro segundo de irradiação, esta absorção diz respeito muito provavelmente ao coiniciador e a extinção da banda indica a interação do estado excitado da quinolina interagindo com o EDB. Além disso é possível observar um importante deslocamento hipercrômico em 265 nm havendo também uma tendência do espectro de **QNMA** formar a espécie que absorve nesse comprimento de onda, possivelmente um radical mais energético produzido pela reação entre as espécies. Por meio da Figura 32 nota-se que a banda referente ao EDB não sofre uma alteração tão brusca quanto a observada no composto anterior, porém o abaixamento da absorção máximo de **QNOH** é mais padronizado, sem grandes deslocamentos bato ou hipsocrômicos, porém é possível observar o surgimento de uma nova banda próximo aos 415 nm com seu máximo ocorrendo aos 30 segundos de irradiação, que posteriormente tende a diminuir. Nota-se, outra vez, a tendência de formação de uma espécie que absorve em aproximadamente 265 nm.

Figura 31: Comportamento do composto **QNMA** na presença de EDB sob irradiação da luz UV



Fonte: O próprio autor

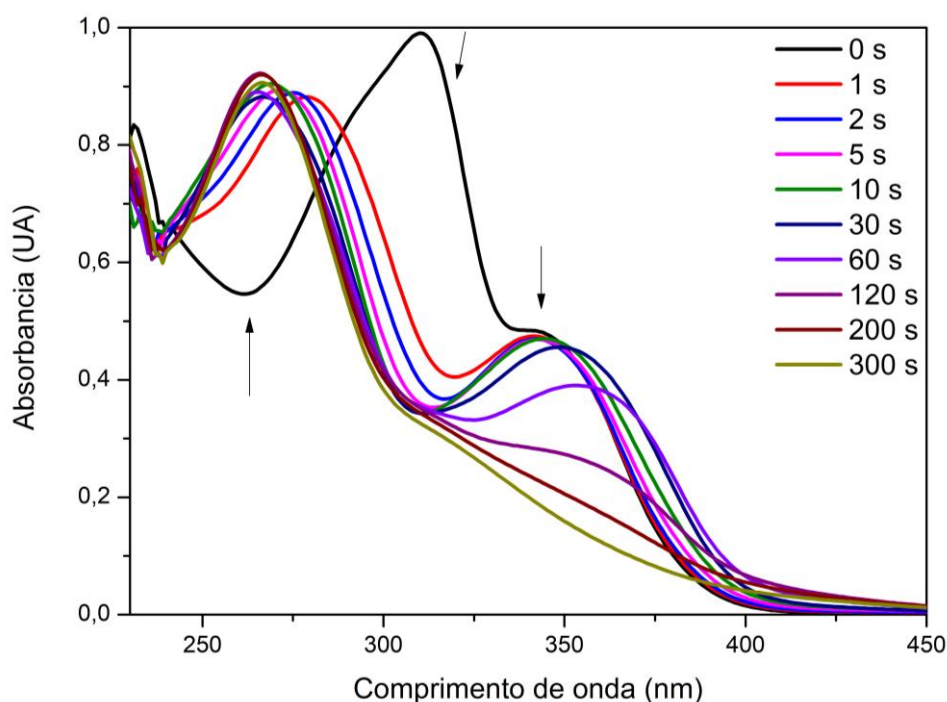
Figura 32: Comportamento do composto **QNOH** na presença de EDB sob irradiação da luz UV



Fonte: O próprio autor

Buscando entender melhor o comportamento do sistema fotoiniciador, utilizou-se o UDMA para verificar a ocorrência de alguma alteração, este estudo foi realizado e está expresso na Figura 33 pela qual é possível notar poucas alterações em relação à Figura 31, exceto pela maior intensidade do pico próximo à 315 nm antes do primeiro segundo de irradiação já que o comportamento se torna demasiadamente parecido com já observado anteriormente. Não é possível observar o pico relacionado ao UDMA, isso porque sua absorção (210 nm) está abaixo do *cut-off* do solvente utilizado nas soluções (260 nm). Porém a tendência seria observar a proximidade da espécie formada entre o fotoiniciador e o coiniador que absorve em aproximadamente 265 nm com o pico de absorção máximo do UDMA de modo que suas energias sejam próximas o suficiente para ocorrência da polimerização.

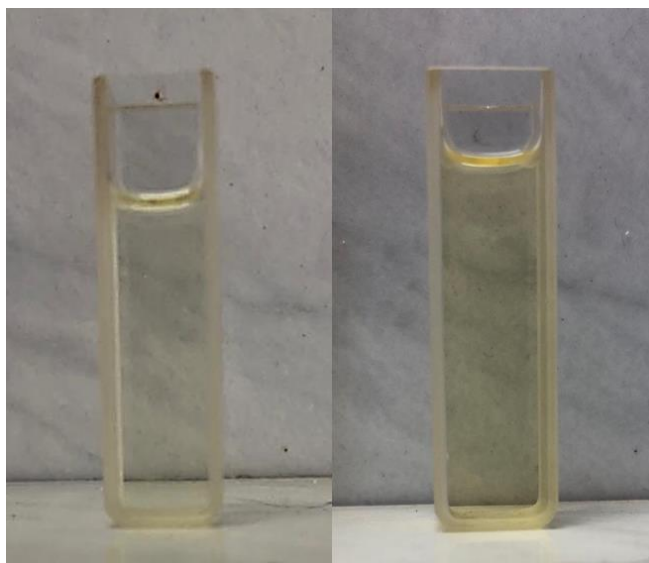
Figura 33: Comportamento do composto **QNMA** na presença de EDB e UDMA sob irradiação da luz UV



Fonte: O próprio autor

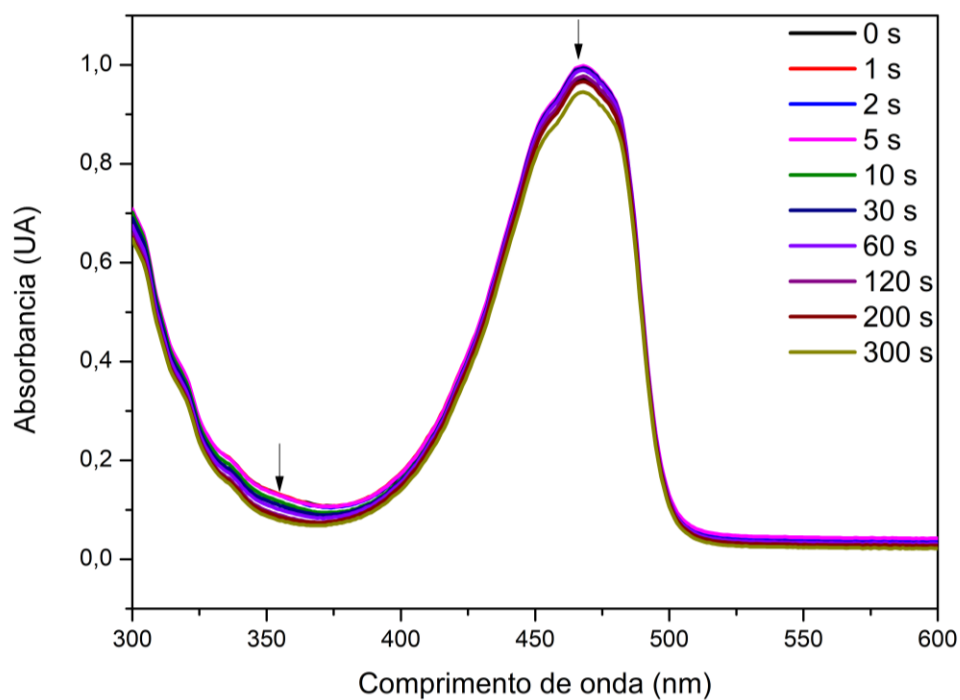
Não era esperada uma mudança visível a olho nu na cubeta, até pela baixa concentração molar dos compostos, porém foi possível notar a mudança de coloração da solução final (após irradiação) em relação à solução inicial (antes da irradiação), passando de um amarela pálido para um amarelo mais intenso como pode ser observado na Figura 34.

Figura 34: Solução do composto **QNMA** na presença de EDB antes e após 300 segundos de irradiação de luz UV

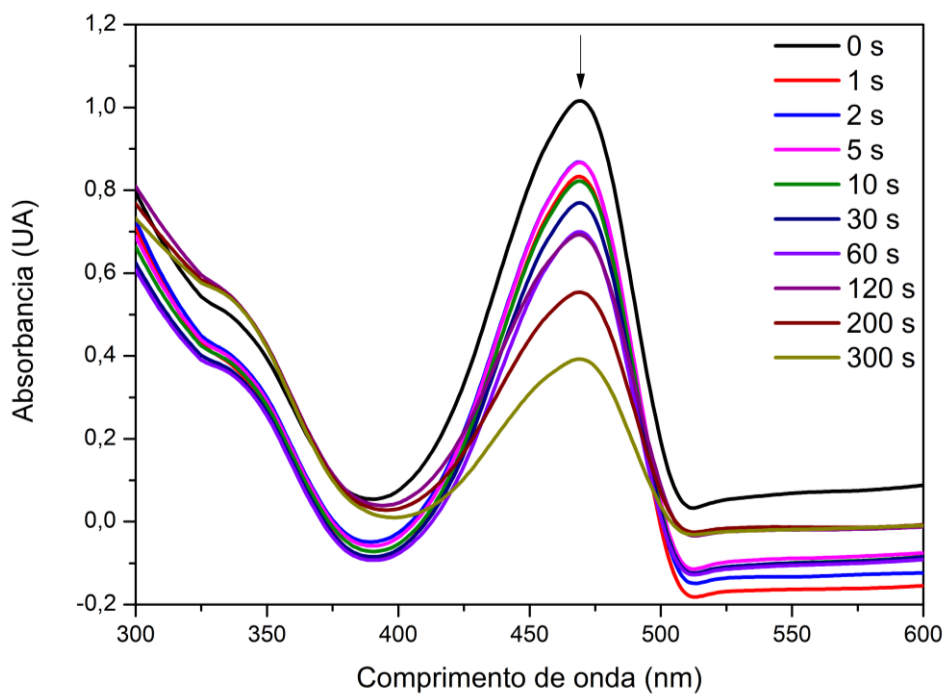


Fonte: O próprio autor

Tendo em vista o interesse da ação fotoiniciadora dos derivados quinolínicos como uma alternativa à canforquinona e estudando, por exemplo, os graus de conversão destes nos sistemas explorados neste trabalho, foi de interesse observar o comportamento dos espectros de UV-vis da canforquinona quando irradiada com os fotopolimerizadores de luz azul e luz UV. Na Figura 35 é possível confirmar o que já era previsto: a irradiação da luz ultravioleta pouco altera o perfil do espectro de absorção do composto, havendo apenas um pequeno deslocamento hipocrômico, que indica uma pequena geração de radicais. Isso ajuda explicar a necessidade de um comprimento de onda maior (menos energético) para gerar mais radicais e posteriormente reagir com o coiniciador para propagar a polimerização. Já a Figura 36 mostra que a fotólise é efetiva e ocorre desde o primeiro segundo de irradiação da luz azul sobre a solução de canforquinona, exatamente por este comprimento de onda do fotopolimerizador abranger o λ_{max} do composto, oferecendo energia suficiente para ocorrer transições eletrônicas principalmente não-radiativas, já que a canforquinona não exibe fluorescência nem fosforescência.

Figura 35: Comportamento do composto **CQ** sob irradiação da luz UV

Fonte: O próprio autor

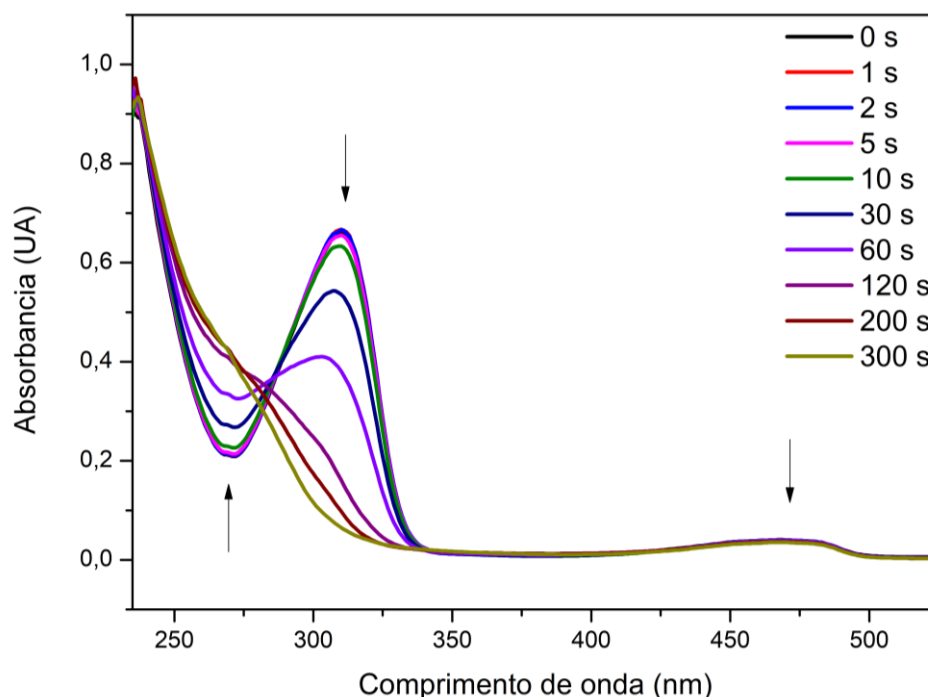
Figura 36: Comportamento do composto **CQ** sob irradiação da luz azul

Fonte: O próprio autor

Também houve interesse em investigar o comportamento da canforquinona na presença do iniciador EBD e do UDMA, um conjunto largamente utilizado na formulação do sistema

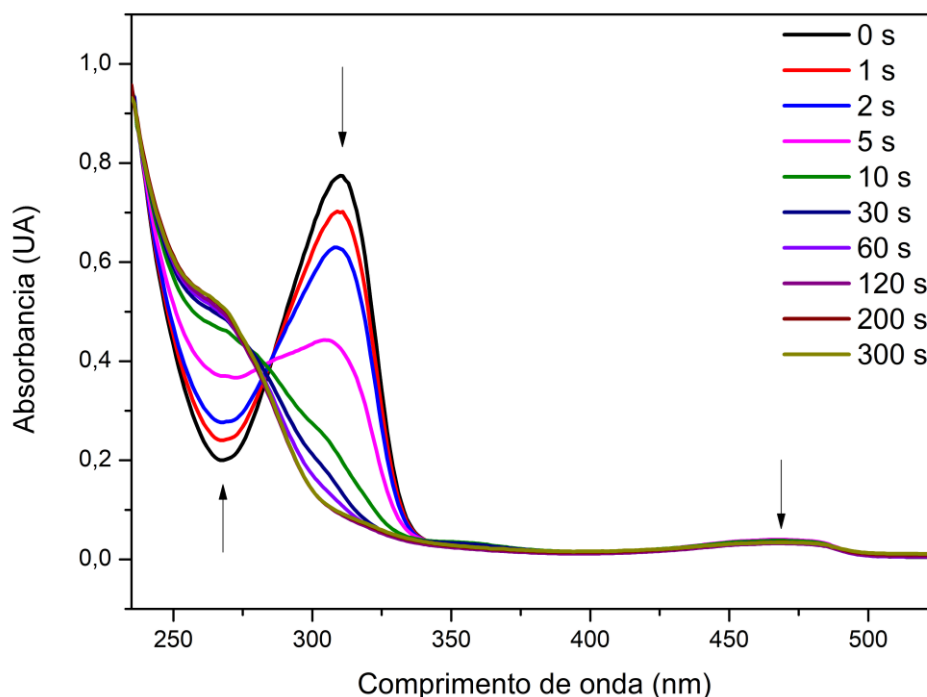
fotoiniciador de resinas dentárias. Os espectros de fotólise obtidos são apresentados nas Figuras 37 e 38 a seguir. Notam-se várias similaridades no comportamento dos espectros, destacando-se a baixa mudança no perfil do λ_{max} da **CQ** (468 nm) com a principal alteração ocorrendo no λ_{max} do EDB, evidenciando a importância deste na propagação da polimerização, já que sem ele a canforquinona não é capaz de gerar radicais com energia suficiente para promover a polimerização das resinas acriladas, agindo portanto como fotoiniciador do Tipo II e não do Tipo I. Apesar de similaridades é possível também verificar algumas diferenças relacionadas às irradiações, principalmente com relação ao tempo. Na Figura 37 observa-se que o principal abaixamento (deslocamento hipocrômico) da banda próxima à 310 nm ocorre aos 120 segundos, um abaixamento semelhante é observado na Figura 38 já aos 10 segundos. Isso mostra a importância do comprimento de onda correto de irradiação em relação a sua proximidade com o máximo de absorção do fotoiniciador.

Figura 37: Comportamento do composto **CQ** na presença de EDB e UDMA sob irradiação da luz UV



Fonte: O próprio autor

Figura 38: Comportamento do composto **CQ** na presença de EDB e UDMA sob irradiação da luz azul



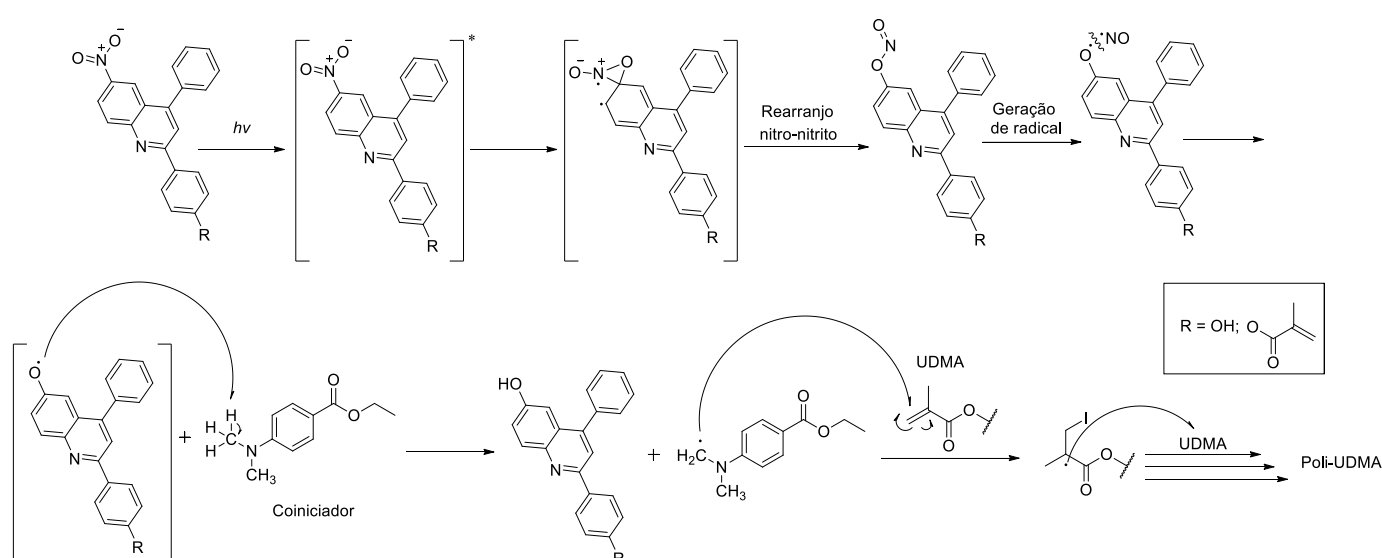
Fonte: O próprio autor

Por meio deste estudo de fotólise é possível observar que a irradiação da **CQ** com luz azul visível resulta na formação do seu estado singleto, que é rapidamente convertido para o seu estado tripleto por cruzamento intersistema. A molécula **CQ** excitada é inicialmente reduzida por um doador de hidrogênio (neste caso o EDB) ao radical cetil. Embora o mecanismo de iniciação seja aparentemente complexo, presume-se que envolva a geração de radicais α -amino pela abstração de um átomo de hidrogênio da amina pela canforquinona fotoexcitada formando um complexo de estado excitado (exciplex) com o estado tripleto de canforquinona. O exciplex é estabilizado através da transferência de carga do doador de amina para o aceitador de dicetona.

É de se prever que um mecanismo semelhante à geração de um exciplex seguido da abstração de um hidrogênio do coiniciador possa ocorrer com os derivados **QNMA** e **QNOH**. Um mecanismo é proposto no Esquema 19 utilizando o composto **QNOH**, mas pressupõe-se que este ocorra com todos os derivados nitroquinolínicos com a diferença se dando no comprimento de onda máximo de absorção de acordo com o grupo e sua posição. Neste mecanismo ocorre inicialmente a absorção do comprimento de onda emitido pelo fotopolimerizador por parte do fotoiniciador, passando de seu estado fundamental para seu estado excitado (singleto seguido por tripleto) indicado por *. Neste momento ocorre um

suposto rearranjo fotoquímico nitro-nitrito no grupo $-\text{NO}_2$ que possibilita a formação de um radical fenólico que pode sofrer ressonância por todo o anel quinolínico e até mesmo de seus substituintes fenílicos (MOREL; ALERS; ARCE, 2006). Apesar da possibilidade de existir diversos radicais por conta da alta conjugação da estrutura, chama a atenção para o radical carbonílico que pode ser formado com o rearranjo do anel fenólico para um anel de ciclopentadieno possuindo o radical mencionado que facilita a abstração de um hidrogênio do coiniador, no caso exemplificado o EDB. Obviamente o grupo presente na outra extremidade da estrutura diz muito sobre a absorção no espectro de UV-Vis dos compostos, afetando até mesmo o grau de conversão e, de certa forma, a resistência ou elasticidade do polímero final, mas de acordo com os dados observados é de se presumir que a principal geração de radicais se dê pela presença do grupo nitro, algo a ser detalhado mais adiante.

Esquema 19: Proposta mecanística para geração de radicais nos fotoiniciadores quinolínicos



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

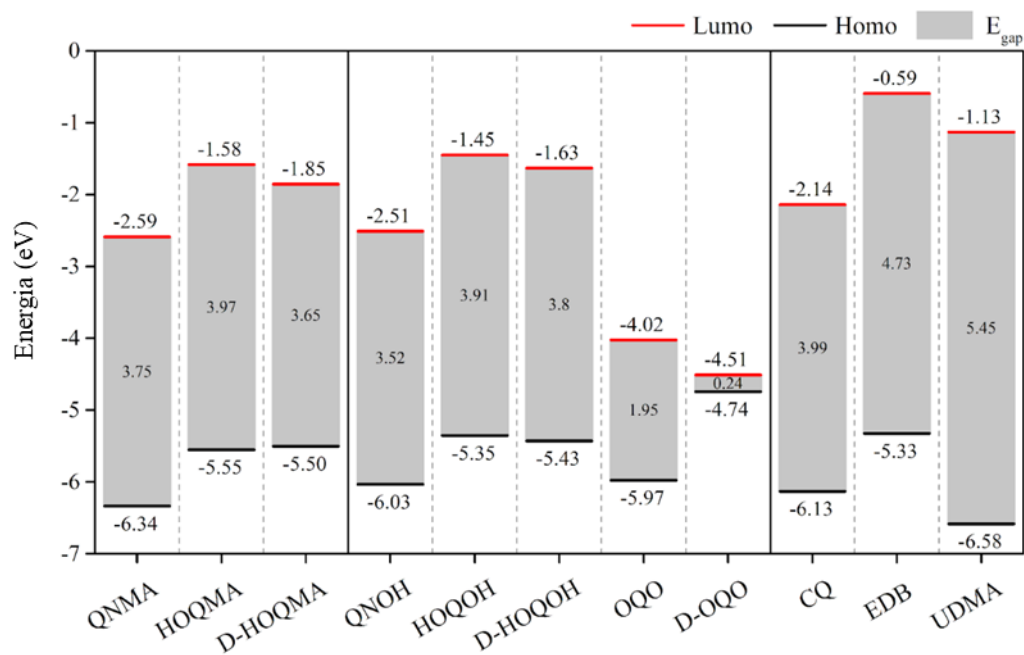
4.5.4 - Resultados computacionais

Conforme evidenciado experimentalmente nas seções anteriores, **QNOH** e **QNMA** possuem potencial para serem alternativas à **CQ** como fotoiniciadores, no entanto, o mecanismo básico por trás do processo de geração de radicais e, subsequentemente, a fotopolimerização das resinas ainda é um assunto complexo. Apesar da proposta outros experimentos podem auxiliar na elucidação deste processo como os estudos *in silico*. Neste contexto, aqui é

apresentada uma abordagem teórica para avaliar as propriedades eletrônicas, ópticas e de reatividade dos compostos envolvidos nas reações de fotopolimerização para melhor abordar o processo de fotogeração de radicais proposto no Esquema 17. As propriedades eletrônicas e de reatividade dos monômeros comerciais comumente usados no processo de formação de resina acrílica (**CQ**, **EDB** e **UDMA**) foram avaliadas para fins de comparação.

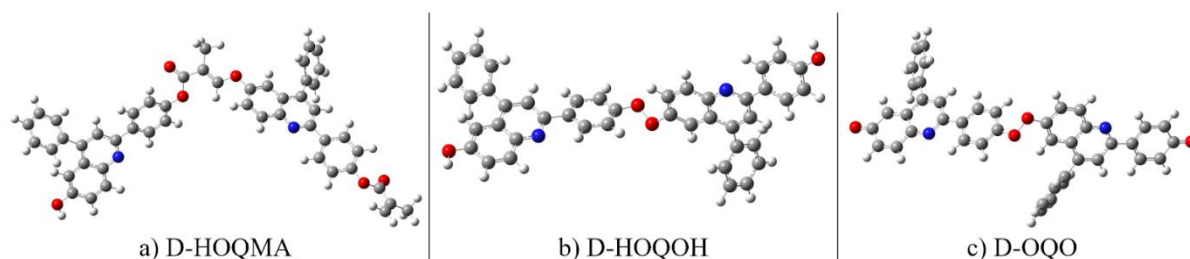
A Figura 39 mostra os níveis de energia dos orbitais moleculares mais ocupados e mais desocupados (HOMO e LUMO), bem como as lacunas de banda eletrônicas ($E_{\text{gap}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) associadas aos sistemas baseados em **QNMA** e **QNOH** (monômeros, dímeros e subprodutos) e compostos comerciais. **HOQR** (para R = OH ou MA) representa os subprodutos hidroxilados de quinolina de **QNOH** e **QNMA** provenientes da formação de radicais e abstração de hidrogênio de **EDB** (etapa 6 do Esquema 17). **OQO** ilustra um derivado quinoidal de **HOQOH** do rearranjo estrutural do radical quinolina antes da abstração de hidrogênio. Finalmente, D-R' (para R' = **HOQOH**, **HOQMA** e **OQO**), representa estruturas diméricas que podem ser formadas a partir da polimerização direta de R' (Figura 40).

Figura 39: Níveis de energia de fronteira e energia de banda proibida (E_{gap}) de: a) **QNMA**, **HOQMA**, **D-HOQMA**, b) **QNOH**, **HOQOH**, **D-HOQOH**, **OQO**, **D-OQO** e c) **CQ**, **EDB**, **UDMA**.



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

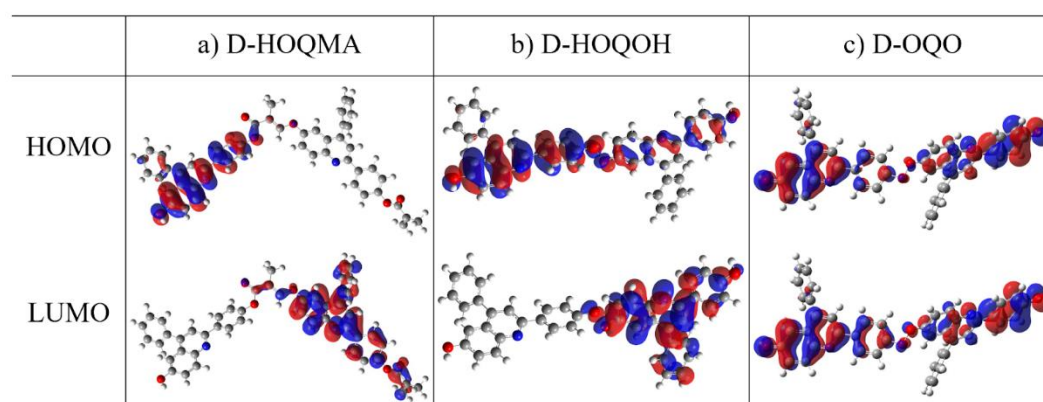
Figura 40: Representação gráfica de a) **D-HOQMA**, b) **D-HOQOH** e c) **D-OQO**.



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

É possível notar que ambos derivados quinolínicos **QNOH** e **QNMA** apresentam valores de E_{HOMO} semelhantes em relação a **CQ**, com E_{LUMO} e E_{gap} ligeiramente menores. Valores mais diferentes são notados para **UDMA** e **EDB**. Os intermediários **HOQMA** e **HOQOH** (monômeros e dímeros) apresentam níveis de orbitais moleculares de fronteira mais altos do que as estruturas **QNMA** e **QNOH** não modificadas, além de pequenas alterações em E_{gap} . **OQO**, por sua vez, exibe níveis de HOMO semelhantes a **QNOH** com uma diminuição significativa em E_{LUMO} (reduzindo E_{gap} de 3,52 para 1,95 eV). Uma mudança significativa nos níveis de energia dos orbitais moleculares de fronteira de **D-OQO** foi observada, reduzindo a lacuna de banda do sistema dimérico de 1,95 para 0,24 eV. Este efeito está associado à instabilidade das ligações de oxigênio na ligação **OQO** (para formação de dímero), onde a remoção dos hidrogênios laterais leva a estados ressonantes com sobreposição significativa de orbitais moleculares (conforme ilustrado na Figura 41).

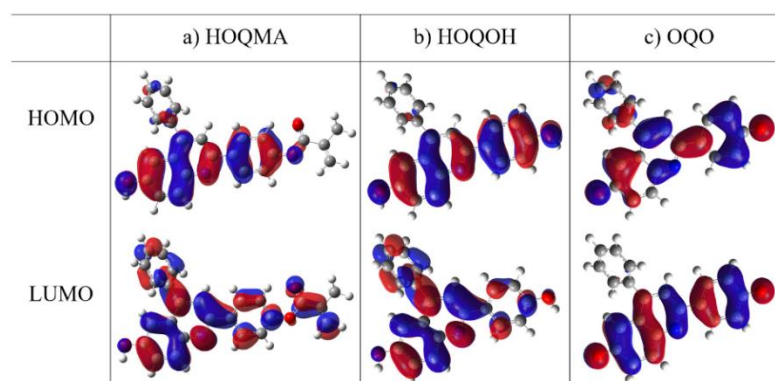
Figura 41: Distribuições de orbitais moleculares de fronteira espacial KS de a) **D-HOQMA**, b) **D-HOQOH** e c) **D-OQO**.



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

A análise das distribuições espaciais de orbitais de Kohn-Sham (KS-MOs) apresentado na Figura 42 indica altas contribuições do grupo -NO_2 para a construção dos orbitais moleculares de fronteira para **QNMA** e **QNOH**, o que destaca essa região como um sítio molecular fotoativo. Comportamento semelhante é notado para **CQ** e **EDB**, com alta densidade de elétrons ao redor dos átomos de oxigênio e sobre a região central, respectivamente. O monômero **UDMA** apresenta alta densidade HOMO em sua região central e distribuição LUMO aprimorada no grupo metacrilato. Poucas mudanças podem ser observadas para subprodutos de quinolinas (**HOQMA**, **HOQOH** e **OQO**).

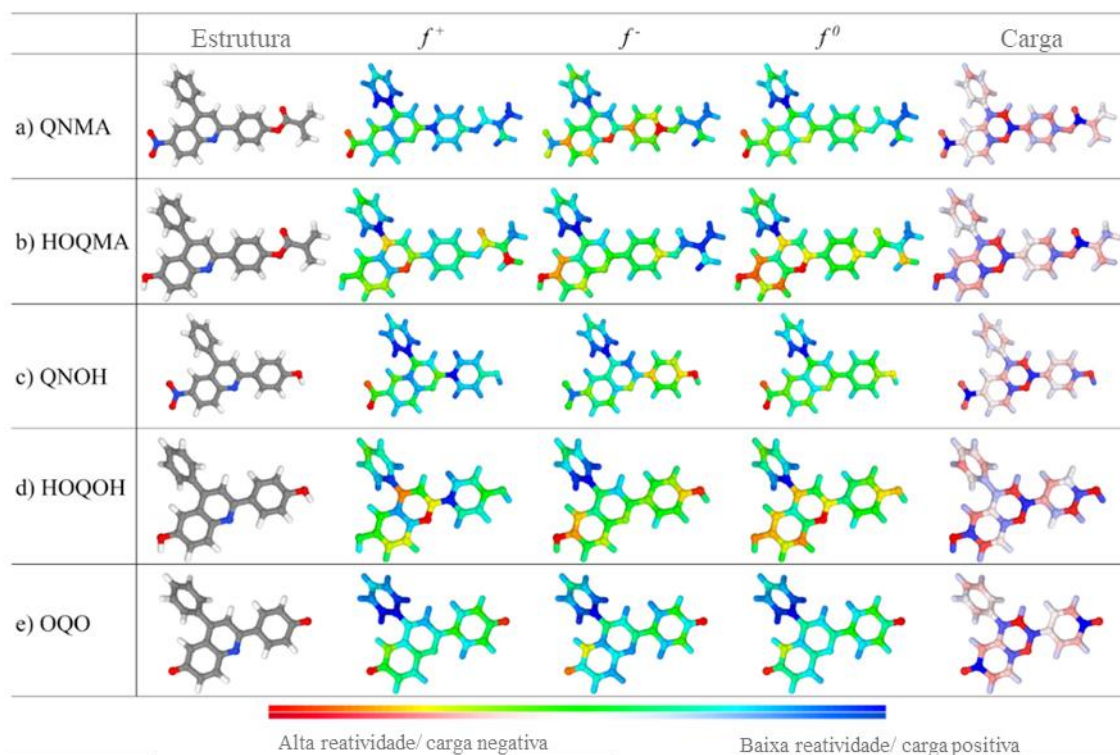
Figura 42: Distribuições espaciais de orbitais moleculares da fronteira KS de a) **HOQMA**, b) **HOQOH** e c) **OQO**.



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

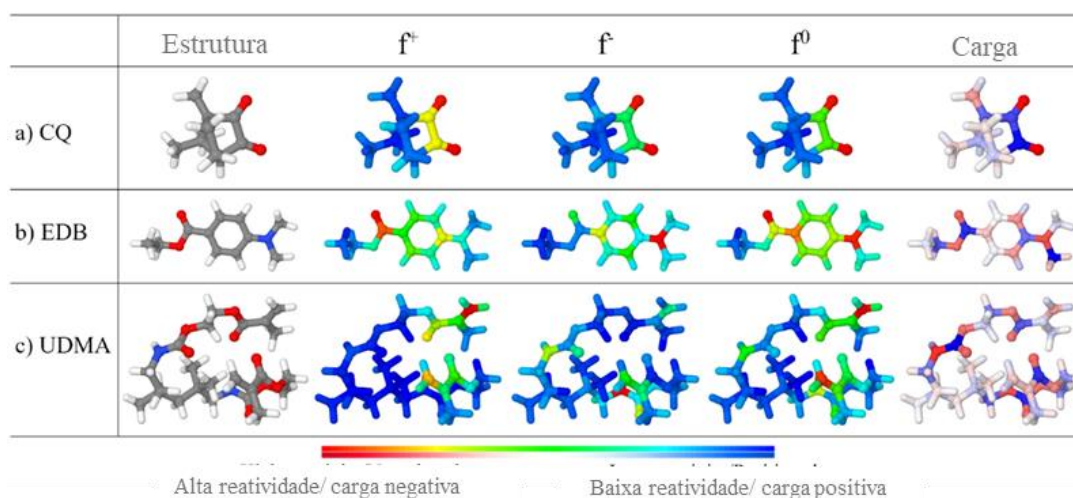
A Figura 43 apresenta as cargas atômicas líquidas derivadas de CAFI e MEP sobre monômeros baseados em quinolina (não modificados e intermediários). Em relação ao CAFI, os sítios vermelho e azul indicam regiões de maior e menor reatividade, respectivamente. As outras cores indicam regiões com reatividade intermediária, seguindo uma escala RGB (vermelho > laranja > amarelo > verde > azul). As cargas MEP são representadas de acordo com uma escala RWB, onde as cores vermelha (azul) representam locais com carga negativa (positiva), enquanto os locais brancos são associados a regiões neutras.

Figura 43: Distribuições de carga atômica derivadas de CAFI e MEP em a) **QNMA**, b) **HOQMA** e c) **QNOH**, d) **HOQOH**, e) **OQO** monômeros baseados em quinolina.



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

Alta reatividade em relação a f^+ e f^0 é notada nos grupos NO_2 de ambas as quinolinas não modificadas. Para f^- , a região mais reativa está no grupo $-\text{OH}$ em **QNOH** e nos heterociclos centrais de **QNMA**. A alta reatividade (f^-) sobre o grupo hidroxila de **QNOH** é compatível com a interação quinolina-cloreto de metacrilóila relevante para a formação de **QNMA**. A análise combinada de cargas líquidas e CAFI indica que os sítios mais reativos (em termos de f^+ e f^0) são carregados negativamente, sugerindo esses sítios como regiões favoráveis tanto para SSI quanto para HHI. Um comportamento semelhante também é observado para **CQ** (Figura 44) em relação aos oxigênios laterais. De fato, ambas as quinolinas não modificadas, **QNMA** e **QNOH**, apresentam alta reatividade em relação aos átomos de oxigênio do grupo $-\text{NO}_2$, que é muito semelhante a **CQ**. Tais resultados sugerem que as nitroquinolinas podem de fato atuar como PIs do tipo II, contribuindo para o processo de fotopolimerização baseado em iniciador para formação de resina.

Figura 44: CAFI e distribuição de carga de a) **CQ**, b) **EDB** e c) **UDMA**.

Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

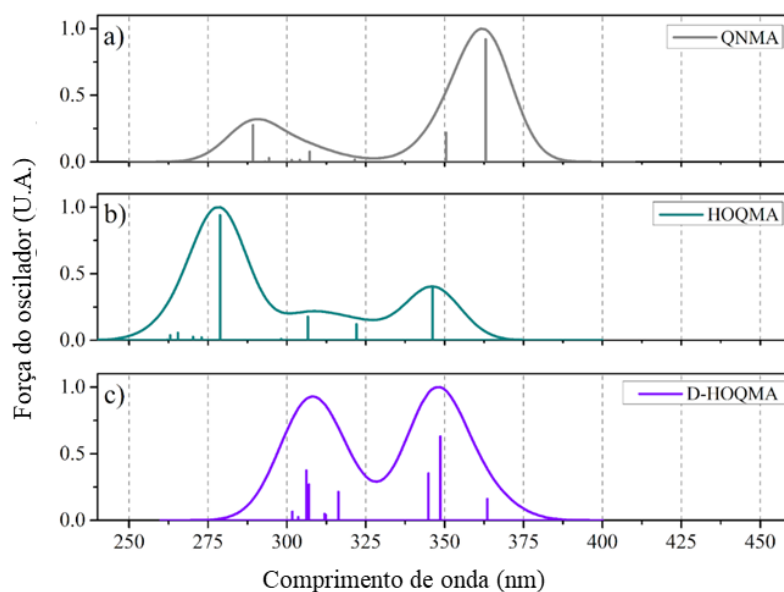
Em relação aos intermediários de quinolina, alta reatividade é notada no terminal -OH (f^- e f^0) e -C=C (f^+) do grupo MA para **HOQMA**, indicando que a ruptura fotoinduzida do grupo -NO₂ pode ser considerada um processo relevante na fotopolimerização de derivados quinolínicos. No caso de **HOQOH** e **D-HOQOH**, alta reatividade é observada nos átomos de oxigênio dos grupos -OH (f^-), enquanto **OQO** e **D-OQO** apresentam alta reatividade nos átomos de oxigênio laterais (f^+ , f^- e f^0). Cargas líquidas negativas são notadas sobre os átomos de oxigênio de -OH (monômeros e dímeros **HOQMA** e **HOQOH**) e =O (monômeros e dímeros **OQO**), o que é consistente com a reatividade local obtida via CAFI.

Em geral, a análise CAFI de compostos PI indica os átomos de oxigênio (=O) como os locais mais reativos. De fato, tais regiões são reconhecidas por induzir a formação de radicais livres durante o processo de fotoexcitação (TOPA et al., 2021). Para **CQ**, esse efeito é combinado com a interação da amina terciária. Ao analisar as figuras 40 e 44, é possível sugerir que o processo de fotoexcitação de **CQ** pode ser seguido por um processo de transferência de elétrons da amina terciária para o PI, o que é consistente com uma alta reatividade relativa a f^- (interação com agentes eletrofílicos externos) da amina no átomo de nitrogênio (Figura 44). No caso de **UDMA** e **HOQMA**, as regiões mais reativas (em direção a f^+) estão centradas nos átomos C=C do grupo metacrilato, demonstrando seu potencial de reticulação na presença de radicais fotogerados. Em particular, **UDMA** apresenta o mesmo comportamento de reatividade quando é ligado com **EDB**. Curiosamente, a reatividade em relação aos radicais livres de **QNMA** (f^+ e f^0) é dominada por -NO₂, o que indica que uma etapa intermediária de **QNMA** para **HOQMA** é necessária para a formação de resinas à base de quinolina. No caso de **QNOH**,

espera-se que ocorram etapas intermediárias adicionais: **QNOH** para **HOQOH** e **QNOH** para **OQO**.

As Figuras 45 e 46 mostram os espectros teóricos de absorção óptica dos sistemas baseados em **QNMA** e **QNOH**, respectivamente (detalhes sobre as transições ópticas são apresentados no Material Suplementar).

Figura 45: Espectros de absorção teórica de a) **QNMA**, b) **HOQMA** e c) **D-HOQMA**. As linhas verticais representam os 10 primeiros estados excitados singlete.

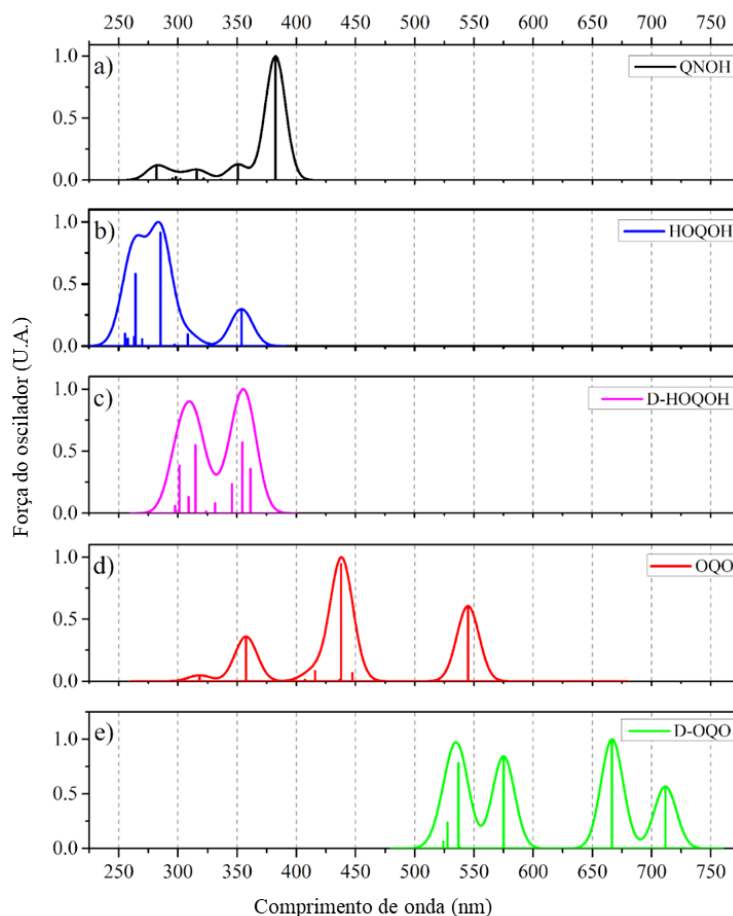


Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

Note que os picos principais de **QNMA** e **QNOH** não modificados estão em torno de 362,5 e 383,4 nm, respectivamente, com picos secundários em torno de 275 e 325 nm. Apesar da diferença absoluta com os dados experimentais, suas respostas relativas são compatíveis (Figuras 29 e 30), permitindo-nos avaliar tendências. Um desvio para o azul é notado para **HOQMA** e **HOQOH** como consequência da liberação do grupo $-NO_2$, com uma intensificação de picos baixos. A absorção em comprimentos de onda mais baixos é intensificada para os sistemas diméricos **D-HOQMA** e **D-HOQOH**. Por outro lado, fortes efeitos batocrômicos são notados para **OQO** e **D-OHO**, associados à redução efetiva da lacuna de banda eletrônica mostrada na Figura 40. Em geral, a análise comparativa entre as Figuras 45 e 46 em relação à 29 e 30 sugere a plausibilidade das espécies intermediárias de **HOQMA** e **HOQOH** durante o processo de fotogeração de radicais sob irradiação UV, levando ao desvio para o azul nos espectros; e a formação de monômeros **OQO** em sistemas **QNOH**. Tais espécies podem estar

associadas à formação de novos cromóforos observados apenas para sistemas baseados em **QNOH**.

Figura 46: Espectros de absorção teórica de a) **QNOH**, b) **HOQOH**, c) **OQO**, d) **D-HOQOH** e e) **D-OQO**. As linhas verticais representam os 10 primeiros estados excitados singlete.



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

As diferentes taxas de polimerização apresentadas nas Figuras 21 e 22 podem ser atribuídas à diferente faixa de absorção óptica dos compostos. De acordo com o Esquema 17, a fotoexcitação do PI de quinolina pode levar às espécies intermediárias ativas **HOQMA** e **HOQOH**. Portanto, um processo mais eficiente é esperado para **QNOH** quando para excitação de luz azul (~ 468 nm) em relação a **QNMA**. Um efeito oposto é esperado ao usar irradiação UV (~ 370 nm). A ausência de taxas de polimerização iniciais significativas para **QNMA**/luz azul 468 nm e **QNOH**/UV está ligada à baixa absorção óptica de tais sistemas (e suas espécies intermediárias) nessas faixas.

Em resumo, a abordagem teórica indica que os PIs de quinolina apresentam propriedades eletrônicas semelhantes ao **CQ**, em particular, em termos de distribuição e níveis

de energia de fronteira, bem como em termos dos índices de reatividade local dos monômeros avaliados. Similarmente ao **CQ**, os PIs de quinolina, **QNOH** e **QNMA**, apresentam os sítios mais reativos localizados sobre os átomos de oxigênio no grupo -NO₂. O comportamento óptico dos sistemas intermediários (**HOQMA**, **HOQOH** e **OQO**) combinados com a reatividade local são consistentes com o mecanismo de geração de radicais livres proposto no Esquema 17, fornecendo uma maneira de elucidar uma via de reação para PIs baseados em quinolina.

4.5.5 - Termogravimetria/ Análise Térmica Diferencial (TG-DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Uma análise térmica detalhada foi realizada de modo a investigar as alterações nas propriedades das quinolinas **QNOH** e **QNMA** e entender a diferença causada por estes fotoiniciadores na estrutura polimérica final. Quando tratar-se dos polímeros de UDMA utilizando os derivados como fotoiniciadores serão utilizadas as abreviações **PUNOH** e **PUQNMA**.

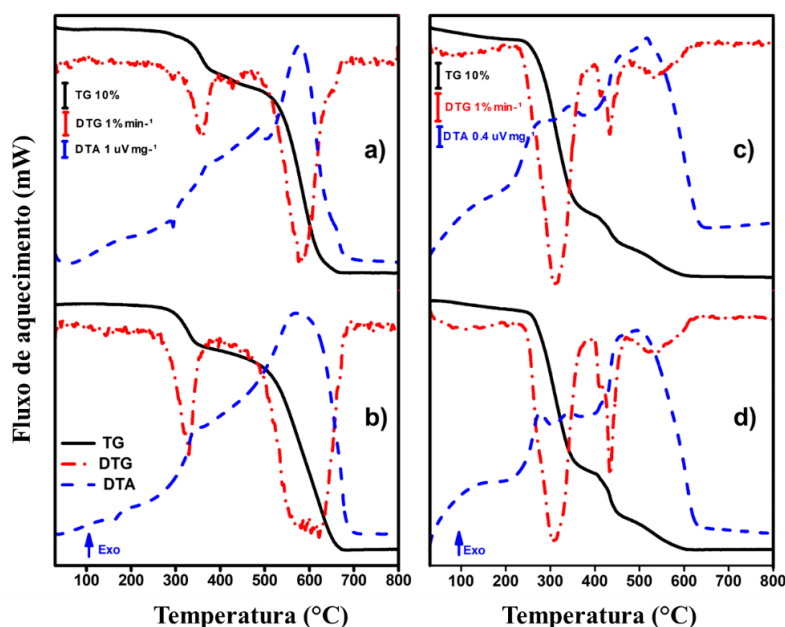
A amostra **QNOH** apresentou pequena perda de massa (1,08%), entre a temperatura ambiente e 83,1 °C, atribuída à umidade (análise que foi corroborada por testes qualitativos). A amostra manteve-se termicamente estável até 245,8 °C (Figura 47-a), temperatura na qual iniciou-se a primeira perda de massa. Observa-se um pico endotérmico ($T_p = 294,5$ °C) na curva DTA no início desta etapa, enquanto um evento exotérmico está presente no final dela (Tabela 17). Para investigação do primeiro o evento endotérmico, uma amostra controle foi aquecida em um Becker para verificar as alterações visuais. Foi possível notar que a amostra iniciou os processos de degradação antes da sua liquefação, portanto o pico endotérmico na curva DTA pode estar relacionado a uma fusão incongruente ou à fusão de um produto de degradação (isso será discutido mais detalhadamente na seção DSC).

Em seguida, a amostra foi decomposta em duas etapas consecutivas de perda de massa, conforme observado pelas curvas TG/DTG. A segunda etapa ocorreu de forma contínua e, portanto, não resultou em evento na curva DTG. Porém, a terceira etapa é o de perda mais intensa ($\Delta m = 74,06\%$) apresentando o maior valor de taxa máxima de degradação de perdas ($MDR = 8,7\% \text{ min}^{-1}$). Além disso, esta etapa resultou em dois picos exotérmicos na curva DTA (Tabela 17).

A amostra **QNMA** (Figura 47-b) não apresentou a pequena perda de massa à temperatura ambiente, o que pode ser atribuído ao efeito da inserção de um grupo acrilato na estrutura da quinolina em vez de hidroxila (que tende a realizar mais ligações de hidrogênio e,

portanto, adsorver mais água do ambiente). A amostra **QNMA** apresentou maior temperatura de estabilidade térmica (258,9 °C) em comparação à amostra **QNOH** (245,8 °C). Além disso, a amostra **QNMA** apresentou um evento endotérmico na curva DTA a 165,1 °C, que está associado à fusão da amostra (corroborado por testes visuais e será discutido mais detalhadamente na seção DSC). As demais etapas de perda de massa, associadas à amostra de degradação, bem como os eventos na curva DTA não se alteraram significativamente quando comparados à amostra **QNOH** (Tabela 17).

Figura 47: Curvas TG/DTG-DTA de a) **QNOH**, b) **QNMA** e os respectivos polímeros obtidos aplicando-os como fotoiniciadores: c) **PUQNOH** e d) **PUQNMA**.



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

Tabela 17: Faixas de temperatura (θ), perdas de massa (Δm), temperaturas de pico (T_P), taxas máximas de degradação (MDR) e temperatura da taxa máxima de degradação (T_{MDR}) observadas para cada etapa no TG/DTG-DTA das amostras

Etapa		QNOH	QNMA	PUQNOH	PUQNMA
Volátil	$\theta/^\circ\text{C}$	30,0-83,1	-	30,0-180,0	30,0-180,0
	$\Delta m/\%$	1,08	-	4,48	2,79
1°	$\theta/^\circ\text{C}$	245,8-394,2	258,9-363,9	222,4-394,3	236,7-380,5
	$\Delta m/\%$	17,05	15,82	69,8	63,4

Resultados e discussão

(Continuação)				
2°	$T_p / ^\circ\text{C}$	294,5 ↓ (356,0-390,0)*	(321,0-365,0)*	(215,1-307,4)* 344,8 ↑ (315,0-366,5)*
	$T_{TMD} / ^\circ\text{C}$	355,3	329,4	308,6
	$MDR / \% \text{ min}^{-1}$	3,3	3,5	8,8
	$\theta / ^\circ\text{C}$	394,2-471,1	363,9-467,0	394,3-473,3
	$\Delta m / \%$	5,59	5,30	12,94
	$T_p / ^\circ\text{C}$	486,1 ↑	(321-366,0)*	(427,8-473,3)*
	$T_{MDR} / ^\circ\text{C}$	-	-	433,2
	$MDR / \% \text{ min}^{-1}$	-	-	3,3
	$\theta / ^\circ\text{C}$	471,1-677,7	467,0-690,7	473,3-617,2
	$\Delta m / \%$	74,06	75,96	11,75
3°	$T_p / ^\circ\text{C}$	578,2 ↑	576,1 ↑	516,7 ↑
	$T_{MDR} / ^\circ\text{C}$	576,2	591,1	533,2
	$MDR / \% \text{ min}^{-1}$	8,7	5,5	1,3

T_p Temperatura máxima; ↑ Pico exotérmico; ↓ Pico endotérmico; *exotérmico;

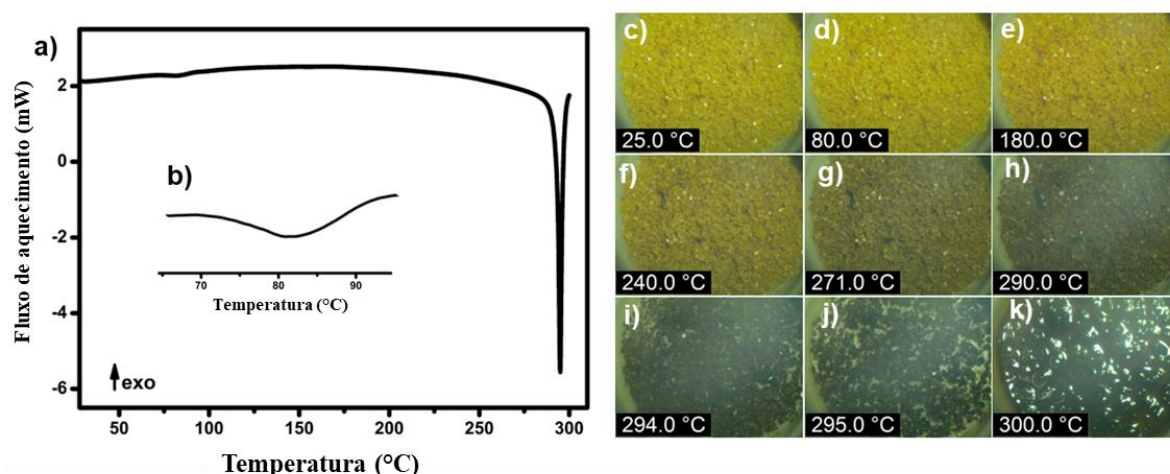
Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

Os polímeros **PUQNOH** (Figura 47-c) e **PUQNMA** (Figura 47-d) apresentaram comportamento térmico semelhante: pequena perda de massa entre 30 e 180,0 °C, associada a voláteis na amostra, atribuído à presença de umidade, decompostos antes de 550 °C em três etapas de perdas de massa conforme observado por suas curvas TG/DTG (Tabela 17). Embora suas temperaturas de estabilidade térmica tenham sido próximas às do PUDMA obtido utilizando a canforquinona e o 4-dimetilaminobenzoato de etila no sistema fotoiniciador (também Tipo II) (ALARCON et al., 2022) o sistema utilizando **QNMA** proporcionou um pequeno aumento de estabilidade térmica (236,7 °C) em comparação ao polímero com **QNOH** (222,4°C). Os demais fenômenos como os eventos exotérmicos nas curvas DTA e valores de MDR fornecidos pelas curvas DTG não foram afetados significativamente quando utilizados **QNOH** ou **QNMA** (Tabela 17).

A curva DSC do **QNOH** aquecido até 300 °C é mostrada na Figura 48-a. Observa-se como sendo endotérmica entre 60 e 100 °C (ampliada na Figura 48-b) com temperatura de pico (T_p) e entalpia (ΔH) iguais a 83,1 °C e 3,3 J g⁻¹, respectivamente. Este evento está de acordo com a pequena perda de massa observada na curva TG do **QNOH** (Figura 47-a), que foi associada à liberação de água (umidade). A amostra também apresentou um pico endotérmico

acentuado ($T_p = 294,7\text{ °C}$ e $\Delta H = 113,7\text{ J g}^{-1}$), que foi anteriormente atribuído a uma fusão incongruente ou a uma fusão de um produto de degradação do **QNOH**. As Figuras 48-c a 48-k mostram as imagens do foto-DSC para a amostra **QNOH**. A 25 °C (Figura 48-c) a amostra apresenta coloração amarela, o que não se alterou após a perda de umidade (Figura 48-d). A 180 °C (Figura 48-e), a amostra começou a ficar amarela escura e escureceu mais a 190 °C (Figuras 48-f a 48-i). A fumaça é observada no sistema a 295 °C (Figura 48-j), enquanto a amostra sólida é preta e parte dela líquida, processo que se completa a 300 °C (Figura 48-k). Pelas curvas TG/DTG, nesta temperatura a amostra já está perdendo massa (3,63%), indicando, portanto, um processo de fusão incongruente da amostra. O processo completo é mostrado no Vídeo 2 que pode ser visto escaneando o QR code presente no item Anexos.

Figura 48: a) Curva DSC (1º aquecimento), b) ampliação da curva DSC, e c) a (k) imagens microscópicas obtidas através de análise DSC (foto-DSC) para a amostra **QNOH**.



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

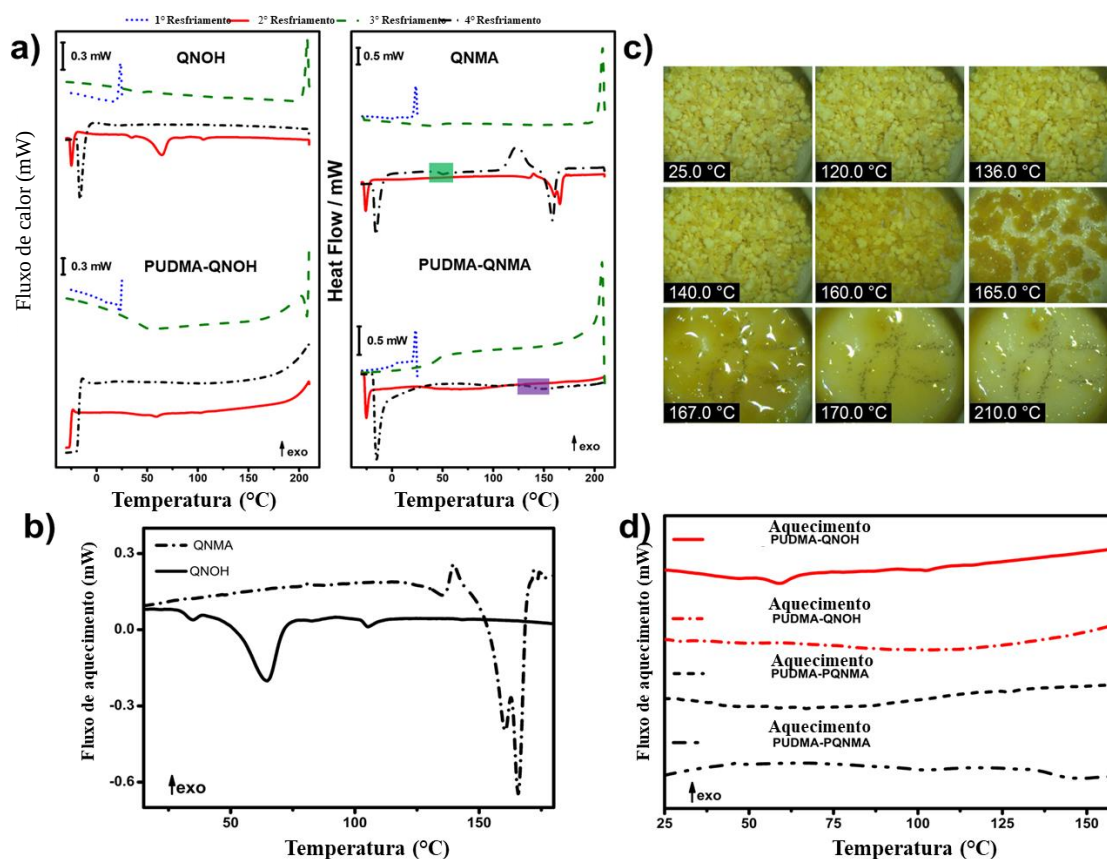
As curvas cíclicas de DSC do **QNOH** foram realizadas até $210,0\text{ °C}$, antes de sua estabilidade térmica, e as curvas resultantes são mostradas na Figura 49-a. Além do limite de temperatura, a diferença no primeiro aquecimento é atribuída à visualização de quatro eventos endotérmicos consecutivos, com valores de T_p iguais a $34,7\text{ °C}$, $64,7\text{ °C}$, $83,3\text{ °C}$ e $105,3\text{ °C}$, respectivamente (estes eventos estão ampliados na Figura 49-b). Aqui, a análise foi realizada utilizando cadinho fechado de alumínio com tampa perfurada, que é mais responsivo que o cadinho aberto de alumina usado no DSC anterior (que é exigido para aquisição das imagens nas Figuras 48-c a 48-k). Nenhum fenômeno foi observado nas etapas de resfriamento, nem no segundo aquecimento, o que corrobora na conclusão de que os eventos endotérmicos no

primeiro aquecimento (associados à pequena perda de massa na curva TG, Figura 47-a) estavam de fato associados à volatilização de umidade. As curvas DSC cíclicas do **QNMA** estão presentes na Figura 49-a. Não se observou eventos associados à amostra no primeiro resfriamento; entretanto, no primeiro aquecimento a amostra apresentou eventos térmicos consecutivos a partir de 122 °C: um endotérmico seguido de um exotérmico ($T_p = 140,1$ °C) e depois um grande endotérmico ($\Delta H_{total} = 45,9$ J g⁻¹) resultante de dois eventos endotérmicos sobrepostos consecutivos com $T_{p1} = 160,0$ °C e $T_{p2} = 165,8$ °C, respectivamente (ampliados na Figura 49-b). Devido à ausência de perda de massa em sua curva TG (Figura 47-b), esses eventos não podem ser atribuídos a uma degradação térmica, o que foi corroborado pelos testes qualitativos visuais e pelas imagens de foto-DSC da Figura 49-c. No primeiro aquecimento a amostra não apresentou variação até 120 °C, então algumas partes da amostra mudaram de cor entre 120° e 140 °C. A 160 °C parte da amostra está fundida e a 167 °C a amostra está completamente fundida (Figuras 49-g). A etapa completa pode ser conferida no Vídeo 3 no item Anexos. Assim, sugere-se que a amostra cristalize, ou que parte de sua estrutura cristalina seja alterada na etapa de aquecimento; como resultado, são observados dois eventos endotérmicos consecutivos e sobrepostos relacionados à fusão desses dois polimorfos. Um desvio da linha de base em torno de 45 °C foi observado no segundo resfriamento, indicando uma possível transição vítrea. Este evento é confirmado no segundo aquecimento, no qual apresentou um ponto médio (T_g médio) igual a 47,7 °C (destacado em verde na Figura 49-a). Além disso, também foi observado um pico exotérmico ($T_p = 122,7$ °C e $\Delta H = 28,5$ J g⁻¹), seguido de apenas um evento endotérmico ($T_p = 158,6$ °C e $\Delta H = 34,4$ J g⁻¹) no segundo aquecimento. Assim, sugere-se que nas condições experimentais a amostra não cristalizou no primeiro resfriamento; no entanto, cristaliza no aquecimento e derrete imediatamente.

As curvas DSC cíclicas do polímero **PUQNOH** são mostradas na Figura 49-a. Eventos endotérmicos consecutivos são observados no primeiro aquecimento, o que corrobora com a perda de massa na curva TG atribuída aos voláteis (Figura 47-c e Tabela 17). Esses eventos estão ampliados na Figura 49-d e ocorreram entre 28-67 °C ($T_p = 158,6$ °C e $\Delta H = 34,4$ J g⁻¹) e 95,7-110 °C ($T_p = 158,6$ °C e $\Delta H = 34,4$ J g⁻¹). Esses eventos não são reversíveis nas etapas de resfriamento e não apareceram no segundo aquecimento, o que corrobora para a liberação de voláteis da amostra. Além disso, foi observado qualquer pico exotérmico nas etapas de aquecimento, o que indicou não haver polimerização térmica residual do polímero UDMA (que ocorre em aproximadamente 180 °C (ALARCON et al., 2018, 2022)). Portanto, foi corroborada a elevada conversão de ligações duplas (64,96%) na fotopolimerização.

Assim como o **PUQNOH**, as etapas de aquecimento das curvas DSC do **PUQNMA** também não apresentaram polimerização térmica residual, o que corrobora a elevada conversão de monômeros (66,29%). No primeiro aquecimento foi observado qualquer evento; entretanto, aumentando a taxa de aquecimento para $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no segundo aquecimento, foi observada uma transição vítrea (destacada em roxo na Figura 49-a e ampliada na Figura 49-d), com T_g média = $142,4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 49: a) Curvas cíclicas de DSC obtidas para as amostras, b) ampliação do 1º aquecimento das amostras **QNOH** e **QNMA**, c) imagens microscópicas obtidas através do 1º aquecimento (foto-DSC) para a amostra **QNMA**, e d) ampliação do aquecimento DSC estágios de polímeros



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

Estes dados sugerem que a acilação do **QNOH** resultou em uma amostra (**QNMA**) com maior estabilidade térmica, e que funde sem degradação. Assim, é possível também aplicá-lo como reagente em outras sínteses térmicas. O polímero obtido com **QNMA** apresentou maior estabilidade térmica que o polímero fotopolimerizado na presença de **QNOH**. Porém, devido à

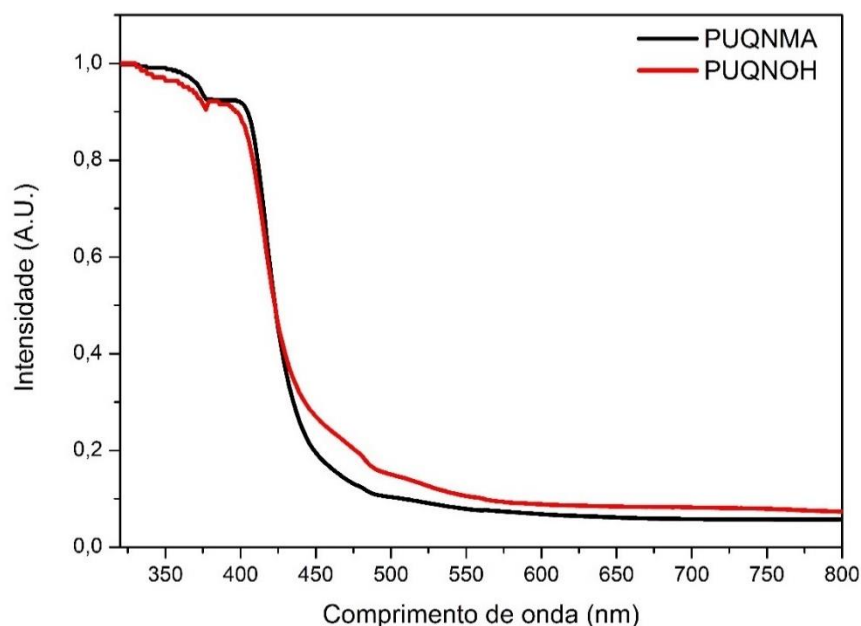
pequena quantidade de quinolinas nos sistemas poliméricos, nenhum deles apresentou os sinais relacionados às quinolinas isoladas (em DSC nem nas curvas TG-DTA).

Assim é possível afirmar que ambos os fotoiniciadores e os polímeros possuem estabilidade térmica em relação às temperaturas corporais humanas, sendo também que o polímero com o fotoiniciador **QNMA** possui um potencial maior de aplicabilidade já que sua maior conversão gera menor perda de massa quando aquecido.

4.5.6 - Absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência dos polímeros

Assim como foi importante estudar as absorções dos fotoiniciadores foi realizada a análise de absorção no espectro UV-Vis dos polímeros sólidos, como pode ser observada na Figura 50. Nota-se que o $\lambda_{\text{máx}}$ do polímero contendo o derivado **QNMA (PUQNMA)** demonstra comprimento de onda maior (menos energético), absorvendo em 403 nm. Já o polímero contendo o derivado **QNOH (PUQNOH)** absorve em 383 nm. Comparado com o espectro de absorção dos derivados quinolínicos em solução (341 nm para **QNMA** e 369 para **QNOH**) os sólidos apresentaram deslocamento batocrômico, sugerindo a maior estabilização das moléculas no estado sólido devido às interações π intermoleculares das unidades de quinolina, além do efeito de empacotamento que ocorre na formação da rede polimérica, que pode resultar em menor movimentação molecular, o que provoca o efeito de emissão induzida por agregação. Além disso, a interação e sobreposição dos orbitais não ligantes contribuem para a redução do gap de excitação (DU et al., 2019; ZHANG YUAN; ZHANG, 2017).

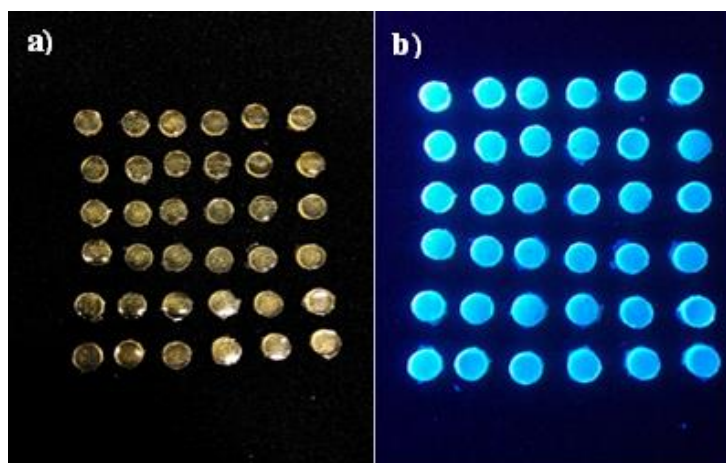
Figura 50: Espectros de absorção no UV-Vis dos polímeros de UDMA com diferentes fotoiniciadores quinolínicos



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

A partir destes dados pressupõe-se que os polímeros poderiam exibir processos radiativos de transição eletrônica como fluorescência ou fosforescência, hipótese que posteriormente foi confirmada visualmente, submetendo os polímeros dentro de uma câmara de luz UV de 365 nm como apresentado na Figura 51 que apresenta os polímeros de UDMA sintetizados utilizando o fotoiniciador **QNMA**. Observa-se que na luz visível os polímeros demonstram leve coloração amarela e uma superfície brilhante, já na luz UV eles apresentam forte fluorescência azul clara.

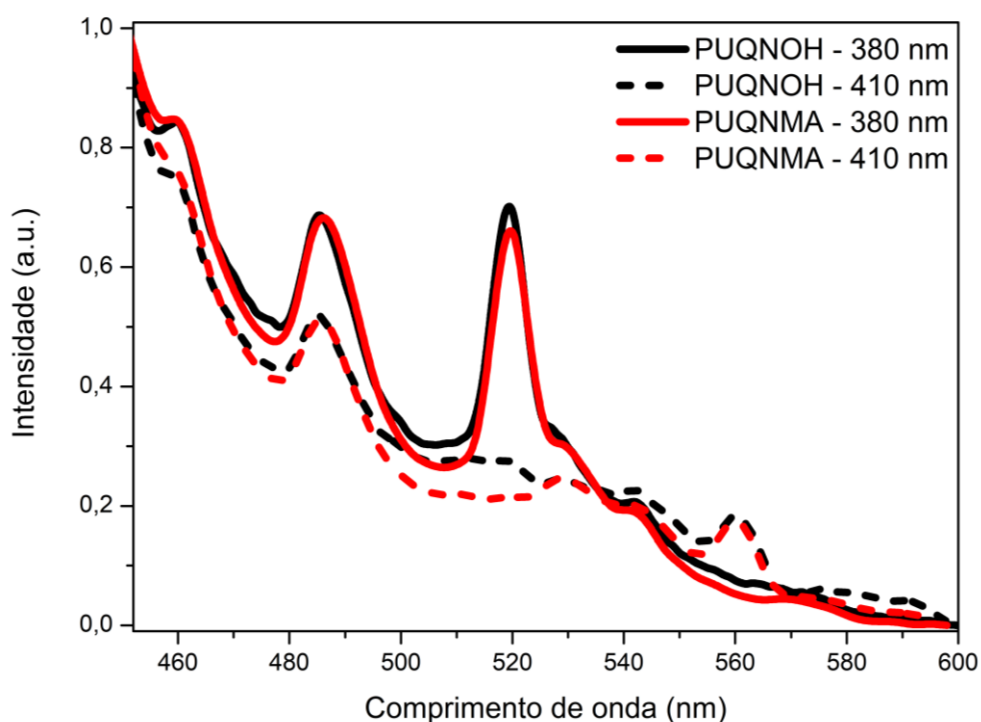
Figura 51: Poli-UDMA produzido com o derivado **QNMA** sob a) luz ambiente, b) luz UV 365 nm



Fonte: O próprio autor

Os espectros de fluorescência dos polímeros são mostrados na Figura 52 (para excitação, $\lambda_{\text{ex}} = 380$ e 410 nm). Note que ambos os polímeros apresentam um comportamento muito semelhante, apresentando duas bandas de emissão para $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm, com emissão máxima em 485 e 520 nm (região azul-esverdeada, como notado visualmente durante a polimerização). Para $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm, duas bandas de emissão também podem ser vistas, com intensidade máxima em 485 e 560 nm (ou seja, alguma fluorescência na região amarela). Isso mostra que, embora os PIs de quinolina sejam importantes para a fluorescência no polímero, a diferença entre eles tem baixo impacto no máximo de fluorescência, uma vez que são uma pequena parte da estrutura final. Os polímeros fluorescentes finais podem ser vistos na Figura 53.

Figura 52: Espectros de fluorescência dos polímeros sintetizados.

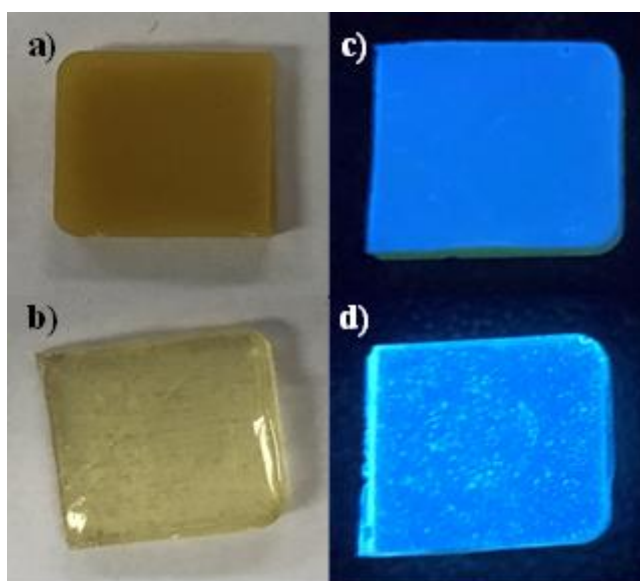


Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

Em particular, as propriedades de fluorescência das resinas são importantes em restaurações dentárias, uma vez que os próprios dentes naturais também apresentam algum grau de fluorescência. A dentina, por exemplo, mostra fluorescência sob luz UV, devido ao seu conteúdo orgânico em sua composição.(LUTSKAYA; NOVAK; KAVETSKY, 2012). Em algumas formulações de materiais restauradores, agentes luminofóricos são adicionados (comumente baseados em metais de terras raras, como európio, térbio, itérbio e cério) para

reproduzir a fluorescência dos dentes naturais (BUSATO et al., 2015; LEE; LU; POWERS, 2005; LUTSKAYA; NOVAK; KAVETSKY, 2012; VOLPATO; PEREIRA; SILVA, 2018). Como esses metais de terras raras são caros, ter um luminóforo orgânico que pode atuar também como PI é uma alternativa muito interessante. Dessa forma, os PIs de quinolina fluorescentes podem ajudar a reduzir o preço das resinas dentárias.

Figura 53: Polímeros sob diferentes irradiações a) **PUQNOH** e b) **PUQNMA** sob luz ambiente; c) **PUQNOH** e d) **PUQNMA** sob irradiação de luz ultravioleta (365 nm)



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

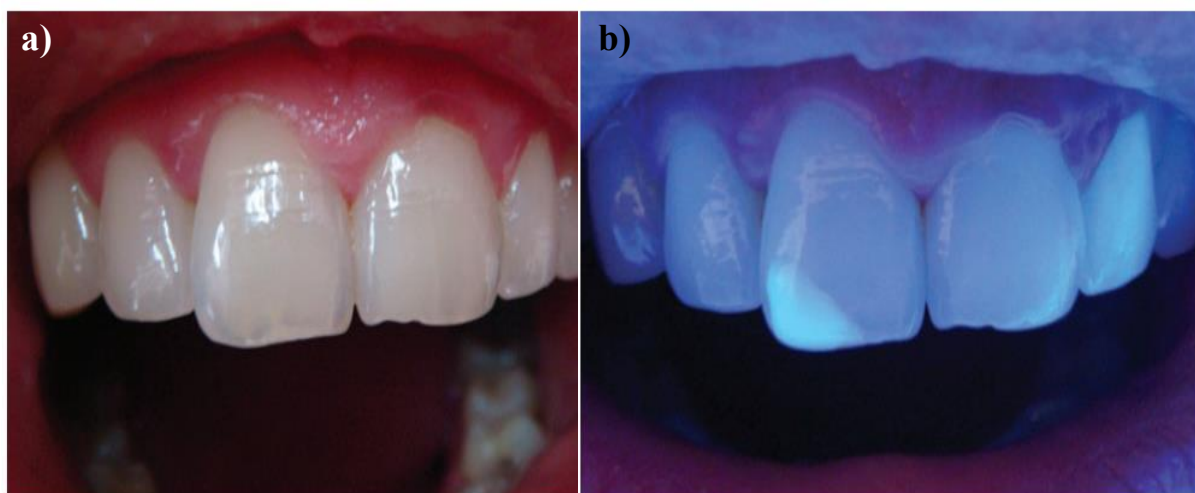
Corroborando com a Figura 51, a Figura 53 exibe a diferença de coloração dos polímeros com os diferentes fotoiniciadores. É nítida a diferença de coloração entre os polímeros, principalmente na luz visível. A amostra contendo **QNOH** (Figura 53-a) se mostra amarelo-escura além de possuir um aspecto opaco e denso, diferentemente da coloração amarelo-transparente do polímero proveniente do fotoiniciador **QNMA** (Figura 53-b) que demonstra o aspecto brilhante discutido anteriormente. Sob irradiação UV (Figura 53-c) a fluorescência do **PUQNOH** demonstra opacidade em sua cor, principalmente quando comparada ao **PUQNMA** (Figura 53-d). Nenhum dos polímeros demonstraram fosforescência a olho nu.

Sabe-se que que a fluorescência está relacionada ao grau de mineralização do tecido dentário, estando presente tanto no esmalte como na dentina, sendo que neste último substrato a fluorescência se mostra três vezes mais intensa em relação ao primeiro devido a suas características orgânicas. Muitas vezes o grau de fluorescência varia de acordo com a faixa

etária dos pacientes, tornando-a opticamente relevante nas restaurações estéticas, se relacionando diretamente com a estética tão almejada em anos recentes (LUTSKAYA; NOVAK; KAVETSKY, 2012). Restaurações pouco fluorescentes evidenciam os dentes vizinhos em diversas situações, principalmente nas restaurações anteriores. No entanto, restaurações mais fluorescentes podem ser facilmente visualizadas quando expostas sob luz negra, ou luz ultravioleta, como em festas e luz solar intensa como pode ser observada na Figura 54, sendo obviamente situações menos recorrentes. Para restaurações posteriores a preocupação se torna mais acentuada na profundidade de polimerização do que na coloração/ fluorescência.

Por diversos fatores a reprodução da fluorescência nas restaurações exerce uma influência essencial no nível de naturalidade em busca da proximidade com as características ópticas das estruturas dentais sendo extremamente importante avaliar as características extrínsecas, intrínsecas e ópticas dos dentes naturais, que servem como referência para seleção adequada do material restaurador (BUSATO et al., 2015; FONDRIEST, 2003; LEE; LU; POWERS, 2005).

Figura 54: Detalhe de uma restauração sob a) luz ambiente; b) luz ultravioleta



Fonte: LUTSKAYA et. al., 2012

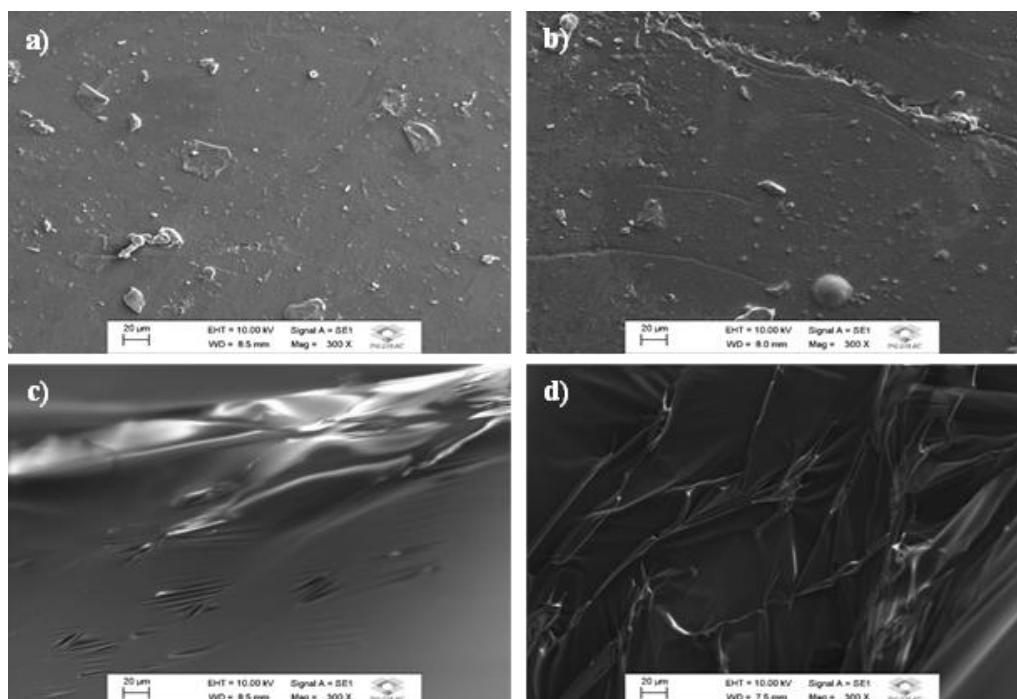
Na formulação de determinados materiais restauradores alguns fabricantes adicionam íons metálicos do grupo terras raras como Eu, Tb, Yb e Ce que reproduzem satisfatoriamente a fluorescência dos dentes naturais para algumas resinas compostas (BUSATO et al., 2015; FONDRIEST, 2003; LEE; LU; POWERS, 2005), sendo necessário pontuar que os preços destes materiais são elevados e acabam por encarecer a produção para os fabricantes. Além disso, chama-se a atenção para as restaurações à base do fotoiniciador canforquinona que não exibem a fluorescência, produzindo um efeito mais escuro no material final. Contudo, os

derivados quinolínicos até aqui apresentados vão de encontro à uma lacuna existente na área das restaurações, se tratando de compostos fotoiniciadores que exibem boa fluorescência, um requisito necessário para a naturalidade dos sorrisos, sem a necessidade de aditivos que podem encarecer as resinas, atendendo também às características estéticas que são cada vez mais procuradas pelos pacientes.

4.5.7 - Análise de morfologia por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Ainda analisando os polímeros obtidos com os fotoiniciadores quinolínicos estudados foi interesse investigar a existência ou não de diferenças morfológicas entre os materiais obtidos, como pode ser observado na Figura 55. Para isso utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura dos materiais finais de **PUQNMA** (Figura 55-a) e **PUQNOH** (Figura 55-b) sendo também analisada a morfologia do material resinoso após 10 segundos de exposição à luz ultravioleta, onde obviamente grande parte do material não havia sido polimerizado.

Figura 55: Imagens de MEV (300 x) para a) **PUQNMA**, b) **PUQNOH**, c) **PUQNMA** fotopolimerizado por 10 segundos e d) **PUQNOH** fotopolimerizado por 10 segundos



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

Comparando as figuras é possível afirmar que a morfologia dos materiais finais se mostra muito semelhante, com alguns defeitos intrínsecos de materiais poliméricos. Já na comparação dos materiais não finalizados nota-se visualmente por meio das Figuras 55-c e 55-d como a polimerização utilizando a luz ultravioleta é mais eficiente para a resina que utiliza o derivado **QNMA** em relação àquela que utiliza **QNOH**, já que há a formação de uma textura mais lisa e uniforme por toda a amostra, havendo poucos pontos de textura rugosa na resina, ao contrário da outra amostra que demonstra pouca uniformidade e textura totalmente rugosa. De certa forma ambos os polímeros de mostraram sólidos e rígidos, o que indica a formação de polímeros reticulados.

4.5.8 - Sorção de água

Testes de sorção de água foram realizados para analisar o comportamento dos polímeros com os PIs quinolínicos após um período de 30 dias imersos em água, a 37°C. Após o trigésimo dia, as amostras foram removidas dos tubos e colocadas em um dessecador a vácuo à mesma temperatura por mais 30 dias. **PUQNMA** apresentou uma sorção de água de 23,0 ($\pm 6,4$) $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ e **PUQNOH** apresentou uma sorção de água de 20,0 ($\pm 1,0$) $\mu\text{g}/\text{mm}^3$. Nenhum deles apresentou relevante solubilidade em água, com a massa final muito próxima da inicial (como observado na Tabela 18), uma característica muito importante para aplicações odontológicas, para evitar fraturas ou trincas nas restaurações (MOREIRA et al., 2010; TOLEDANO et al., 2003)

Tabela 18: Dados de sorção/dessorção de água para os polímeros sintetizados por 60 dias.

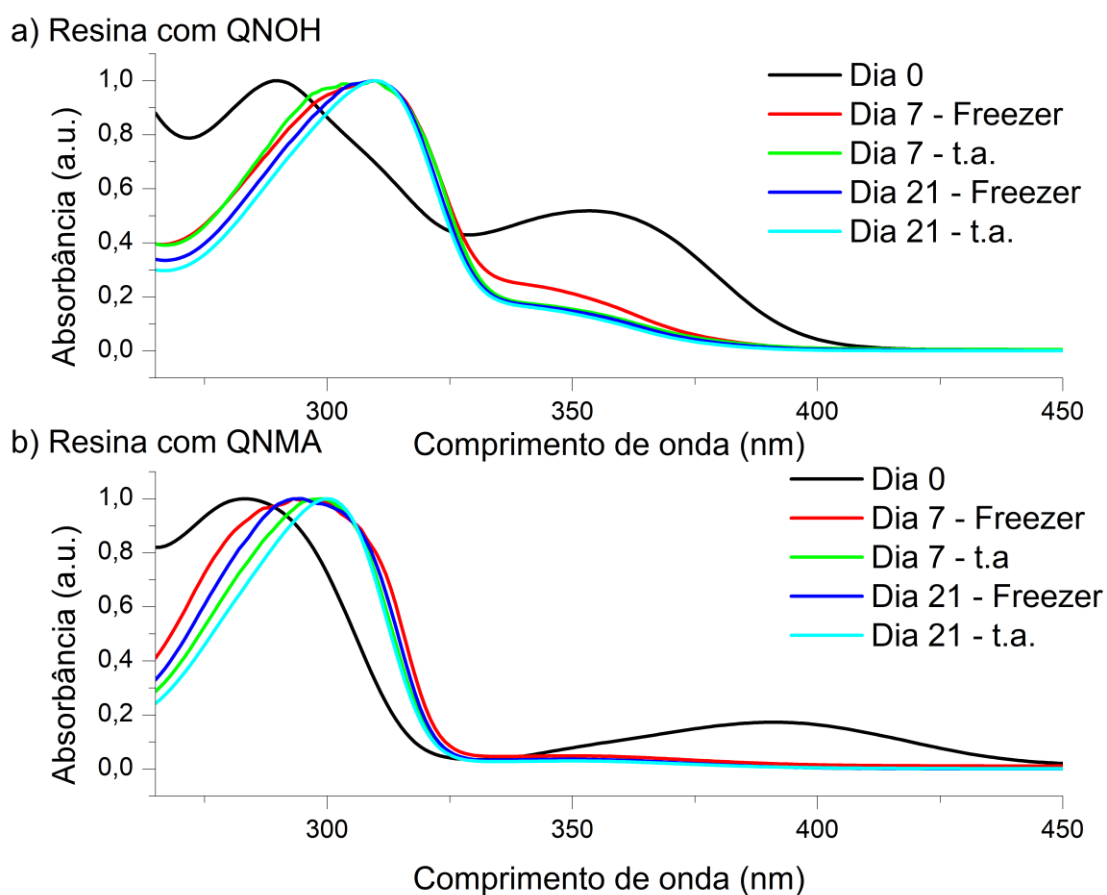
Material	Sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)					Dessorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)		
	Dia 1	Dia 7	Dia 10	Dia 20	Dia 30	Dia 31	Dia 40	Dia 60
PUQNMA	0.500	1.000	1.166	1.200	1.330	1.130	0.300	0.066
PUQNOH	0,636	0.294	1.036	1.070	1.203	1.103	0.100	0.070

Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

4.5.9 - Estabilidade da resina sob armazenamento

Foram realizados alguns testes de estabilidade sob duas condições de armazenamento: freezer (-10 °C) e temperatura ambiente. Os espectros de UV-Vis das resinas foram tomados após 7 e 21 dias de armazenamento. As amostras foram solubilizadas em DCM, com concentração de 1×10^{-4} M e as amostras foram analisadas por espectroscopia UV-Vis (Agilent, Cary 2848) em uma cubeta de caminho óptico de 10 mm. Os resultados podem ser observados na Figura 56.

Figura 56: Espectros UV-Vis da resina contendo a) **QNOH** e b) fotoiniciador **QNMA** no dia 0, dia 7 e dia 21 sob congelamento e armazenamento em temperatura ambiente.



Fonte: O próprio autor adaptado de MORENO et al., 2024.

Pode-se observar que após 7 dias as bandas dos fotoiniciadores diminuem muito e há um deslocamento batocrômico de 20 nm na outra banda, cerca de 300 nm, mostrando que as resinas não são boas em condições de armazenamento. As condições de armazenamento, freezer

ou temperatura ambiente quase não fizeram diferença na degradação do PI na resina. A resina **QNMA** no freezer mostra uma diminuição menor na banda PI em 7 dias em comparação com as outras, mas uma diminuição ainda grande em comparação com a resina fresca. Portanto, é indicado usar as resinas logo após a preparação para evitar degradação e possíveis diferenças em seus graus de conversão.

4.5.10 - Conversão sob luz solar

Tomando como base o bom desempenho dos fotoiniciadores sob as irradiações estudadas foi levantada uma intrigante hipótese: a possibilidade de polimerização sob a irradiação de luz solar levando em conta a abundância energia, principalmente em relação à luz ultravioleta, gerada por esta fonte natural e recorrente. Neste momento não foi levado em conta o quesito ‘aplicação’ discutido até então neste trabalho, visto que é inviável pensar no uso de resinas dentárias restaurativas fora de um ambiente controlado como consultórios odontológicos. Para o preparo das resinas foi adotado o mesmo método de outrora, utilizando as resinas metacriladas a base de UDMA com a adição do coiniciador EDB e variação dos fotoiniciadores **QNMA** e **QNOH**. O intuito deste estudo foi, de fato, investigar a porcentagem (%) de conversão.

A partir de uma pequena triagem foi verificado que os polímeros não apresentaram rigidez comparável aos tempos iniciais de irradiação com luz artificial para ambos os fotoiniciadores quinolínicos, sendo que essa característica começou a se tornar evidente a partir do segundo minuto de exposição aos raios solares. De certa forma o resultado foi animador, já que foram obtidos polímeros rígidos e visualmente semelhantes aos obtidos com luz artificial. O grau de conversão foi medido com uma exposição solar de 300 segundos em um dia com radiação de 329 W/m^2 (índice UV = 3) às 12:45 h segundo o site do IPMet Unesp. Os polímeros contendo os fotoiniciadores **QNOH** e **QNMA** apresentaram conversão de 31,3% e 27,2% de conversão, respectivamente. Considerando que com as luzes artificiais foram obtidos mais de 50% de conversão em menos de 60 segundos fica difícil uma comparação direta em questão de eficiência, porém essa polimerização sob luz solar foi considerada mais uma vertente interessante aos fotoiniciadores estudados uma vez que podem supostamente serem aplicados em materiais de uso externo como construção civil, urbanismo e automobilismo.

4.5.11 – Ensaios de polimerização com a adição de carga inorgânica

Como já mencionado, a constituição das resinas compostas comerciais pode ser resumida como a junção da matriz orgânica - formada pelos monômeros acrilados e sistema fotoiniciador cujo desenvolvimento foi o principal objetivo de estudo deste trabalho - e da matriz inorgânica que confere resistência e demais propriedades físicas às restaurações dentárias, sendo formada principalmente por silanos particulados em diferentes tamanhos que podem representar cerca de 70% do peso final da resina composta. Nos últimos anos foi observada um grande avanço deste componente, com algumas empresas chegando a utilizar partículas de dimensão nanométrica na composição de seus produtos, sendo um tema de extremo interesse quando se requer bons preenchimentos na resina, o que tende a aumentar a resistência e diminuir quebras, trincas e fraturas.

Visando o próximo passo para aplicação odontológica dos fotoiniciadores aqui desenvolvidos se torna interessante a inserção de carga inorgânica para investigar a capacidade de conversão da resina em um material passível de uso clínico, ao menos em relação ao tempo de obtenção, rigidez e cor.

Para os ensaios foram preparadas duas resinas que se diferenciaram exatamente pelos iniciadores **QNOH** e **QNMA**, sendo ainda utilizados o monômero UDMA e o coiniador EDB como componentes da matriz orgânica, sendo mantida a porcentagem otimizada de 0,5% de fotoiniciador e 0,7% de coiniador em relação à massa do monômero. A matriz inorgânica incorporada foi a carga de vidro de 1,0 μm 4,6% silano gentilmente cedido pela empresa brasileira FGM Dental Group. A composição foi calculada de modo que a matriz orgânica representasse 35% da massa final da resina formulada, enquanto a matriz inorgânica, 65%. Estes valores foram baseados em uma média alguns trabalhos da literatura. A Tabela 19 apresenta as massas utilizadas para ambas as resinas.

Tabela 19: Composição das resinas contendo carga inorgânica.

Componente	Resina 1 (QNMA)	Resina 2 (QNOH)
UDMA	1,0060 g	1,0138 g
Fotoiniciador	0,0064 g	0,072 g
EDB	0,0092 g	0,0102 g
Silano (carga de vidro)	1,9268 g	1,9260 g

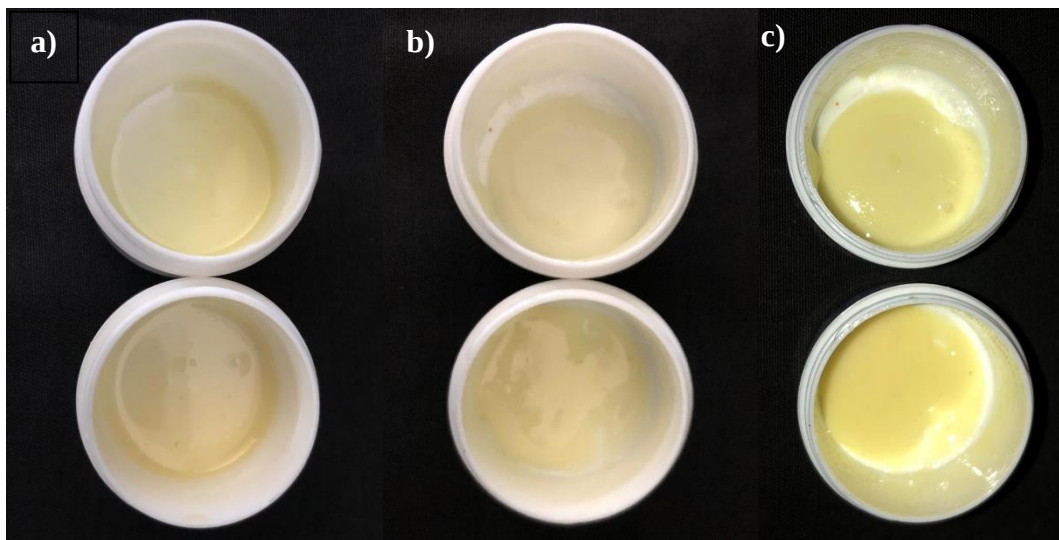
Fonte: O próprio autor.

Ao propor uma suposta aplicação restaurativa aos componentes estudados torna-se interessante avaliar também as diferenças de coloração em cada etapa do processo, visando principalmente aquelas resinas capazes de atuar de maneira eficaz em restaurações dentárias anteriores que requerem efeitos estéticos muito procurados pelos pacientes nos últimos anos. Quando considera-se as restaurações posteriores o quesito cor pode ser um pouco mais flexibilizado, mas de maneira geral é interessante imaginar a produção de materiais próximos às características de resinas compostas universais que se encontram em alta em termos mercadológicos principalmente por fatores como a facilidade e redução do tempo de trabalho clínico dos dentistas e da diminuição da gama de escalas preestabelecidas relacionadas a matiz, croma, opalescência e translucidez que se tornaram inúmeras e, muitas vezes, confusas por se alternarem de acordo com cada fabricante.

Para tanto foi realizado um registro fotográfico simples (utilizando um iPhone 8) da diferença de cor das resinas antes e depois da adição da carga de vidro e com exposição à luz do flash do celular, representada na Figura 57. Antes da adição da carga inorgânica (Figura 57-a) nota-se que as resinas possuem predominantemente o aspecto do UDMA e uma tonalidade levemente amarelada para a resina contendo **QNMA** (figura de cima) e amarelo-alaranjada **QNOH** (figura debaixo), após a adição da carga de vidro (um pó branco extremamente fino) as resinas ficaram mais claras e mais parecidas em relação à cor, sendo o material com **QNOH** levemente mais amarelado em relação à **QNMA** que teve um aspecto mais branco como pode ser observado na Figura 57-b. Para notabilizar melhor a diferença entre ambas foi utilizada uma fotografia com flash (Figura 57-c) pela qual visualiza-se mais facilmente que a resina contendo **QNMA** se mostra mais clara em relação à resina contendo **QNOH** que é mais amarelada.

Para a polimerização das resinas foi utilizado o mesmo método de inserção das resinas no molde de teflon seguida de irradiação com as luzes UV e azul. Acompanhando a rigidez dos polímeros com uma espátula, foi possível notar um intenso endurecimento com apenas 20 segundos de irradiação em ambas as resinas e irradiações. De modo geral este primeiro teste prévio se mostrou interessante pois a resina contendo a carga inorgânica demonstrou rápida resposta de enrijecimento, sendo igual ou superior aos mesmos testes realizados sem a presença da carga, isso pode ser explicado pela fraca interferência dos silanos na polimerização, além de maior refletância deste composto por possuir a cor branca, o que pode auxiliar de certa forma no espalhamento da luz no corpo da resina, aumentando seu aproveitamento e consequentemente melhorando a performance da fotopolimerização.

Figura 57: a) resinas de UDMA + EBD + **QNMA** (em cima) e **QNOH** (embaixo); b) as mesmas resinas da figura anterior com a adição da carga de vidro; c) resinas contendo a carga inorgânica em uma fotografia com uso do flash (alta exposição à luz).



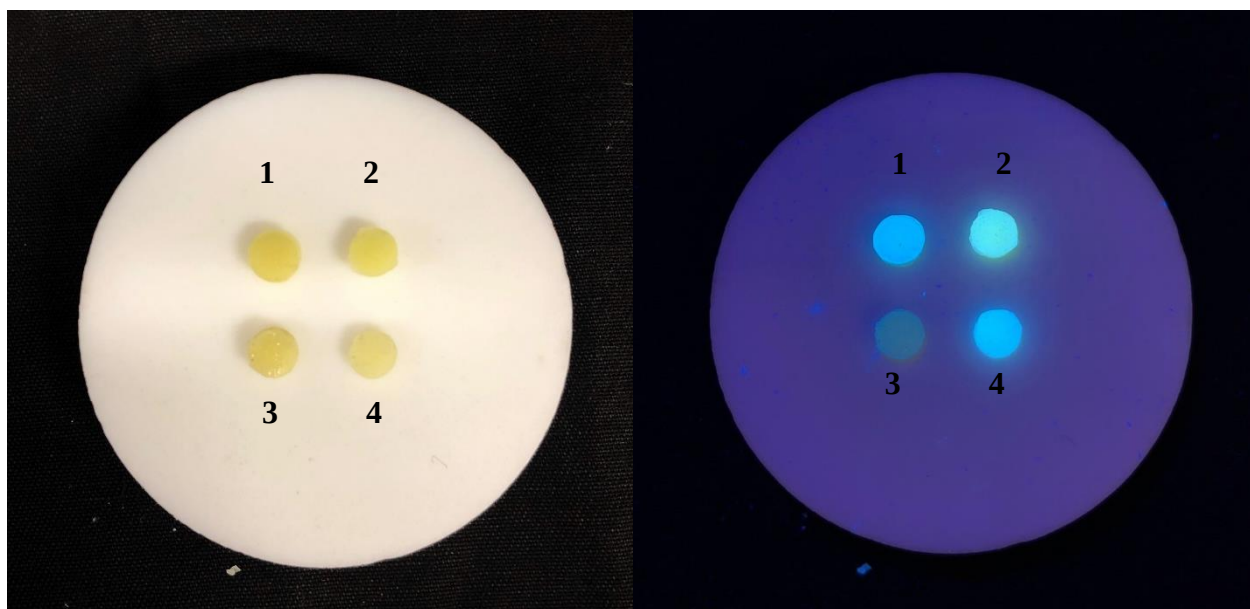
Fonte: O próprio autor.

Quanto à análise de conversão no FTIR observando a diminuição da banda em 1637 cm^{-1} referente à ligação C=C dos monômeros acrilados os resultados não foram condizentes com a rigidez obtida de forma empírica uma vez que os resultados de polimerização ficaram em torno de 30% para todos os casos, sendo que a resistência a quebra se mostrou superior às resinas sem a presença de carga inorgânica. Atribui-se isso a uma limitação operacional da técnica utilizada já que as resinas que se utilizaram da carga inorgânica possuíram em sua composição apenas 35% de monômeros enquanto a grande maioria do material era formado pelos silanos; assim sendo a medida sofre maior interferência já que o cálculo de grau de conversão é feito pela relação entre espectro final e o espectro inicial a ser estudado. Nos casos das resinas sem carga inorgânica mais de 90% do material é composto pelos monômeros acrilados, facilitando a leitura e tornando-a mais confiável. Para resolução deste problema poderia ser utilizada outra metodologia como análise térmica para medição do resíduo não polimerizado ou mesmo testes de microdureza e análise dinâmico mecânica que relacionassem quantitativamente a diferença de dureza observada, porém estes testes foram realizados na reta final do fechamento deste trabalho, não havendo tempo hábil/ disponibilidade de equipamentos para suas execuções, algo que poderá ser realizado em novas investigações.

Com uma simples avaliação visual é muito difícil fazer afirmações acerca do potencial colorimétrico/ óptico das resinas aqui desenvolvidas como pode ser observado na Figura 58-a, porém o fato de não haver grande discrepância entre as cores branca e amarela é mais um indício

da possibilidade de aplicação destes materiais em resinas compostas restaurativas, até porque deve-se levar em conta que até o produto chegar à boca dos pacientes alguns processos industriais são realizados e de acordo com as mudanças feitas nas formulações a cor pode ser melhor ajustada para gerar diferentes cores de resinas ou mesmo até se chegar em uma única cor que seja de uso universal como mencionado anteriormente. Há ainda o fato que já fora explorado no Item 4.5.6 a respeito da fluorescência intrínseca gerado pelos fotoiniciadores quinolínicos em questão, característica remanescente mesmo com a adição da carga inorgânica como pode ser observado na Figura 58-b. Quando se leva em conta as propriedades ópticas das resinas a fluorescência natural sob irradiação de luz UV se mostra interessante por não haver a necessidade da adição de agentes fluoróforos que encarecem a produção das resinas compostas além de diminuir a quantidade de materiais que têm tendência a não se aderirem na rede polimérica e serem lixiviados no meio bucal.

Figura 58: Resinas fluorescentes contendo carga inorgânica, **1- resina contendo QNMA** formada a partir de luz ultravioleta, **2- QNMA** polimerizado sob luz azul, **3- QNOH** formado sob irradiação de luz ultravioleta, **4 – QNOH** formado sob luz azul.



Fonte: O próprio autor.

4.6 ENSAIOS DE POLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO O GLICEROL COMO COINICIADOR

Após confirmar o potencial fotoiniciador dos derivados **QNMA** e **QNOH** utilizando EDB como coiniciador foram realizados novos ensaios de fotopolimerização desta vez trocando o EDB por glicerol (GLI), um material relativamente barato, de fácil acesso, já estudado e aplicado na área de polímeros (ALARCON et al., 2016), sendo mais sustentável em relação às aminas terciárias que possuem desvantagens como suposta atividade cancerígena além de provocar amarelamento de restaurações dentárias.

Os ensaios foram realizados conforme já mencionado neste trabalho, utilizando os fotoiniciadores **QNMA** e **QNOH** na presença de glicerol para polimerização do UDMA sob irradiação de luz dos fotopolimerizadores de luz azul e de luz ultravioleta, lembrando que o tempo de reação se refere ao momento em que o polímero se torna rígido. Os resultados estão dispostos na Tabela 20 a seguir.

Tabela 20: Ensaios de fotopolimerização utilizando o glicerol como coiniciador.

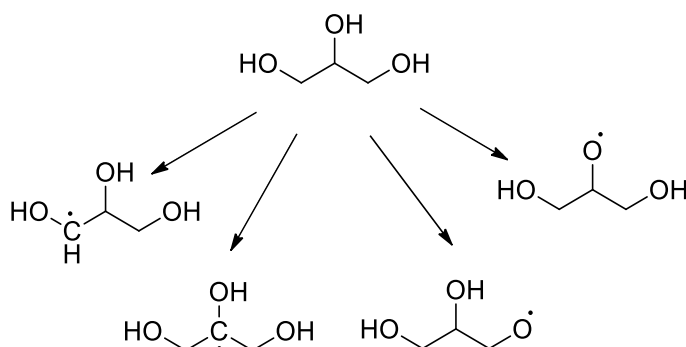
Ensaio	Fotoiniciador (%)		Glicerol (%)	Fotopolimerizador	Tempo (s)	Grau de conversão (%)
63	QNMA	0,3	0,3	Azul	150	25,5
64		0,7	0,5		150	29,8
65		1	0,5		200	40,07
66		0,3	0,3	UV	100	29,9
67		0,7	0,5		60	53,4
68		1	0,5		100	23,06
69	QNOH	0,3	0,3	Azul	240	30,4
70		0,7	0,5		200	2,5
71		1	0,5		60	11,7
72		0,3	0,3	UV	80	14,84
73		0,7	0,5		120	23,78
74		1	0,5		150	27,41

Fonte: O próprio autor.

De forma similar ao comportamento das fotopolimerizações já estudadas com EDB, o glicerol demonstrou os melhores tempos reacionais para os ensaios que utilizaram o derivado **QNMA** sob irradiação de luz ultravioleta e para os ensaios em que se utilizou **QNOH** sob irradiação de luz azul. O aspecto visual dos polímeros ficou idêntico aos obtidos anteriormente, assim como a rigidez apresentada. Essa proximidade dos resultados pode ser atribuída à efetiva interação entre os radicais formados nos derivados quinolínicos e o glicerol, havendo a mesma

abstração de hidrogênio que acontece com a amina terciária, gerando radicais com energia suficiente para iniciar e propagar a polimerização do UDMA. No caso do EDB a abstração realizada pelo fotoiniciador ocorre nos hidrogênios das duas metilas ligadas ao nitrogênio da estrutura, já no glicerol a abstração pode ocorrer em quatro posições diferentes como ilustra o Esquema 20 a seguir.

Esquema 20: Geração de radicais no Glicerol.

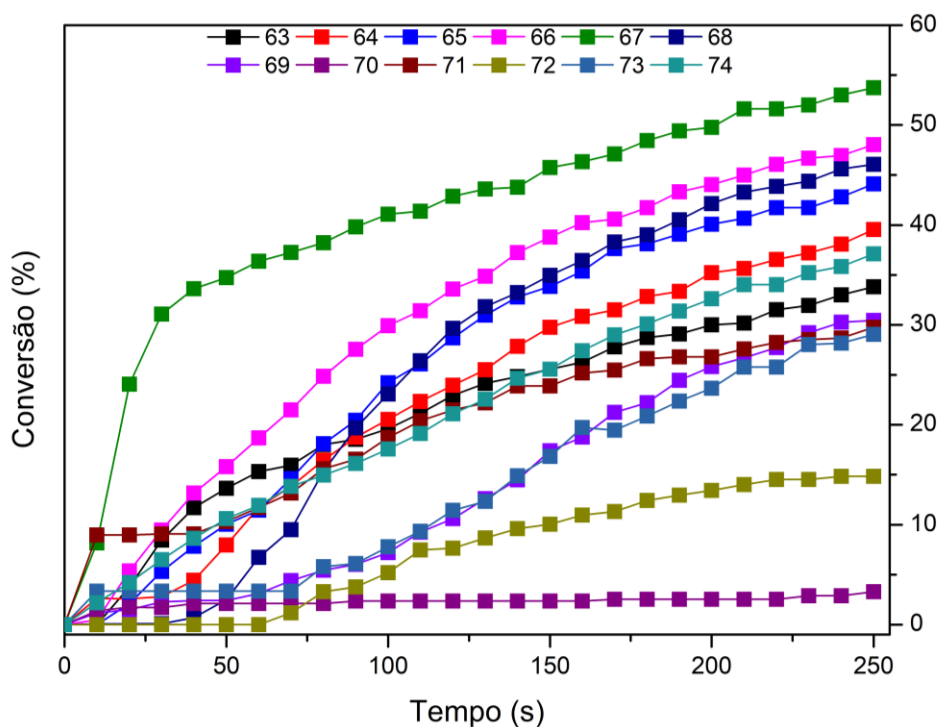


Fonte: O próprio autor, adaptado (HEMINGS, 2012).

Todos os 12 ensaios apresentados na Tabela 19 tiveram seus graus de conversão calculados por meio da espectroscopia de infravermelho (Figura 59) de modo a determinar através de resultados numéricos a melhor condição de fotopolimerização. Nota-se que o melhor resultado é claramente o que se refere ao ensaio 67 que mesmo em baixos tempos reacionais exibe melhor conversão quando comparado aos demais resultados. Comparando os dados de conversão com a Tabela 19 nota-se que o resultado obtido pelo grau conversão para o ensaio 67 é condizente com aquele obtido experimentalmente ao verificar uma com uma espátula a rigidez do polímero de UDMA. De modo geral o comportamento de conversão é bem fiel aos tempos obtidos na tabela, principalmente para os polímeros contendo o **QNMA** como fotoiniciador. Os graus de conversão das amostras contendo **QNOH** se mostram aquém dos observados na tabela, uma explicação plausível para isso é a profundidade de polimerização que pode ser menos efetiva nos polímeros contendo **QNOH**, com a espátula visualiza-se uma polimerização rígida, principalmente na superfície, porém ao longo da espessura da amostra essa polimerização pode não ocorrer de maneira efetiva, logo, a rápida polimerização e consequente rigidez da superfície do polímero dificulta a passagem de luz pelas ligações mais internas do contato entre a amostra e o cristal de ATR, causando uma pequena discrepância nos dados. É de conhecimento que as fotopolimerizações devem ter boas profundidades de polimerização principalmente no âmbito odontológico já que a falta de rigidez nas partes mais

internas das restaurações podem provocar quebras, rupturas e outros problemas clínicos que não são interessantes para os profissionais e para os pacientes (ALVIM, 2015). Outro ponto a ser considerado é a energia de radiação dos fotopolimerizadores já que a luz ultravioleta, por ser mais energética, penetra melhor na extensão do polímero, já a luz azul, sendo menos energética tende a adentrar menos e possivelmente não atingir as partes mais internas da resina.

Figura 59: Resultados de conversão utilizando o glicerol como coiniciador.



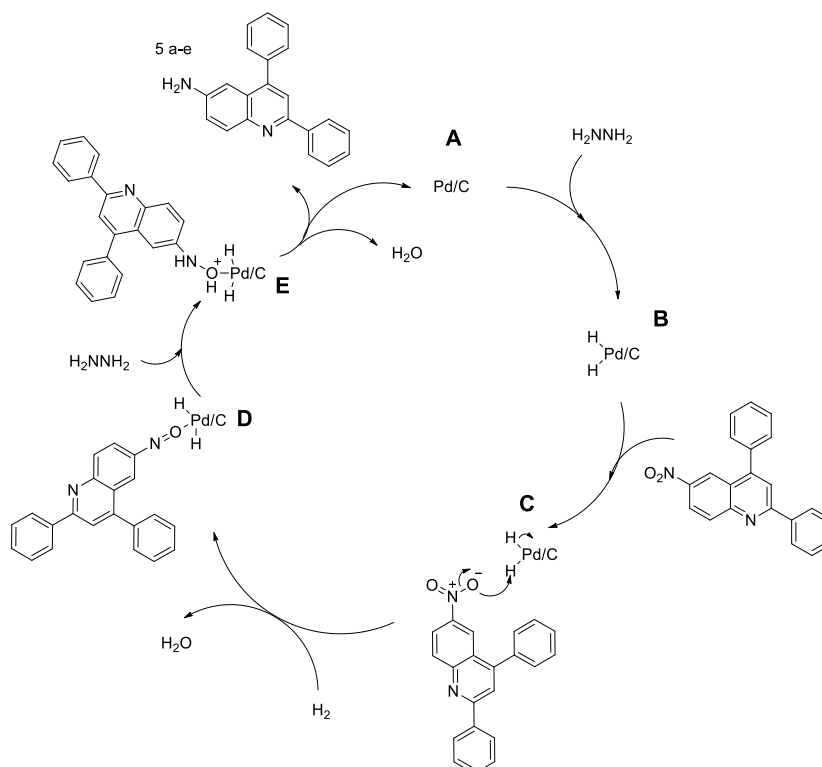
Fonte: O próprio autor.

4.7 - OBTENÇÃO DOS DERIVADOS AMINOQUINOLÍNICOS

Após confirmar a eficiência de alguns fotoiniciadores quinolínicos utilizando coiniciadores diferentes, deu-se prosseguimento à produção de novos compostos com potencial capacidade fotoiniciadora. Para isso, foram realizados procedimentos de redução do grupo nitro (NO_2) para o grupo amino (NH_2), variando o método de acordo com o grupo funcional presente nas quinolinas, como descrito na seção *Materiais e Métodos*. Na grande maioria dos casos foi utilizada a redução promovida pela hidrazina na superfície do paládio suportado em carbono (Pd/C), visto que o procedimento utilizando Zn/NbCl_5 necessita de separação por coluna cromatográfica para purificação. O mecanismo proposto para a hidrogenação de nitrocompostos está ilustrado no Esquema 21 onde é possível observar que na primeira etapa o

catalisador (**A**) retira átomos de hidrogênio da hidrazina, gerando o intermediário hydrogenado (**B**) que em seguida é atacado pelo grupo nitro da quinolina, formando um intermediário nitrosobenzênio (**C**) que é submetido à transferência de hidrogênios do catalisador para a ligação dupla N=O, assim obtendo o intermediário Ar-NH-OH (**E**) que segue para mais uma adição de hidrogênios gerando, por fim, os produtos aminados.

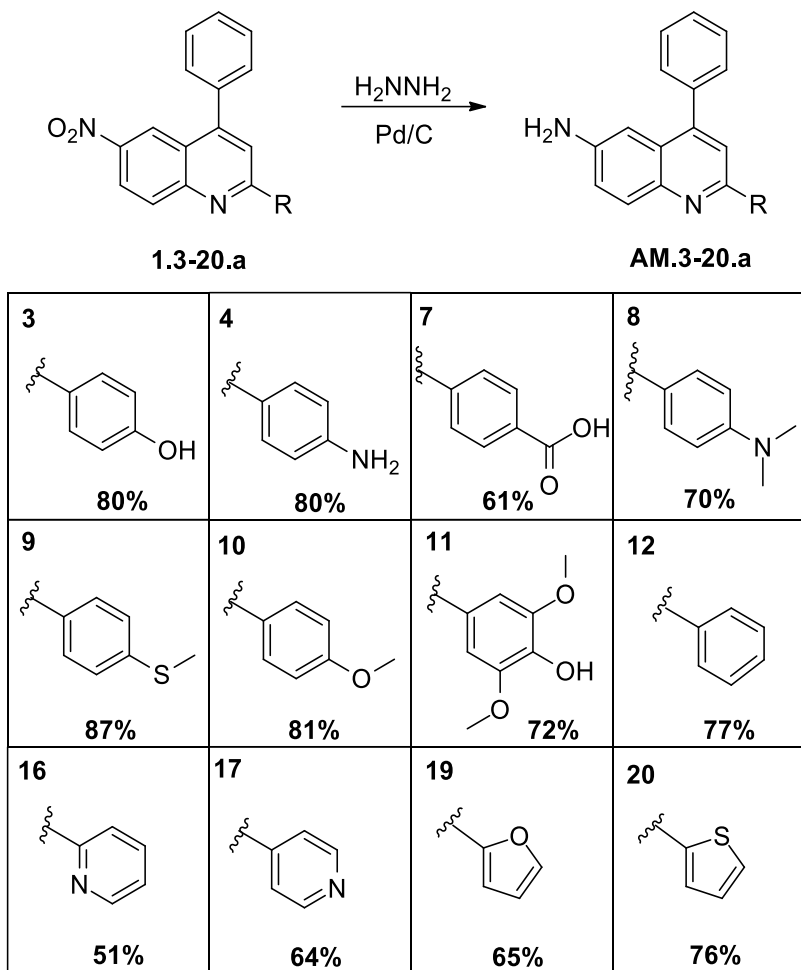
Esquema 21: Mecanismo da redução do grupo NO₂ dos derivados nitroquinolínicos.



Fonte: O próprio autor, adaptado (SANTOS 2019).

Os derivados obtidos pela redução com hidrazina e Pd/C obtiveram bons rendimentos reacionais como pode ser observado no Esquema 22. Salienta-se que os reagentes precursores foram as nitroquinolinas **1.1-21.a** que com a mudança do grupo nitro para amino passam a ser **AM.1-21.a**. Além disso, não foi realizada a mudança estrutural de todos os 21 derivados nitroquinolínicos, muito por conta da falta de tempo hábil para utilização de todos os compostos em ensaios de fotopolimerização que levam bastante tempo, consumindo muitos materiais, além de não haver acesso direto a todos os equipamentos para realização dos experimentos. Logo, pelo método utilizando a hidrazina foram preparados os 12 compostos, que foram caracterizados por análise de RMN de ¹H e ¹³C presentes no Esquema 20 (cujos espectros estão no Item Anexos) presentes no Esquema 22.

Esquema 22: Redução das nitroquinolinas para aminoquinolinas.



Fonte: O próprio autor.

4.8 - ABSORÇÃO NO UV-VIS E ENSAIOS DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO AS AMINOQUINOLINAS

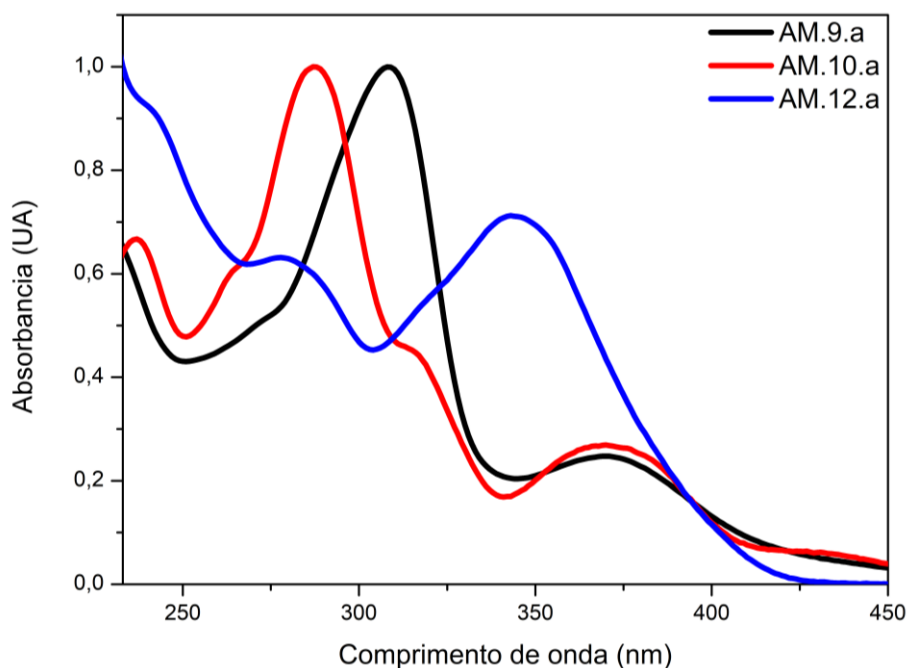
Dos 12 compostos sintetizados, foram selecionados **AM.9.a**, **AM.10.a** e **AM.12.a**, primeiramente pelos altos rendimentos reacionais, ainda mais levando em conta que são necessárias duas etapas para a produção destes compostos o que acaba diminuindo o rendimento global da reação. Além disso, as absorções no UV-Vis destes compostos se mostraram acima dos valores obtidos em relação aos compostos estudados anteriormente, que neste caso foram realizadas na concentração de 1×10^{-5} M em diclorometano. Estes valores são apresentados na Tabela 21 e os espectros estão dispostos na Figura 60.

Tabela 21: Absorção máxima dos derivados aminoquinolínicos à 1×10^{-5} em CH_2Cl_2 .

Composto	λ_{abs} (nm)
AM.9.a	370
AM.10.a	370
AM.12.a	343

Fonte: O próprio autor.

Figura 60: Espectros de absorção no UV-Vis das aminoquinolinas estudadas.



Fonte: O próprio autor.

Tendo conhecimento dos comprimentos máximos de absorção no UV-Vis dos derivados estudados foram realizados novos ensaios de fotopolimerizações. Optou-se por utilizar o monômero UDMA, o coiniçador EDB e somente o fotopolimerizador UV, uma vez que testes prévios demonstraram ineficiência do fotopolimerizador azul na produção de polímeros rígidos, fato atribuído ao menor comprimento de onda e conseqüente menor energia emitida que pode não excitar os derivados quinolínicos para estados excitados reativos que abstraíam o hidrogênio do coiniçador, prejudicando ou diminuindo a propagação da polimerização do monômero. Neste ponto, os fotoiniciadores aminados já apresentam uma desvantagem em relação aos estudados anteriormente, que mesmo em tempos mais longos foram capazes de produzir polímeros resistentes. Os resultados dos novos ensaios são apresentados na Tabela 22 a seguir.

Tabela 22: Resultados das fotopolimerizações utilizando derivados quinolínicos aminados.

Ensaio	Fotoiniciador (%)		Coiniciador - EDB (%)	Tempo (s)	Grau de conversão (%)
75	AM.12.a	0,1	0	80	23,4
76			0,5	60	27,6
77		0,3	0	180	22,2
78			0,5	160	19,3
79		0,5	0	200	18,7
80			0,5	200	18,1
81		0,7	0	240	16,1
82			0,5	220	17,6
83		1,0	0	300	11,2
84			0,5	260	12,7
85	AM.9.a	0,1	0	150	14,3
86			0,5	150	15,1
87		0,3	0	100	19,3
88			0,5	60	26,4
89		0,5	0	120	21,4
90			0,5	100	18,5
91		0,7	0	110	19,8
92			0,5	60	25,8
93		1,0	0	80	21,6
94			0,5	80	19,3
95	AM.10.a	0,1	0	140	17,6
96			0,5	140	18,5
97		0,3	0	180	16,7
98			0,5	80	17,6
99		0,5	0	100	20,5
100			0,5	80	18,4
101		0,7	0	120	21,6
102			0,5	90	19,2
103		1,0	0	120	19,9
104			0,5	120	17,5

Fonte: O próprio autor.

Mesmo com o fotopolimerizador UV os ensaios realizados apresentaram polímeros relativamente frágeis em termos de rigidez além de tempos elevados para formação de materiais poliméricos que em sua maioria eram quebradiços. Destacam-se os ensaios 76, 88 e 92 e que, de forma geral os testes realizados na ausência de iniciador resultaram em tempos menores ou iguais quando comparados aos testes realizados na presença de iniciador. Posto isso, é

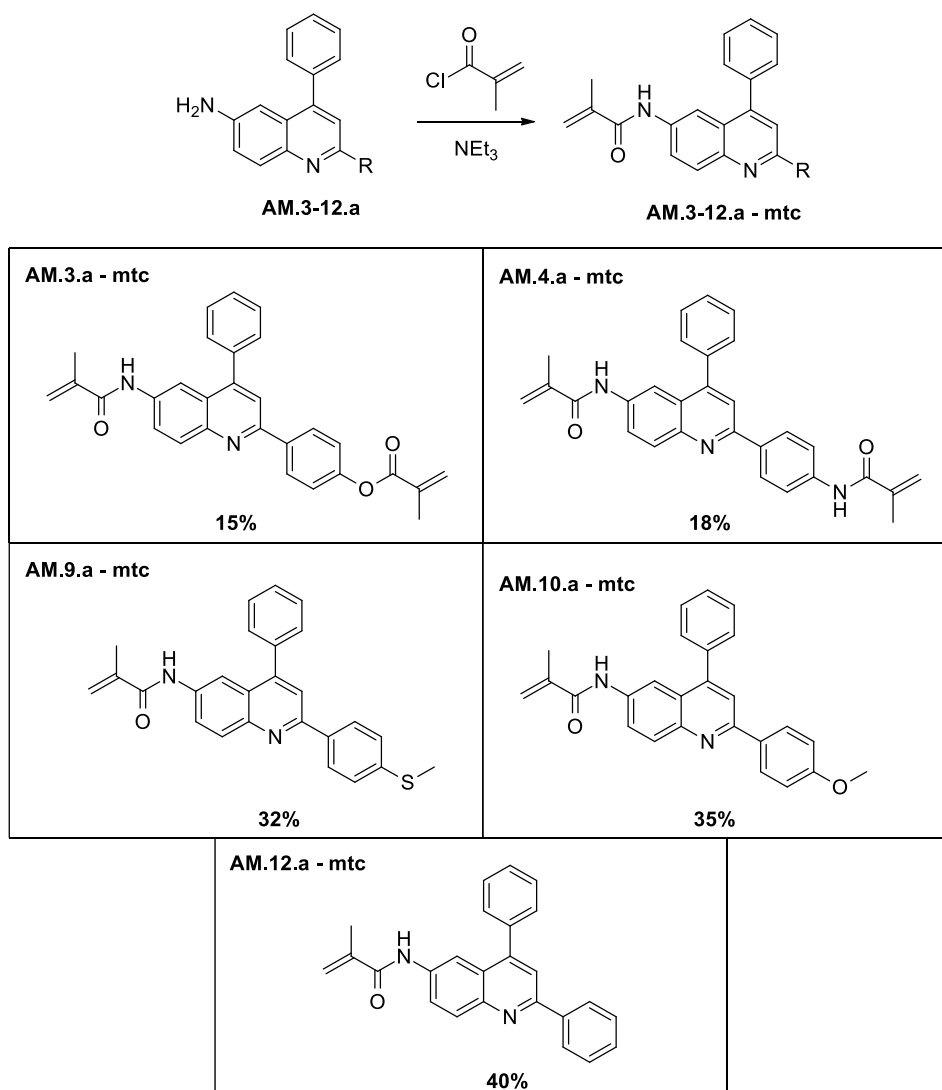
possível inferir que os derivados quinolínicos aminados possuem certo potencial de atuação como fotoiniciadores do Tipo I e Tipo II, sendo necessários novos e mais aprofundados estudos para uma confirmação, porém só foi possível observar que para aplicação desejada por este trabalho estes compostos não se mostraram versáteis quanto ao uso de diferentes fotoiniciadores além do aspecto dos materiais obtidos ser de difícil ajuste para atuação na matriz orgânica de resinas compostas, podendo ser interessantes para outras aplicações como impressões 3D, por exemplo.

4.9 - REAÇÕES DE METACRILAÇÃO DAS AMINOQUINOLINAS

A síntese de compostos metacrilados foi realizada a partir do procedimento já mencionado na seção *Materiais e métodos*, lembrando que a reação consiste na adição do grupo metacrilato (**mtc**) à estrutura quinolínica oxidando o grupo hidroxila (-OH) e/ou amino (-NH₂) quando presentes na estrutura. As modificações estruturais foram realizadas para os compostos **AM.3.a**, **AM.4.a**, **AM.9.a**, **AM.10.a**, **AM.11.a** e estão apresentadas no Esquema 23. A intenção de produzir as derivações estruturais metacriladas dos compostos partiu do princípio de efetividade da ação fotoiniciadora desses compostos dos estudos anteriores já mencionados, bem como o indício de possível melhor reticulação deste grupo funcional na estrutura polimérica final.

Há dois principais pontos a serem destacados sobre estas reações. O primeiro deles (e mais importante) é o baixo rendimento reacional quando comparados aos rendimentos de metacrilção do grupo -OH. O segundo está relacionado a cor dos compostos obtidos que possuem uma tonalidade muito mais vermelha-alaranjada do que o amarelo encontrado nos compostos esterificado descritos anteriormente como **QNMA** e **QNOH**. Em relação ao rendimento foi observada a formação de diversos compostos laterais que não eram de interesse deste trabalho, sendo necessária a separação dos compostos em colunas cromatográficas de difícil separação. Constata-se que estes compostos ainda precisam de otimizações reacionais utilizando, por exemplo, uma rota assistida por microondas como descrito por Dollendorf (DOLLENDORF et al., 2013) para obtenção de melhores rendimentos com purificações menos complexas uma vez que os testes necessários requerem uma quantidade relativamente grande em massa dos fotoiniciadores para alcançar resultados confiáveis e interessantes.

Esquema 23: Metacrilção dos derivados aminoquinolínicos.



Fonte: O próprio autor.

4.10 - ENSAIOS DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO OS DERIVADOS AMINOQUINOLÍNICOS METACRILADOS

Os derivados aminoquinolínicos não produziram polímeros rígidos como os nitroquinolínicos, sendo interessante investigar o comportamento dos metacrilados em termos de comparação. Novos ensaios de fotopolimerização sob irradiação de luz UV foram realizados com os compostos **AM.9.a – mtc**, **AM.10.a – mtc** e **AM.12.a – mtc**, que foram obtidos com os melhores rendimentos reacionais. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 23 a seguir.

Tabela 23: Ensaios de fotopolimerização com derivados metacrilados

<i>Ensaio</i>	<i>Fotoiniciador (%)</i>		<i>Coiniciador - EDB (%)</i>	<i>Tempo (s)</i>	<i>Grau de conversão (%)</i>
105	AM.12.a - mtc	0,1	0	180	25,8
106			0,5	120	23,7
107		0,3	0	120	26,2
108			0,5	100	19,3
109		0,5	0	120	22,1
110			0,5	100	18,6
111		0,7	0	140	23,5
112			0,5	100	26,7
113		1,0	0	180	24,8
114			0,5	140	19,2
115	AM.9.a - mtc	0,1	0	120	26,5
116			0,5	80	22,6
117		0,3	0	100	21,5
118			0,5	60	34,2
119		0,5	0	80	19,1
120			0,5	60	25,0
121		0,7	0	80	15,7
122			0,5	60	16,9
123		1,0	0	90	17,6
124			0,5	60	25,0
125	AM.10.a - mtc	0,1	0	150	23,4
126			0,5	100	22,5
127		0,3	0	120	21,7
128			0,5	100	12,6
129		0,5	0	120	25,0
130			0,5	80	23,3
131		0,7	0	90	24,6
132			0,5	80	21,2
133		1,0	0	120	23,7
134			0,5	100	22,6

Fonte: O próprio autor

A partir dos resultados é possível notar relativa melhora nos tempos de polimerização assim como da rigidez do material final, tornando mais interessante o uso dos derivados metacrilatos em detrimento dos derivados aminados, principalmente em relação ao composto **AM.9.a – mtc**, explicado pela presença do átomo de enxofre na estrutura caracterizando um

caráter doador mais efetivo ao anel quinolínico favorecendo a transição para estados eletrônicos capazes de interagir com o coiniador e assim propagar a polimerização. Além disso o derivado que produziu os polímeros com menor rigidez foi o **AM.12.a – mtc**, a hipótese que se tem é que a ausência de substituintes na posição 2 do anel quinolínico dificulta a formação de estados excitados que reajam com o coiniador, retardando a fotopolimerização.

Os ensaios que aplicaram os 6 derivados anteriores (**AM.9.a**, **AM.10.a**, **AM.12.a**, **AM.9.a - mtc**, **AM.10.a – mtc** e **AM.12.a – mtc**) como fotoiniciadores demonstraram uma peculiaridade até então não muito anunciada nos derivados nitroquinolínicos: a capacidade fotoiniciadora do Tipo I, ou seja, sem a obrigatoriedade do uso de um coiniador. Essa capacidade é relevante devido a economia no uso de reagentes, sendo ainda importante citar que durante a mistura dos compostos que constituem a resina a ser polimerizada pode haver dificuldades na solubilização do coiniador, quando utilizados em porcentagens maiores. É importante citar que fotopolimerizações sem o uso de coiniadores podem facilitar a execução do procedimento, além disso algumas aplicações, como impressões 3D, se mostram mais eficientes quando realizadas com fotoiniciadores do Tipo I. Apesar desta capacidade, os melhores tempos reacionais ocorreram com o uso EDB.

4.11 - NOVAS SÍNTESES

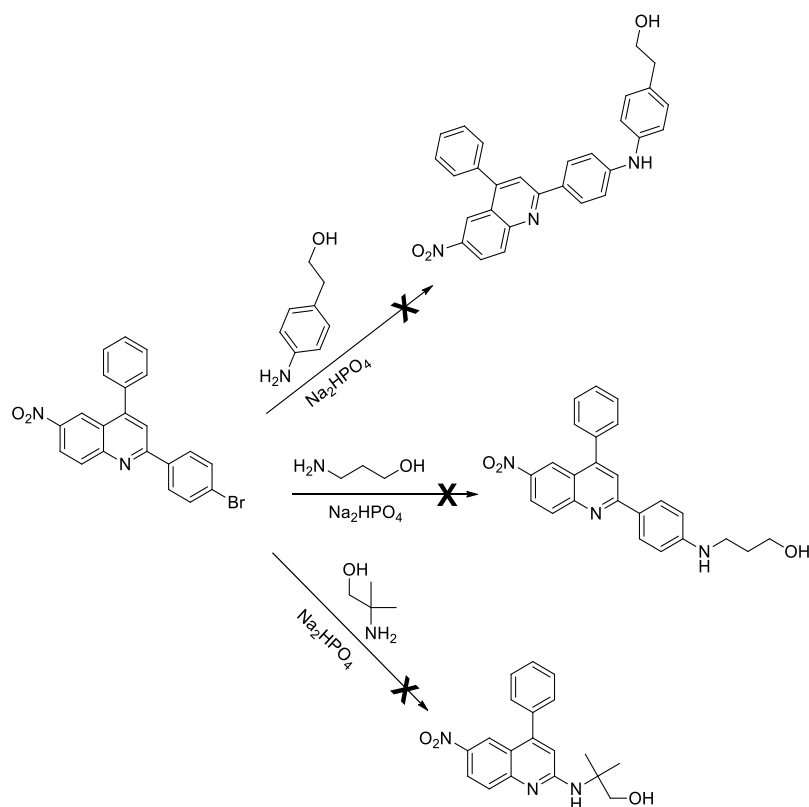
Na busca por novos derivados quinolínicos com potencial fotoiniciador, foram pensadas estruturas que poderiam auxiliar no entendimento da eficiência de polimerização relacionada à fotoiniciação.

4.11.1 - Ensaios para inserção dos espaçadores nos derivados quinolínicos

Como mencionado na seção *Materiais e Métodos*, foi de interesse a tentativa de obter derivados quinolínicos contendo espaçadores que fossem capazes de deslocar batocromicamente a absorção dos compostos no UV-Vis, visando do aumento da eficiência de fotopolimerização dos monômeros comerciais sob irradiação da luz azul (mais utilizada do ponto de vista odontológico) que emite entre 430-490 nm, sendo que as quinolinas até então sintetizadas absorvem, em média, entre 350 e 370 nm. Para esta modificação a ideia foi partir de um derivado quinolínico contendo um halogênio na extremidade referente ao aldeído, dessa forma seria aproveitado o grupo nitro da outra extremidade, cujos derivados demonstraram

melhores resultados nas fotopolimerizações. O Esquema 24 apresenta as sínteses que foram testadas. Teoricamente, a inserção do grupo seria por uma substituição do halogênio (no caso o bromo) pela entrada do grupo amino do espaçador ao substrato quinolínico, com isso o grupo hidroxila ficaria disponível para posterior metacrilatação, assim como seria possível reduzir o grupo nitro para amino, seguida de metacrilatação tanto da amina quando da hidroxila. Porém, experimentalmente não foi possível obter os produtos em quantidades suficientes para ensaios de polimerização devido aos baixos rendimentos e difícil purificação, principalmente pela formação de diversos intermediários observados por CCD. Algumas variações de temperatura e solventes foram realizadas, não sendo detalhadas neste momento por não se tratar do foco do trabalho.

Esquema 24: Testes sintéticos realizados para obtenção de derivados quinolínicos contendo grupos espaçadores.



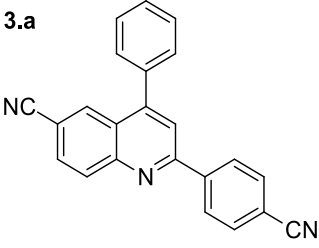
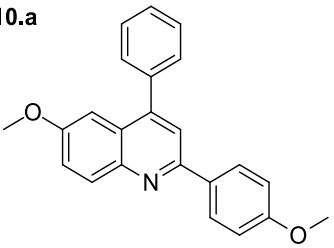
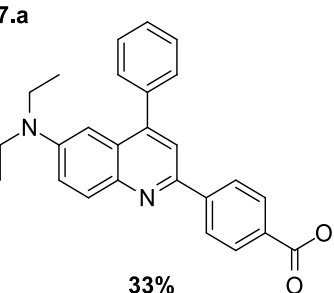
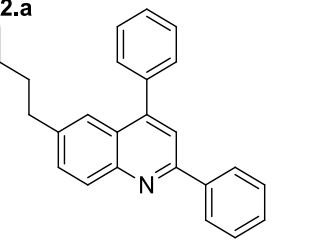
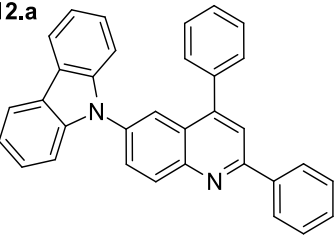
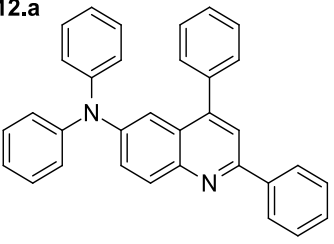
Fonte: O próprio autor.

4.11.1 - Obtenção de derivados quinolínicos com variações na anilina

Alterações estruturais variando na anilina foram realizadas, visto que até então todos os compostos sintetizados utilizaram como precursor a 4-nitroanilina que sofreu desdobramentos

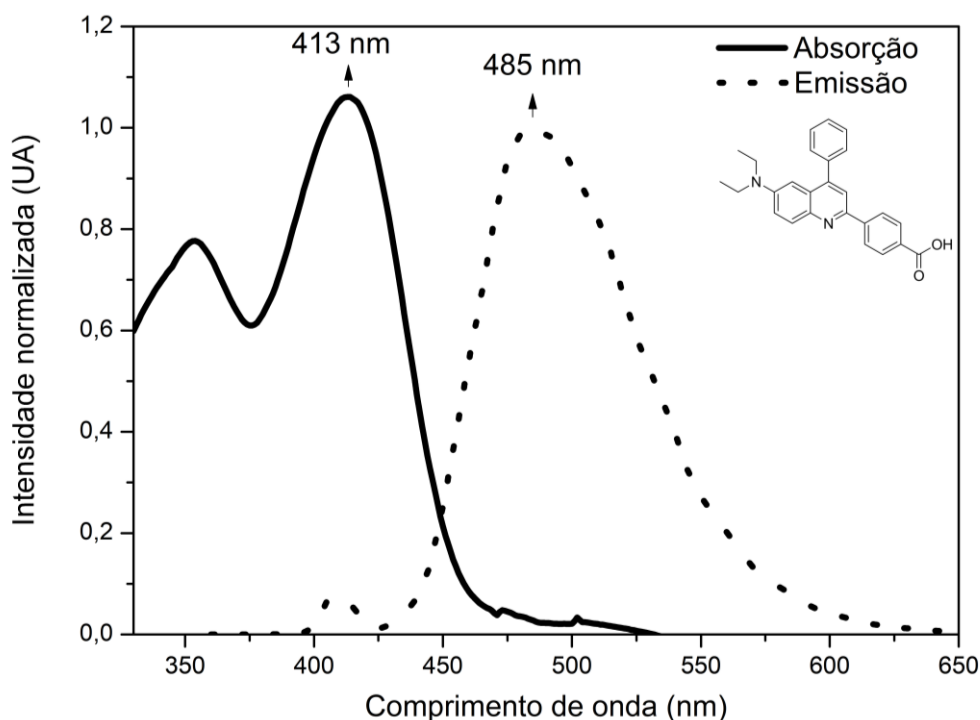
como redução e posterior metacrililação para gerar variações. As estruturas dos novos compostos são apresentadas no Esquema 25 sendo que a rota sintética utilizada foi à mesma para os derivados nitroquinolínicos **1.1-21.a** - utilizando NbCl_5 como catalisador, exceto na obtenção do composto **5.7.a**, onde foi utilizado o procedimento de catálise com HCl . Nenhum destes compostos foi testado para fotopolimerizações e ainda estão em fase de caracterizações ópticas e espectroscópicas.

Esquema 25: Variações estruturais na anilina da RMC.

2.13.a  41%	3.10.a  28%	5.7.a  33%
6.12.a  40%	7.12.a  30%	8.12.a  25%

Fonte: O próprio autor.

Chama-se a atenção para o composto **5.7.a** que possui absorção de 413 nm como pode ser observado no espectro de UV-Vis da Figura 61, algo inédito ao longo deste trabalho, estando bem próximo da emissão da luz azul, elucidando o potencial para ensaios deste composto como fotoiniciador das reações de fotopolimerizações almejadas. Além disso, o composto exibe fluorescência em 485 nm, ainda dentro do *range* do fotopolimerizador azul algo que pode contribuir para interação dos estados eletrônicos excitados do fotoiniciador com o co-iniciador de modo a beneficiar a geração de radicais. Um aspecto negativo pode ser a coloração alaranjada intensa do composto que para aplicações odontológicas pode ser de difícil controle de coloração.

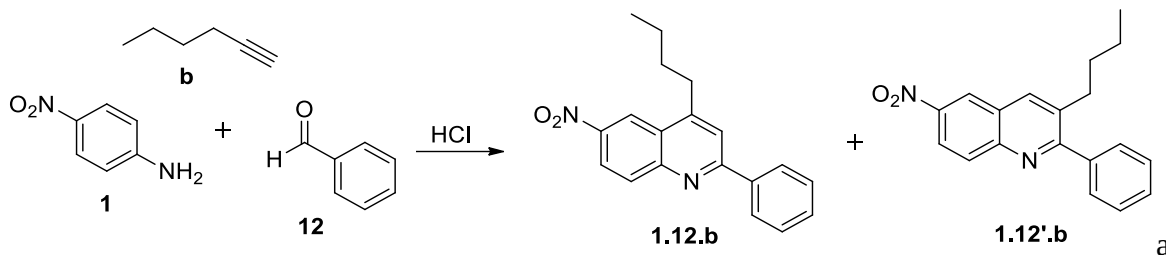
Figura 61: Espectros de absorção e emissão para o composto **5.7.a** em THF.

Fonte: O próprio autor.

4.11.2 - Obtenção de derivados quinolínicos com variações no fenilacetileno

Outra variação sintética realizada foi a variação do alcino na reação multicomponente para obtenção das quinolinas, como pode ser observado no Esquema 26. A mudança do grupo fenil para o butil ligado na posição 4 do anel quinolínico pode interferir na densidade eletrônica de doação do substituinte e consequentemente alterar os valores de absorção do composto. Um empecilho encontrado para utilização do hex-1-ino - único regente disponível para variação desta reação - foi a possível mistura de isômeros gerada durante a reação de Diels-Alder, podendo ter ocorrido a formação dos compostos **1.12.b** e **1.12.b'**, por não ser o foco do trabalho, este composto não foi melhor caracterizado, nem testado em ensaios de polimerização, por necessitar maior demanda de tempo para sua obtenção, separação e compreensão. Apesar disso, fica a ideia de diferenciação do alcino que pode alterar significativamente o comportamento de absorção de luz dos derivados quinolínicos de acordo com a mudança do grupo funcional do alcino, assim como observado para os derivados de aldeídos e de anilinas.

Esquema 26: Síntese com variação do alcino na RMC



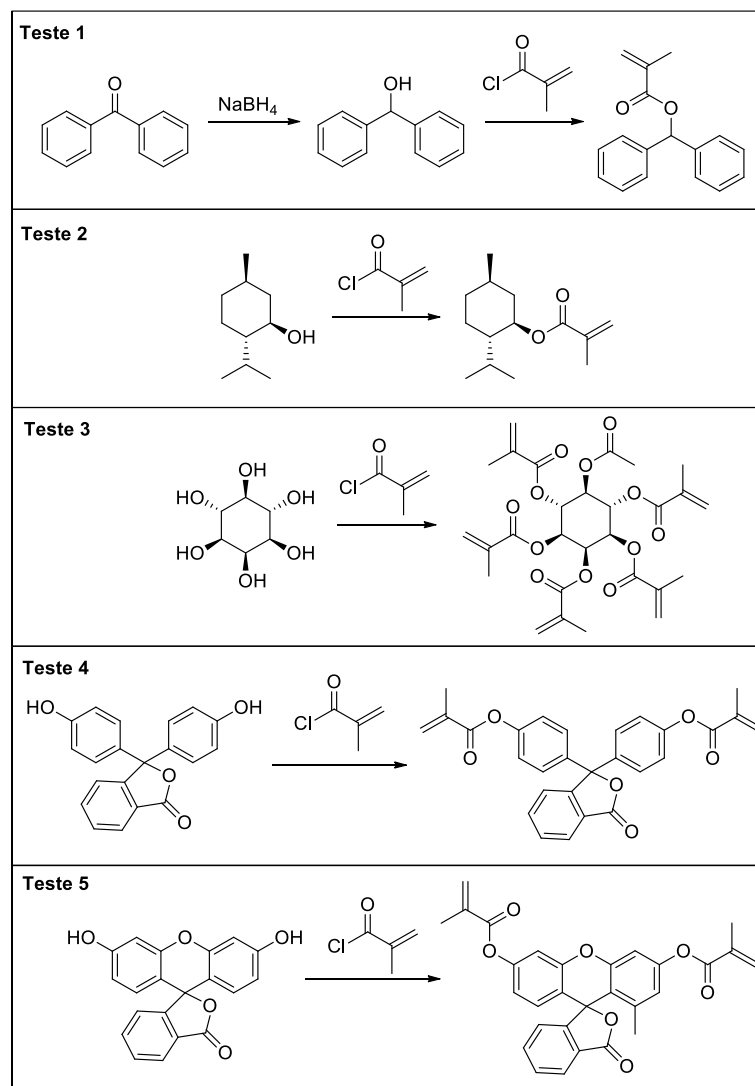
Fonte: O próprio autor

4.11.3 - Metacrilção de compostos comerciais com potencial ação fotoiniciadora

Buscando aproveitar a etapa de metacrilção de hidroxilas que foi bem-sucedida para os derivados quinolínicos, foram selecionados alguns compostos adquiridos comercialmente que continham o grupamento -OH de modo que fossem metacrilados pelo método desenvolvido neste trabalho. A escolha se deu baseada na existência de trabalhos publicados que utilizam estes compostos como componentes de sistemas fotoiniciadores ou presentes em estudos odontológicos. A benzofenona por exemplo, é um fotoiniciador utilizado em processos de polimerização para a produção de tintas e adesivos, já o mentol é um produto natural, muito utilizado em enxaguantes bucais, enquanto o inositol já foi estudado como coiniciador de alguns sistemas de fotopolimerização do Tipo II. A fenolftaleína e a fluoresceína também já tiveram seus desempenhos fotoiniciadores estudados para alguns sistemas de polimerização. Com isso, a metacrilção desses compostos pode revelar potenciais acessíveis para produção e no caso dos derivados de ftaleínas a síntese de polímeros de diferentes colorações (DOLLENDORF et al., 2013).

Para o Teste 1, que assim como os demais está ilustrado no Esquema 27, a benzofenona passou primeiramente por uma reação de redução com boroidreto de sódio e posteriormente foi submetida à metacrilção com o cloreto de metacriloíla. Para os demais testes a metacrilção foi feita de forma direta nos compostos comerciais, sendo que para o Teste 3, com o inositol, a estequiometria da reação precisou ser de 6:1 por conta da existência de 6 hidroxilas na estrutura.

Esquema 27: Testes de metacrililação de diferentes compostos



Fonte: O próprio autor

Os compostos ainda não foram testados quantitativamente, mas alguns resultados preliminares indicam que a o mentol metacrilado é capaz de gerar polímeros de UDMA resistentes quando irradiados pelo fotopolimerizador UV, na presença de EDB e GLI. Já a reação entre fenolftaleína e cloreto de metacrilato não gerou um produto sólido em pó como todos os derivados quinolínicos, mas sim uma espécie de resina que se tornou rígida no papel de filtração no funil de Buchner, indicando que a ftaleína metacrilada pode se autopolimerizar, algo que pode ser melhor investigado em trabalhos futuros

5 CONCLUSÃO

A partir das análises realizadas e dos dados obtidos foi possível confirmar a ação fotoinicadora de derivados quinolínicos contendo diferentes variações estruturais para a polimerização dos três principais monômeros comerciais utilizados na formulação de resinas compostas odontológicas, com destaque para o UDMA. De modo geral, os compostos nitroquinolínicos **QNMA** e **QNOH** se mostraram eficientes para a produção de polímeros sólidos, rígidos e com boas propriedades ópticas após 60 s de irradiação com luz UV ou azul, em baixa concentração (0,5% em peso). O composto **QNOH** apresentou melhor resultado de conversão em misturas irradiadas com luz azul (65,9%), enquanto seu derivado metacrilado **QNMA** resultou em melhores conversões sob irradiação de luz ultravioleta (66,3%). Em ambos os casos, o grau de conversão foi semelhante ao fotoiniciador comercial **CQ**. Resultados computacionais destacam a possibilidade de geração de radicais livres via reação dos fotoiniciadores quinolínicos. A análise da reatividade local combinada com o processo de fotólise indicaram alta reatividade sobre grupos $-\text{NO}_2$, compatível com a formação de quinolinas hidroxiladas por irradiação. A análise das propriedades ópticas das quinolinas e seus intermediários reforça os mecanismos propostos para a formação de radicais e fotopolimerização da resina. Análises de TG/DTG-DTA revelaram boas propriedades físicas exibidas pelos polímeros finais, sendo resistentes a temperaturas corporais com valores comparáveis aos da literatura que utilizaram a canforquinona como fotoiniciador. Testes de sorção e solubilidade em água à 37°C não indicaram perda de massa significativa após o processo de dessorção do solvente, apontando que **PUQNMA** apresenta sorção de água ligeiramente maior em comparação com **PUQNOH**. A análise de MEV apontou para uma morfologia sólida dos materiais fotopolimerizados. Além disso, os polímeros apresentaram boa performance de polimerização até mesmo com a adição de carga inorgânica, simulando o preenchimento dos compósitos odontológico, apresentando aspecto colorimétrico levemente amarelado, se mostrando fluorescentes quando irradiados por luz ultravioleta, condições que se assemelham com as restaurações dentárias realizadas atualmente.

Por serem mais eficientes, considera-se que estes fotoiniciadores se comportam melhor como do Tipo II, ou seja, na presença de co-iniciadores por apresentarem tempos melhores e polímeros mais resistentes. Foram estudadas fotopolimerizações utilizando dois co-iniciadores, ambos se comportando positivamente nos estudos realizados, com destaque para EDB por sua versatilidade e menores tempos, sendo que o composto GLI demonstrou grande potencial, sendo uma alternativa mais ecologicamente amigável e potencialmente menos tóxica às aminas

Conclusão

terciárias que geralmente são empregadas nas formulações. Também foi comprovado que derivados quinolínicos aminados possuem capacidade fotoiniciadora do Tipo I, sem a presença de coiniciadores. Outras estruturas quinolínicas podem ser avaliadas na eficiência de fotopolimerização de monômeros dimetacrilados, sendo interessante também explorar compostos suscetíveis à reação com cloreto de metacriloíla, podendo gerar melhores polimerizações, havendo maior reticulação do fotoiniciador à rede polimérica.

Torna-se interessante maiores avanços para aplicação de derivados quinolínicos na formulação de resinas restauradoras, avaliando, de modo biológico sua citotoxicidade e eficiência mecânica quando inseridos no contexto odontológico em questão. Os polímeros gerados apresentaram propriedades interessantes, como altos graus de conversão, cor ligeiramente amarelada, fluorescência intrínseca e versatilidade de polimerização sob luz visível e ultravioleta, permitindo que esses fotoiniciadores também sejam aplicados em resinas para impressão 3D.



CAPÍTULO II

Síntese de derivados de quinolínicos como unidades monoméricas para
ancoragem em derivados de fulereno

Doutorado Sanduíche (6 meses)

1 INTRODUÇÃO

1.1. – PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS GERAIS DO FULERENO E SEUS DERIVADOS

Os derivados de fulereno têm demonstrado bons desempenhos em várias áreas da ciência, tecnologia e medicina com aplicações e estudos distintos em oncologia (CONYERS, 2009), tratamentos antivirais (MARTINEZ et al., 2016), terapia fotodinâmica (HAMBLIN, 2018), teranóstico do câncer (BAKRY et al., 2007), antibacterianos (HUANG et al., 2010), *drug delivery* (MONTELLANO et al., 2011), proteção da pele (BISAGLIA et al., 2000), para citar apenas alguns exemplos. A razão para essa ampla versatilidade pode ser atribuída a alta afinidade eletrônica dos fulerenos que potencializou estes compostos para aquele que pode ser o principal campo de estudos em relação a estes compostos, os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs) que têm atraído considerável interesse como uma fonte de energia alternativa promissora (CAUSA' et al., 2016), especialmente considerando a capacidade dessa tecnologia em produzir dispositivos leves, flexíveis e semitransparentes usando revestimentos processáveis em solução e processamento de impressão para produção em larga escala (BHAKTA; BARTHUNIA, 2020; MINAEV; BARYSHNIKOV; AGREN, 2014).

De certa forma o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos orgânicos está diretamente ligado ao histórico de descoberta e obtenção do fulereno, que aqui será por muitas vezes tratado como C_{60} . Esta substância foi descoberta experimentalmente em 1985, sendo obtido pela irradiação de laser pulsado de alta frequência a uma placa de grafite, cujos fragmentos foram analisados por espectrometria de massas, indicando a formação de moléculas com alto peso molecular em relação ao material de partida (grafite), sendo então relatada a produção principalmente de C_{60} e C_{70} (KROTO et al., 1985). O nome fulereno foi sugerido pelos pesquisadores em homenagem ao arquiteto estadunidense Richard Buckminster Fuller que idealizou domos geodésicos formados a partir de faces hexagonais combinadas com pentágonos, possuindo geometria resistente e simétrica, características compartilhadas pelos compostos descobertos por Kroto (SANTOS et al., 2010).

Alguns problemas relacionados à química dos fulerenos estão relacionados a sua baixa solubilidade em solventes comuns, principalmente os polares, sendo que os solventes mais indicados para aplicações e rotas reacionais destes compostos são tolueno, clorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno, dissulfeto de carbono e 1-cloronaftaleno (RUOFF et al., 1993). Essa

difficuldade de solubilização reflete diretamente na aplicação prática destes derivados, algo que vem sendo superado recentemente por meio de modificações químicas em suas superfícies através da formação de ligações covalentes aproveitando a capacidade eletronegativa do fulereno. Além disso, chama-se atenção para o espectro de absorção do C₆₀ caracterizado por absorções entre 190 e 410 nm, que também conta com transições que ocorrem na parte visível no espectro (410 e 620 nm) e são responsáveis pela cor púrpura deste composto quando em solução (HIRSCH; BRETTREICH, 2006).

O C₆₀ possui a estrutura de um icosaedro truncado irregular com 32 faces, sendo 20 hexágonos e 12 pentágonos, e 30 ligações carbono-carbono localizadas nos vértices onde pentágonos e hexágonos se encontram. As ligações entre os anéis de seis membros [6-6] têm características de ligações π e são mais curtas (1,38 Å) em relação às ligações [6-5] entre os anéis de seis e cinco membros (1,45 Å), que são mais bem descritas como ligações simples (SANTOS et al., 2010). Apesar de possuir estrutura conjugada a maioria dos autores não considera a molécula de fulereno como aromática, entre outros motivos, pelo desvio substancial do ângulo de 120° comum aos carbonos sp², não sendo uma estrutura totalmente planar que tornaria possível a circulação livre de elétrons. A capacidade do fulereno de aceitar elétrons faz com que a molécula se comporte quimicamente como uma olefina eletrodeficiente sendo que praticamente toda a química dos fulerenos é baseada nesta característica (TROSHIN; LYUBOVSKAYA, 2008).

1.2. – MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS POR REAÇÕES QUÍMICAS

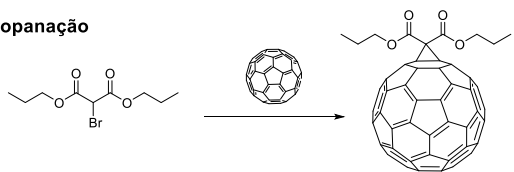
Na literatura são reportadas diversas sínteses e métodos para modificações sintéticas no fulereno. Dentre as reações mais difundidas para mudanças estruturais no C₆₀ destaca-se principalmente as reações de adição nucleofílica, ciclopropanação, adição de organometálicos, adição de aminas, reações de cicloadição [4+2], [3+2], adição de azidas (TAYLOR, 2006), além dos ilídeos de azometina, também conhecida como Reação de Prato, ou *Prato Chemistry* (MAGGINI; SCORRANO; PRATO, 1993). Algumas destas reações estão exemplificadas no Esquema 28.

Atualmente a comunidade científica tem focado esforços na incorporação de diferentes grupos funcionais aos fulerenos de modo a produzir polímeros destes compostos, os chamados polifulerenos (PFs) que podem ser formados na cadeia principal por meio de reações diretas de comônômeros ou até mesmo por métodos que coloquem estes compostos como grupos laterais a uma cadeia carbônica mais longa, a depender da aplicação desejada

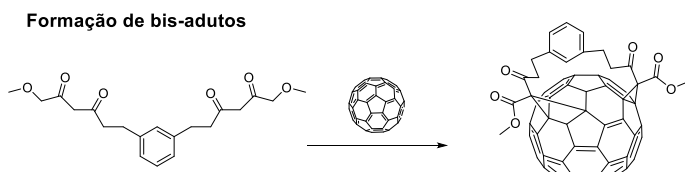
(MOLITON; HIORNS, 2004; TOPHAM; PARNELL; HIORNS, 2011). Os PFs quase sempre têm um comonômero para unir os C_{60} , tornando-os, por definição, copolímeros alternados. Um exemplo raro que desafia essa regra é o das adições sigma-sigma diretas entre fulerenos, mas essas reações geram materiais mal definidos e insolúveis (RAO et al., 1993). As propriedades dos copolímeros alternados são controladas por alguns parâmetros como: o local e a forma como o comonômero se junta à esfera C_{60} ; as qualidades do comonômero; o número e a posição dos comonômeros adicionados ao fulereno; e os comprimentos das cadeias poliméricas e as concentrações das extremidades das cadeias. Por exemplo, existem 30 ligações π ao redor do C_{60} , e isso significa que numerosos isômeros podem existir para qualquer uma estrutura (RAO et al., 1993; TOPHAM; PARNELL; HIORNS, 2011).

Esquema 28: Algumas das reações orgânicas mais utilizadas para modificações estruturais no fulereno.

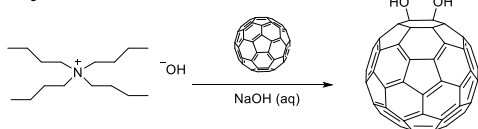
Ciclopropanação



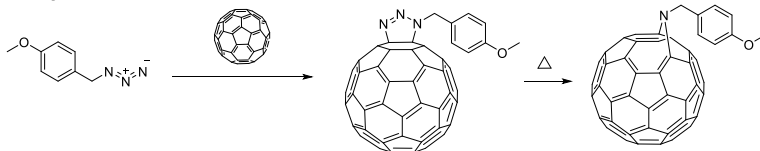
Formação de bis-adutos



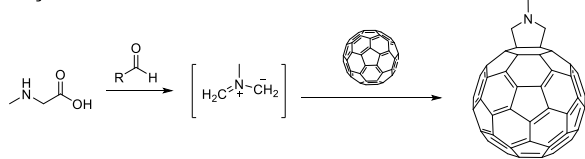
Adição de nucleófilos



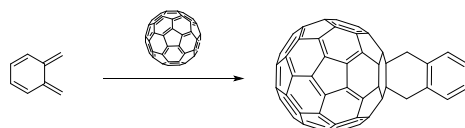
Adição de azidas



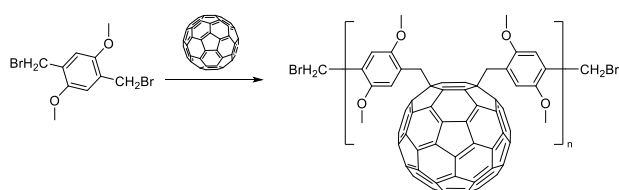
Adição de ílides de azometina



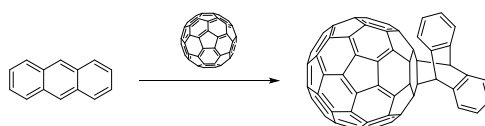
Cicloadição 4+2 (quinodimetanos)



Adição de radicais de transferência de átomos



Cicloadição 4+2



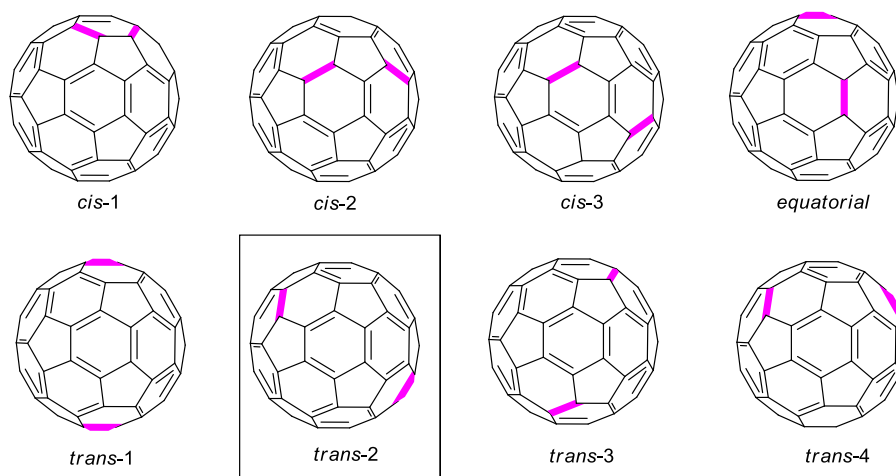
Fonte: O próprio autor, adaptado de (SANTOS et al., 2010).

Em 1992, o primeiro exemplo de PF foi sintetizado por acoplamento térmico de C₆₀ e xileno para geração de um material insolúvel e reticulado (LOY; ASSINK, 1992). Uma reação mais controlada explorou a química de Diels-Alder entre bis-1,2-quinodimetanos, formados *in situ* a partir de uma bis-sulfona e C₆₀ para produzir cadeias com até 80 unidades de fulereno, que, no entanto, apresentou grande quantidade de reticulação (GÜGEL et al., 1996). Uma rota sintética usada para explorar um efeito estérico que limite o número de adições de comonômeros ao C₆₀ foi a já mencionada polimerização de cicloadição de ilídeo de azometina controlada estéricamente (SACAP), onde os comonômeros carregam grandes grupos laterais (RAMANITRA et al., 2016). Embora o método SACAP não use metais e resulte em polímeros robustos é necessária a utilização de solventes com altos pontos de ebulição de modo a utilizar a energia térmica da síntese para impulsionar a formação dos produtos o que ocorre, por exemplo, com o clorobenzeno (140 °C), capaz de superar a inércia da reação. Algumas rotas atualmente são menos utilizadas como a adição de azidas que requerem materiais de partida tóxicos, perigosos e até mesmo explosivos (SILVA et al., 2019). Um método amplamente utilizado, é rota de polimerização por adição de radicais de transferência de átomos (ATRAP) que proporciona a produção de estruturas muito bem definidas que são solúveis em muitos solventes orgânicos comuns. No entanto, a ATRAP requer grandes quantidades de CuBr, o que torna a polimerização cara e arrisca traços remanescentes no produto final, que mesmo em quantidades muito pequenas podem ser prejudiciais às propriedades do material (SANTOS SILVA et al., 2017). Muito recentemente, uma polimerização mediada por iodo (IMP) foi descoberta, gerando polímeros muito semelhantes aos da ATRAP, porém sem o uso do tóxico CuBr. Ademais o C₆₀ pode ser pré-modificado em posições bem definidas e depois reagido com um comonômero. Nesse sentido, os trabalhos de Ito *et al.* e Ko *et al.* são elegantes, no entanto, esses procedimentos de múltiplas etapas reduzem drasticamente os rendimentos e requerem múltiplas etapas sintéticas (ITO; ISHIDA; SAIGO, 2006; KO et al., 2014).

Vale destacar também que existem 8 tipos principais de bis-substituições que podem ocorrer no substrato esférico de fulereno, estas estão ilustradas na Figura 62. Alguns estudos demonstram que energeticamente a substituição designada por *trans*-2 é a mais provável de ocorrer além de ser a menos energética e, portanto, a mais estável. Porém de modo geral é difícil determinar exatamente a posição das substituições e suas proporções, já que pode ocorrer a formação de todos os tipos de substituições (DIEDERICH; THILGEN, 1996).

Dado o papel cada vez mais importante dos PFs, torna-se criticamente importante encontrar maneiras de prepará-los em altos rendimentos e purezas sem o uso de metais pesados, partindo de materiais biocompatíveis com rotas ambientalmente amigáveis.

Figura 62: Prováveis conformações de bi-substituições em substratos de fulereno.

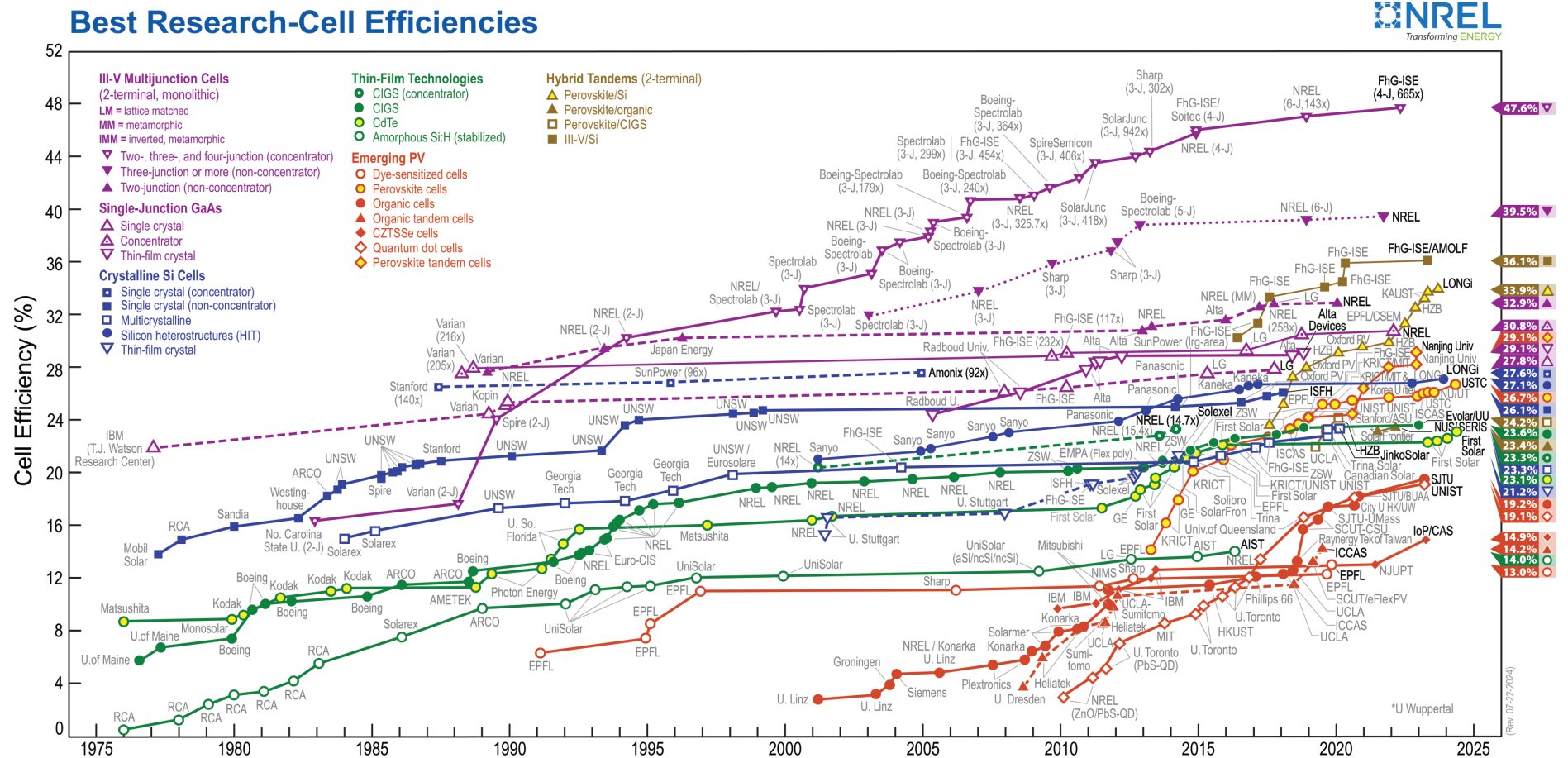


Fonte: O próprio autor.

1.3. USO DE DERIVADOS DE C₆₀ EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

As células solares têm evoluído significativamente desde sua invenção sendo que sua eficiência é um dos principais indicadores de seu progresso. A Best Research-Cell Efficiency Chart, mantida pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos (NREL), é uma referência crucial que documenta as eficiências de conversão mais altas confirmadas para várias tecnologias fotovoltaicas ao longo do tempo, como pode ser observado na Figura 2 (BEST RESEARCH-CELL EFFICIENCY CHART, 2024). É importante salientar que muitas das células presentes no infográfico referido possuem em sua estrutura os fulerenos e seus vários derivados. O interesse na aplicação de derivados fullerênicos em dispositivos eletrônicos orgânicos se deu pelas propriedades fotofísicas e fotoquímicas resultantes da interação destes compostos com a luz, sendo capaz de gerar rápidas transferências de carga fotoinduzida após irradiação luminosa em polímeros π -conjugados para o fulereno que foi relatada em um importante estudo realizado por Sariciftci em 1992 (SARICIFTCI et al., 1992). Após esta observação diversos grupos voltaram seus estudos para o uso do fulereno e seus derivados como aceptores de elétrons em células solares orgânicas (BHAKTA; BARTHUNIA, 2020).

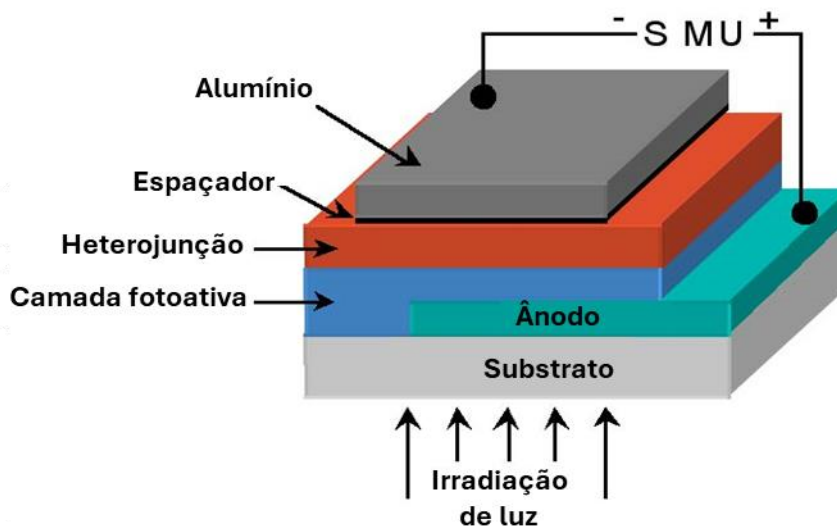
Figura 63: Infográfico contendo o histórico evolutivo da eficiência das células solares.



Fonte: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, acessado no dia 06 de Setembro de 2024 (BEST RESEARCH-CELL EFFICIENCY CHART, 2024).

Neste ponto vale destacar as várias camadas envolvidas na montagem de uma célula, a qual, de modo mais simplório possível pode ser dividida em 4 camadas (BENANTI; VENKATARAMAN, 2006) ilustradas na Figura 64: 1) o substrato - que é designado pela parte da célula que recebe a incidência de luz solar, podendo ser de vidro ou até de um polímero transparente e flexível; 2) o ânodo - formado por um óxido metálico, de preferência translúcido para permitir a passagem de luz; 3) cátodo, formado por um metal em seu estado fundamental como Al, Ca, Mg ou até Au; 4) a camada fotoativa - responsável pelo processo de transformação da luz absorvida, geração e dissociação dos éxcitons e difusão das cargas entre as camadas p/n, formadas pela parte doadora/ aceptora dos componentes presentes nesta camada, formando a chamada heterojunção *p-n*, que por muitos anos vem sendo desenvolvida utilizando, entre outros compostos, os fulerenos e seus derivados aproveitando a propriedade aceptora de elétrons além de suas superfícies ativas, baixo peso molecular e relativo baixo custo de produção que torna-os interessantes para uso em células fotovoltaicas.

Figura 64: Camadas necessárias para a montagem de células solares simples.



Fonte: O próprio autor, adaptado de PADINGER et al., 2001.

Atualmente tem sido reportados diversos estudos que buscam a otimização das heterojunções anteriormente citadas, visto que a interação entre as camadas p e n ocorre somente na interface do contato entre elas. Além disso houve problemas persistentes relacionados à forte e descontrolada agregação das moléculas de C₆₀ a ponto de formar cristais que podem romper as células solares ou torná-las inúteis para outras aplicações devido à este

descontrole que reduz as propriedades desejadas. Para resolver este problema foi desenvolvida a chamada heterojunção dispersa (bulk-heterojunction) caracterizada pela mistura entre as espécies doadora e aceptora e adição de um terceiro elemento como moléculas pequenas, copolímeros ou polímeros por toda a composição da camada (YU et al., 1995). Como desenvolvimento desta heterojunção ocorreu a necessidade científica em desenvolver compostos com certa evolução com relação a estrutura base C_{60} em busca de melhorar a solubilidade destes compostos em solventes comuns como THF, enquanto retêm as propriedades eletrônicas extraordinárias do fulereno facilitando também a construção da rede interpenetrante mencionada. Um dos compostos aprimorados mais utilizados neste sentido é o éster metílico do ácido fenil- C_{61} -butírico (PCBM), que diferentemente do C_{60} exibe pouca tendência de agregação e cristalização que geralmente atrapalham a transferência de carga gerada após a irradiação de luz solar (CAMPOS et al., 2005). Este método que se tornou predominante, pois o material adicional pode complementar a absorção de luz dos outros dois componentes, ao mesmo tempo em que otimiza a morfologia e escala para que os éxcitons tenham uma interface em estreita proximidade, ou seja, as interfaces são regularmente espalhadas por todo o compósito e as cargas podem se mover por caminhos bem formados até os eletrodos (GRÄTZEL, 2009; PAN et al., 2021). Ao conter estruturas alternadas, com grupos polares e não polares, eles também podem melhorar as interações entre domínios em nanoescala dentro da camada ativa (GRĄDZKA; WYSOCKA-ŻOŁOPA; WINKLER, 2020). De forma mais geral, os copolímeros em si, sejam baseados em blocos ou não, podem ser um excelente caminho para introduzir qualidades de vários componentes moleculares para criar novas qualidades de material. Incorporar fulereno em polímeros é uma maneira de obter materiais maleáveis que são altamente solúveis em solventes orgânicos comuns, podendo formar filmes finos e lisos, tudo isso enquanto inibem a agregação e até melhoram suas propriedades eletrônicas (GECKELER et al., 1990; MARTÍN; GIACALONE, 2009). Alguns polímeros relatados na literatura utilizam C_{60} na cadeia principal ou como um grupo lateral pendente. Para aplicação em células solares os PFs de cadeia principal são preferíveis invés de polímeros com fulerenos pendentes porque o produto é mais atomicamente mais econômico, havendo maior controle sobre as propriedades eletrônicas, ópticas e de solubilidade do polímero, uma vez que há duas adições a cada fulereno invés de apenas uma. Além disso, polímeros com fulerenos pendentes tendem a se agregar mais algo que como já mencionado, não é de interesse para aplicação em dispositivos eletrônicos (GHOLAMKHASS; PECKHAM; HOLDCROFT, 2010).

Recentemente, os PFs mostraram que podem simultaneamente melhorar tanto a eficiência quanto a estabilidade de dispositivos fotovoltaicos de heterojunção orgânica (OPVs)

e células solares de perovskita. Yu et al. (YU et al., 2023) mostraram eficiências recordes mundiais para OPVs totalmente poliméricos, elevando sua eficiência de 16% para 18% quando adicionaram um PF como um aceitador em uma mistura terciária na heterojunção. Da mesma forma, Yin et al. (YIN et al., 2022) mostraram que, ao usar um PF como uma camada interfacial catódica em uma célula solar de perovskita no lugar do PCBM, eles a eficiência subiu de 19,8% para 23% e ocorrendo também um aumento significativo na estabilidade do dispositivo. Após 1300 horas de operação, a célula contendo PCBM exibiu funcionamento de apenas 34% do seu valor original, enquanto a célula com PF ainda estava funcionando a 96% (HIORNS et al., 2009, 2010).

Na literatura é reportado apenas um trabalho que utiliza derivados quinolínicos ligados ao fulereno, no qual os autores utilizaram o conceito de automontagem (self-assembly) para a obtenção de novos receptores de fulereno para encapsulamento de paládio de modo a facilitar derivações estruturais posteriores (CHEN et al., 2019).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Ancorar diferentes derivados quinolínicos em derivados de fulereno C₆₀ e PCBM ((6,6)-fenil C₆₁ éster metílico do ácido butírico) e analisar previamente seu potencial para uso em dispositivos eletrônicos orgânicos, especialmente dispositivos fotovoltaicos, como células solares de perovskita (CSP).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

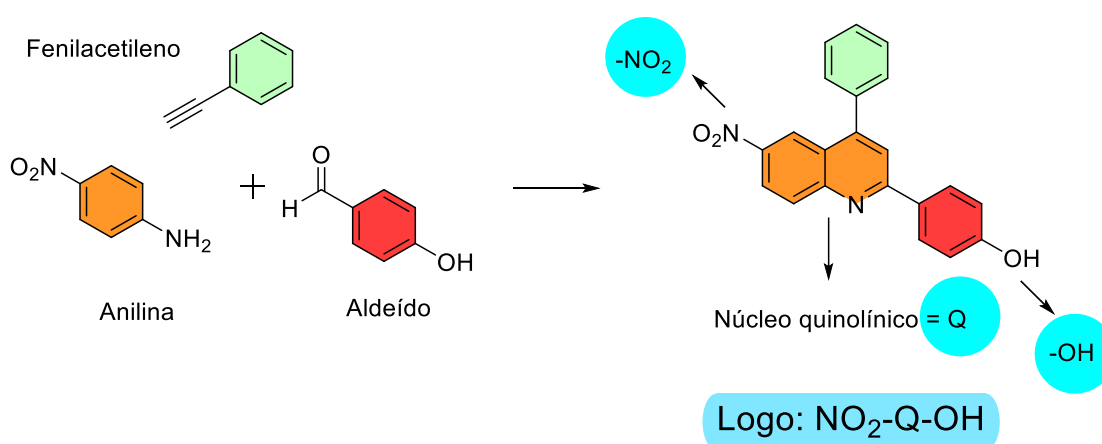
- Explorar a reação entre alguns dos derivados quinolínicos obtidos na primeira parte desta tese e derivados de fulereno;
 - Avaliar as propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas dos compostos obtidos;
 - Buscar novas rotas sintéticas e verificar os efeitos causados pelos diferentes grupos presentes nos derivados quinolínicos.
-

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – DERIVADOS QUINOLÍNICOS UTILIZADOS

Inicialmente tomou-se algumas amostras de derivados quinolínicos sintetizados conforme descrito neste documento ao longo de toda seção de *Materiais e métodos* do Capítulo I. Neste ponto destaca-se a nomenclatura dos derivados quinolínicos, indicando os grupos funcionais contidos nas moléculas. Tomando como exemplo o composto da Figura 65 tem-se que a primeira partícula do nome faz referência do grupo advindo da anilina, enquanto “Q” representa o núcleo quinolínico formado a partir da reação entre o -NH₂ (anilina), o -CHO (aldeído) e a tripla ligação do alcino; já a última das três partículas do nome dos derivados se refere ao substituinte na posição *para* em relação ao aldeído. Ao menos agora, não foram discutidas mudanças no alcino já que as moléculas levadas à instituição estrangeira tiveram em comum a presença do fenilacetileno.

Figura 65: Exemplificação da nomenclatura dada aos compostos utilizados nesta parte do trabalho.

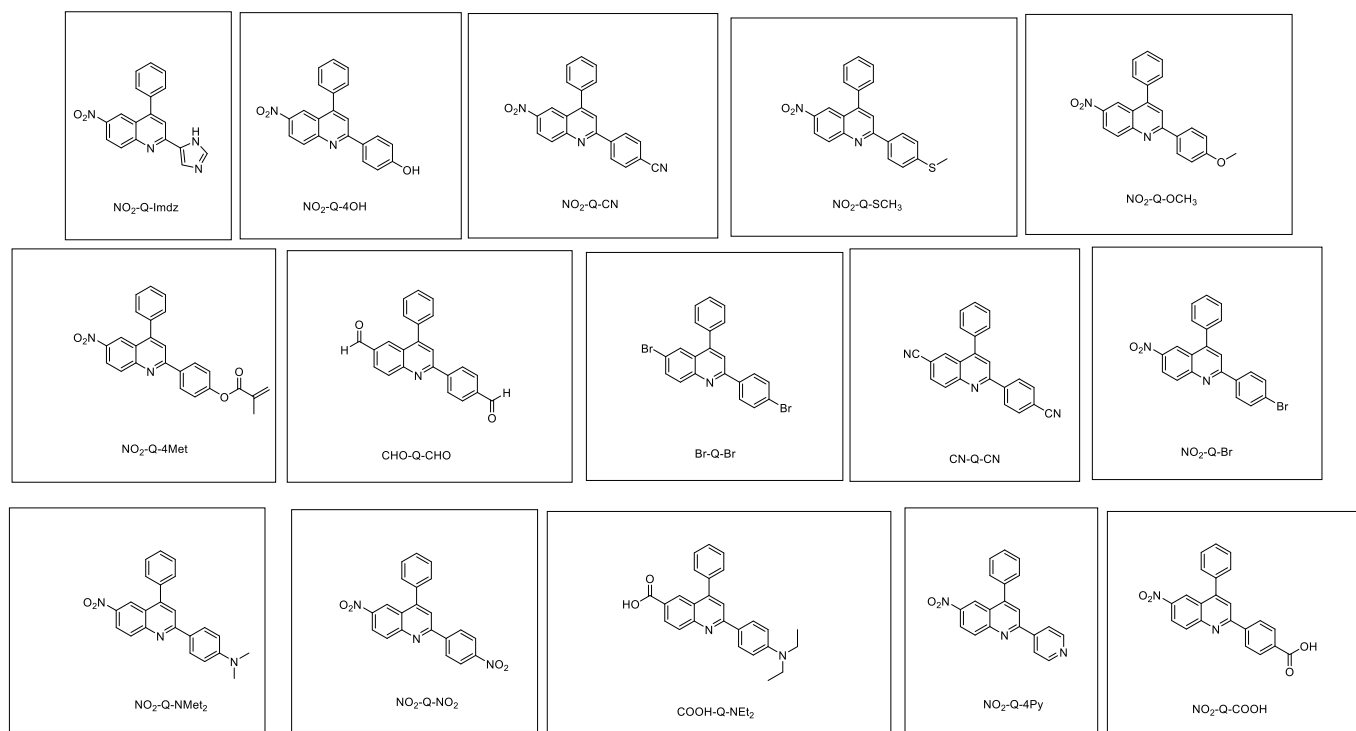


Fonte: O próprio autor.

A seleção das amostras foi realizada levando em conta alguns fatores como a presença de grupos funcionais passíveis de alterações sintéticas e, principalmente, que fossem capazes de reagir favoravelmente com os derivados de fulerenos seguindo algumas das rotas sintéticas mencionadas na introdução deste Capítulo II, com destaque para os compostos com terminações em aldeído (CHO-Q-CHO), com terminações ciano (NO₂-Q-CN e CN-Q-CN) e terminações com halogênios (NO₂-Q-Br e Br-Q-Br). Inicialmente também foi discutida a tentativa de usar

derivados antrazolínicos em Pau para a ancoragem aos fulerenos e, portanto, explica-se os outros derivados levados para possíveis reações deste tipo, especialmente os nitroquinolínicos passíveis de redução e posterior formação de antrazolinas, algo que será melhor discutido mais adiante. Todas as estruturas estão apresentadas na Figura 66.

Figura 66: Estruturas dos derivados quinolínicos que foram levados para o desenvolvimento do trabalho.



Fonte: O próprio autor.

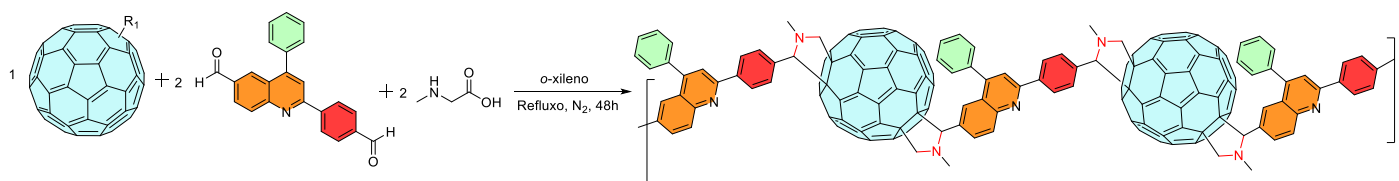
Em relação aos derivados de fulereno utilizados nas sínteses optou-se inicialmente pela utilização do C₆₀ e do PCBM de modo a avaliar em um primeiro momento a reatividade destes compostos com os derivados quinolínicos levando em conta também a diferença de polaridade e solubilidade na performance da reação e obtenção dos produtos desejados. São encontradas na literatura diversos estudos com estes dois derivados.

3.1.1 - Síntese de polifulerenos contendo derivados 6-nitro-4-fenilquinolínicos via Reação de Prato (íletos de azometino)

Para as sínteses envolvendo os derivados quinolínicos e fullerênicos em busca da formação de polifulerenos foi utilizada uma metodologia adaptada da literatura em publicações

científicas do grupo do Prof. Dr. Roger Hiorns (RAMANITRA et al., 2016). Pesou-se separadamente 2,0 mmol do derivado quinolínico contendo as terminações em aldeído (CHO-Q-CHO), 2,0 mmol de sarcosina e 1,0 mmol do derivado fullerênico (C₆₀ ou PCBM). Os reagentes foram cuidadosamente transferidos para o frasco reacional que continha 12,5 mL de *o*-xileno que por sua vez havia sido anteriormente retirado utilizando-se de uma seringa via SureSeal e colocado em um balão devidamente flambado para evitar qualquer resquício de água. A mistura de coloração violeta fortemente escura foi colocada em aquecimento à 145° C (refluxo do solvente) sob atmosfera inerte de N₂, buscou-se também a retirada do O₂ possivelmente presente no frasco utilizando a pressão reduzida ligada a uma Schlenk Line. Após 48 horas a reação foi interrompida ao verter o conteúdo do balão reacional em aproximadamente 200 mL de metanol contido em um béquer para precipitação do produto de coloração marrom que foi posteriormente filtrado em um papel de filtro. Em seguida o filtro contendo o sólido foi introduzido a um filtro cilíndrico de celulose com ideal tamanho para ser colocado dentro do Soxhlet. Foram então realizadas duas diferentes lavagens no Soxhlet por 24 h cada uma utilizando respectivamente metanol e pentano (200 mL) para remoção das impurezas. O produto final, a depender dos reagentes apresentou coloração preta ou marrom, foi seco sob pressão reduzida e armazenado em microtubos sob atmosfera de N₂. O Esquema 29 ilustra o procedimento experimental descrito.

Esquema 29: Obtenção dos derivados de polifulerenos utilizando a Reação de Prato.



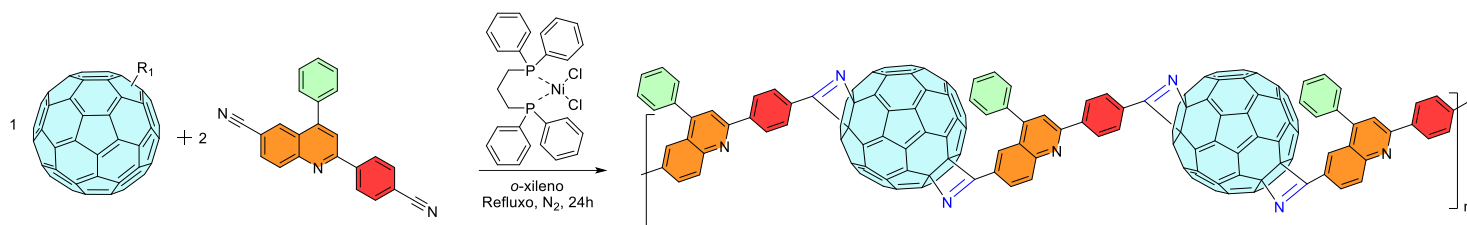
Fonte: O próprio autor

3.1.2 - Síntese de polifulerenos contendo derivados 6-nitro-4-fenilquinolínicos via reação de Diels-Alder

Para a variação da forma de acoplamento dos derivados quinolínicos aos fullerênicos foi proposta uma reação Diels Alder utilizando o grupo ciano (-CN) como dienófilo e submetendo as ligações duplas do fulereno como dienófilo. O procedimento adotado foi similar ao descrito no item anterior: Pesou-se 2,0 mmol do derivado quinolínico (CN-Q-CN), 1,0 mmol do derivado fullerênico (C₆₀ ou PCBM) e 0,1 mmol de dicloreto de [1,3-bis(difenilfosfina)propano]

de níquel II (catalisador). Os reagentes foram transferidos para o frasco reacional que continha 12,5 mL de *o*-xileno. A mistura foi colocada em refluxo sob atmosfera inerte de N_2 . A reação avançou por 48 horas e foi interrompida ao verter o conteúdo do balão reacional em aproximadamente 200 mL de metanol para a precipitação de um sólido que foi posteriormente filtrado e introduzido a um filtro cilíndrico de celulose para duas lavagens no Soxhlet por 24 h cada uma utilizando respectivamente metanol e pentano para remoção das impurezas. O produto sólido final foi seco sob pressão reduzida e armazenado em microtubos sob atmosfera de N_2 . O Esquema 30 ilustra o procedimento experimental descrito.

Esquema 30: Obtenção dos derivados de polifulerenos utilizando a reação de Diels-Alder.



Fonte: O próprio autor

3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DOS POLIFULERENOS

A caracterização estrutural dos derivados quinolínicos preparados foi feita por meio das seguintes técnicas espectroscópicas e espectrométricas:

3.2.1 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Foram realizadas análises de RMN 1D {de próton (^1H) e carbono (^{13}C)} e 2D {HSQC (correlação quântica única heteronuclear e HMBC (correlação quântica múltipla heteronuclear)} quando precisou-se observar as relações entre ^1H e ^{13}C , todas realizadas no equipamento Avance 400, Bruker (Estados Unidos), localizado no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Institute of Analytical Sciences and Physico-Chemistry for the Environment and Materials (IPREM), localizado na Université de Pau et des Pays de l'adour (UPPA), em Pau. Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em parte por milhão (ppm) em relação ao padrão tetrametilsilano (TMS). Todos os solventes utilizados foram deuterados e adquiridos comercialmente da empresa Sigma-Aldrich/ Merck.

3.2.2 - Espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção de UV-vis foram obtidos por meio de um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450PC. As amostras com concentração de 1×10^{-5} M foram diluídas em tolueno e analisadas em cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico à temperatura ambiente.

3.2.3 – Termogravimetria – Análise Térmica Diferencial simultânea (TG-DTA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento TGA 2 da Mettler Toledo a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob nitrogênio. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em um Perkin Elmer DSC8000 com amostras sólidas de cerca de 5 mg em cadinhos de alumínio a uma taxa de aquecimento/resfriamento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob um fluxo de N_2 a 20 mL min^{-1} . As amostras foram armazenadas a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ antes da caracterização.

3.2.4 – Análise de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

As medições de SEC foram realizadas utilizando um equipamento Viscotek equipado com um amostrador automático VE 5200 GPC e um detector VE 3580 RI. A eluição foi realizada a uma taxa de 1 mL min^{-1} a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando uma mistura em THF + 0,1% de tolueno, ambos de grau HPLC através de uma coluna SEC de estireno-divinil benzeno (300 x 8,0 mm) da marca Viscotek. A calibração foi feita usando padrões de poliestireno com peso molecular conhecido, já os sinais do cromatograma foram obtidos por meio de um detector de UV-visível acoplado ao instrumento.

3.2.5 – Cálculos computacionais

As moléculas individuais foram projetadas com o auxílio do pacote de modelagem 3D GaussView 6. Para minimizar a energia das estruturas iniciais, uma busca conformacional foi realizada via dinâmica molecular (MD) em altas temperaturas (1000K, 500 ps) empregando o campo de força AMBER (CORNELL et al., 1995), com o auxílio do pacote computacional Gabedit (ALLOUCHE, 2011). As estruturas obtidas via MD foram pré-otimizadas usando o

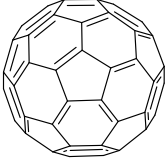
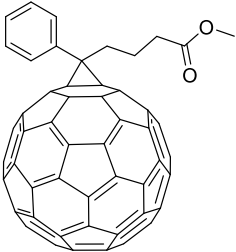
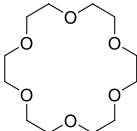
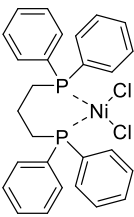
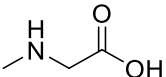
método semiempírico baseado em PM7 Hartree-Fock implementado no pacote computacional MOPAC2016 (STEWART, 1990). A otimização da geometria DFT foi realizada, no vácuo, usando o funcional de correlação de troca B3LYP e o conjunto de bases polarizadas 6-31G (d,p) em todos os átomos. Todos os cálculos DFT subsequentes foram realizados com a abordagem B3LYP/6-31G (d,p). De fato, essa metodologia demonstrou desempenho eficiente na estimativa das propriedades de compostos orgânicos em geral (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2017), o que motivou sua escolha. Sistemas considerados limitados foram projetados com base em monômeros otimizados por DFT e reotimizados para calcular suas propriedades optoeletrônicas e de reatividade. Todos os cálculos de DFT foram conduzidos com o auxílio do pacote computacional Gaussian 16 (FRISCH et al., 2016).

A densidade teórica de estados (TDOS), distribuições orbitais de fronteira e níveis de energia foram estimadas por meio do nível da teoria funcional da densidade de Kohn-Sham (KS) (KSDFT). As energias HOMO e LUMO (maiores níveis de energia orbital molecular ocupado e menor desocupado) foram obtidas, respectivamente, por meio do potencial de ionização (IP) e afinidade eletrônica (EA) das moléculas neutras, com base na abordagem KS-DFT (==). Os espectros de absorção teóricos foram realizados, no vácuo, em uma abordagem DFT dependente do tempo (TD-DFT), considerando as primeiras 10 transições e apenas estados de excitações singlete, usando o mesmo conjunto funcional XC e base empregado na otimização da geometria.

3.3 - REAGENTES E PROCESSOS CROMATOGRÁFICOS

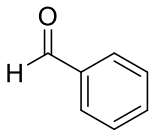
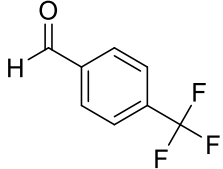
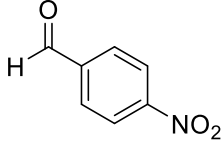
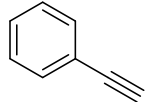
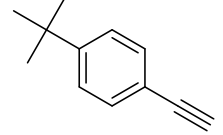
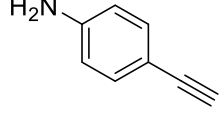
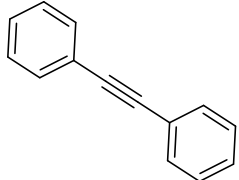
As soluções orgânicas dos derivados sintetizados foram concentradas em um evaporador rotativo Heidolph (Hei-VAP) com operação a pressão reduzida. Placas de sílica gel 60 da SigmaAldrich® foram usadas para análises por cromatografia em camada delgada (CCD). Os reagentes utilizados foram adquiridos comercialmente da empresa Sigma-Aldrich®, usados sem purificação prévia e estão dispostos nas Tabelas 24. Os compostos sintetizados e padrões foram reveladas em uma solução de *p*-anisaldeído em metanol e ácido sulfúrico. Na Tabela 1 são apresentados os reagentes utilizados nesta parte do trabalho.

Tabela 24: Reagentes utilizados nesta parte do trabalho.

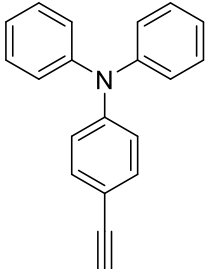
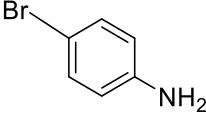
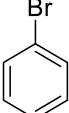
<i>Estrutura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>% de pureza</i>	<i>Número CAS</i>
 1	Fulereo (C ₆₀)	720.64	99,5	99685-96-8
 2	Éster metílico do ácido fenil-C ₆₁ -butírico (PCBM)	910.88	99,5	160848-22-6
 3	1,4,7,10,13,16-Hexaoxaciclooctadecano (18-crown-6)	264.32	99,0	17455-13-9
 4	Cloreto de [1,3-bis(difenilfosfina)propano] de níquel II	542.04	99,5	15629-92-2
 5	Sarcosina	89.09	98	107-97-1

Resultados e discussão

(Continuação)

 6	Benzaldeído	106.12	99	100-52-7
 7	4-trifluorometilbenzaldeído	174.12	98	455-19-6
 8	Nitrobenzaldeído	151.12	98	555-16-8
 9	Fenilacetileno	102.13	98	536-74-3
 10	4-tertbutilfenilacetileno	158.24	96	772-38-3
 11	Etinilanilina	117.15	97	14235-81-5
 12	Difenilacetileno	178.23	98	501-65-5

(Continuação)

<i>Estrutura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>	<i>% de pureza</i>	<i>Número CAS</i>
 13	4-etinil- <i>N,N</i> -dimetilanilina	145.20	97	17573-94-3
 14	4-Bromoanilina	172.02	97	106-40-1
 15	Bromobenzeno	157.01	99	108-86-1

Fonte: O próprio autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

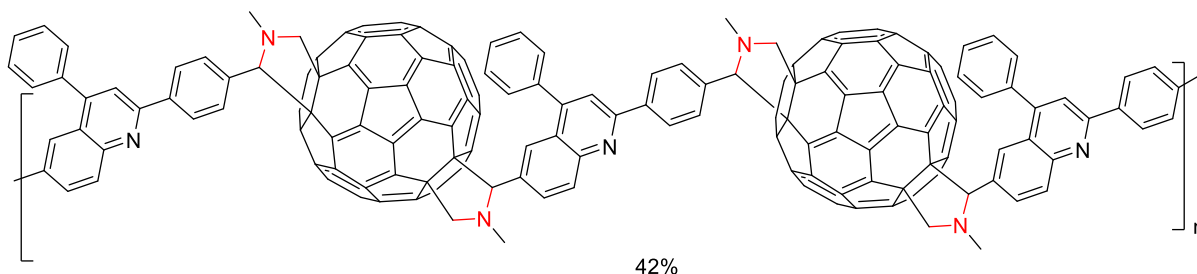
4.1. SÍNTESES DOS DERIVADOS DE FULERENOS CONTENDO DERIVADOS QUINOLÍNICOS

De acordo com a ideia principal do projeto, decidimos primeiramente utilizar a sarcosina como aminoácido para promover a reação entre a quinolina e o substrato de fulereno, devido à disponibilidade deste reagente no laboratório e à experiência de trabalhos anteriores realizados pelo supervisor do trabalho.

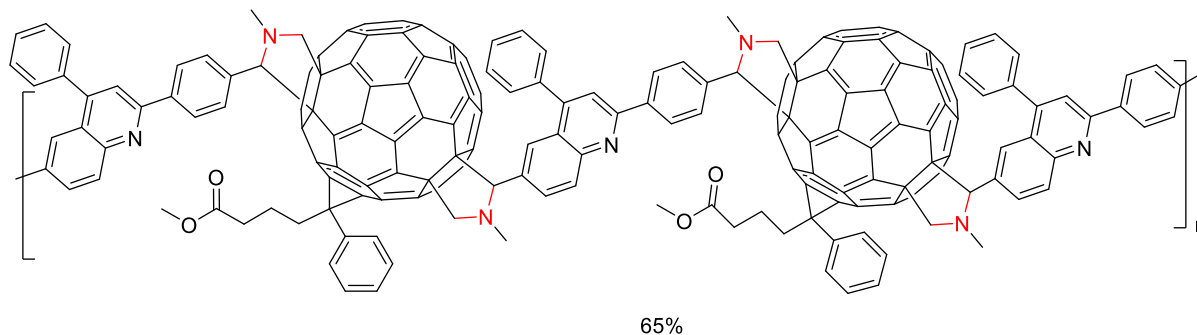
Seguindo o Procedimento experimental descrito no item 3.1.1 foram realizadas as duas primeiras reações deste trabalho (**R1** e **R2**), utilizando a quinolina CHO-Q-CHO, variando os derivados de fulereno em C₆₀ e PCBM respectivamente. Os produtos de interesse estão dispostos na Figura 67.

Figura 67: Estruturas dos compostos-alvo das reações entre derivados quinolínicos e derivados de C₆₀ via Reação de Prato.

R1



R2



Fonte: O próprio autor.

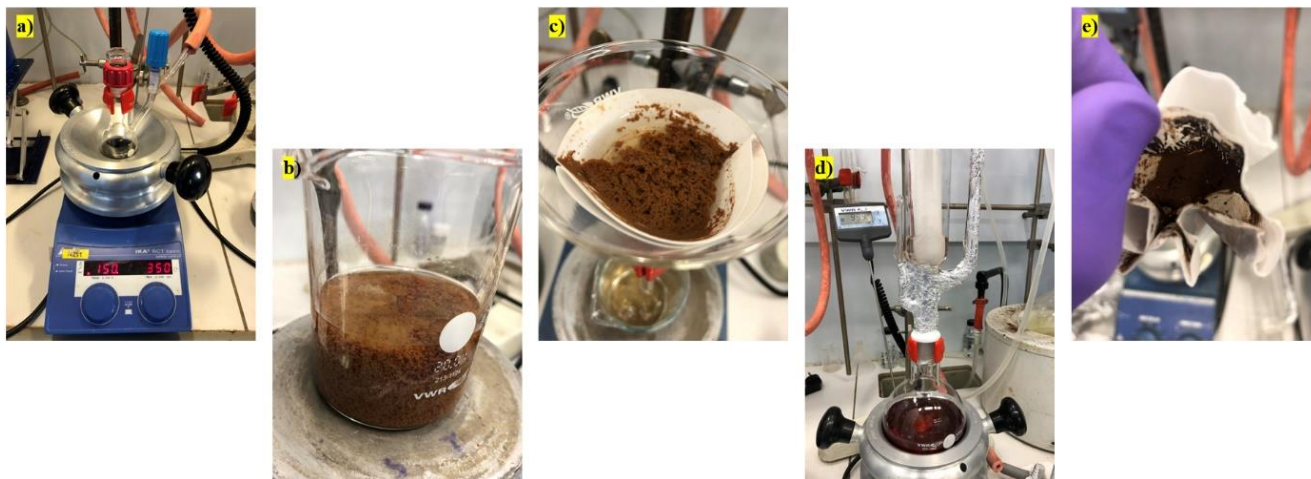
A parte mais desafiadora em relação síntese é a reação de derivados quinolínicos e o α -aminoácidos - nestes casos citados a sarcosina - para a promoção dos ilídeos de azometina que possibilitam a ancoragem dos compostos heterocíclicos às ligações [6,6] de fulerenos, já mencionada como a Reação de Prato.

Os rendimentos reacionais obtidos em **R1** e **R2** (42% e 65% respectivamente) foram considerados razoáveis para a produção de novos PF's. Segundo a literatura a reação de Prato utilizando a sarcosina como aminoácido já demonstrou rendimentos superiores a 80% utilizando como substrato o C₆₀ (MAGGINI; SCORRANO; PRATO, 1993). Essa diferença pode ter ocorrido por diversos fatores, principalmente em relação ao tamanho do derivado quinolínico que dificulta estericamente as substituições mais favoráveis para formação do produto de interesse. Além disso deve ser levado em conta a baixa solubilidade de CHO-Q-CHO em *o*-xileno que pode ter sido determinante para a discrepância encontrada nos rendimentos em relação a literatura. A escolha deste solvente se deu principalmente pela sua capacidade de solubilizar o C₆₀ e o PCBM além de possuir um ponto de ebulição não muito alto (145 °C) de modo que não houvesse degradação dos derivados quinolínicos. Sabe-se que os derivados quinolínicos tem ponto de fusão entre 150 °C e 200 °C e, portanto, não foi interessante utilizar solventes como 1,2-diclorobenzeno (179 °C) ou 1,2,4-triclorobenzeno (213,5 °C) que poderiam degradar a quinolina antes mesmo dela reagir.

A Figura 68 apresenta resumidamente os procedimentos empregados para as reações, chamando à atenção para a mudança de cor do produto no momento entre a mistura reacional contida no balão (Figura 68-a) e o sólido precipitado após o interrompimento da reação (Figura 68-b) onde também notou-se a formação de grande quantidade de sólido que fora posteriormente filtrado (Figura 68-c) e lavado em Soxhlet (68-d) para obtenção do produto final (68-e). As lavagens no Soxhlet levaram grande parte do sólido que havia inicialmente após a filtração, fato atribuído à retirada dos derivados quinolínicos pelo metanol (considerando sua solubilidade neste solvente) e da solubilização dos derivados fullerênicos em pentano.

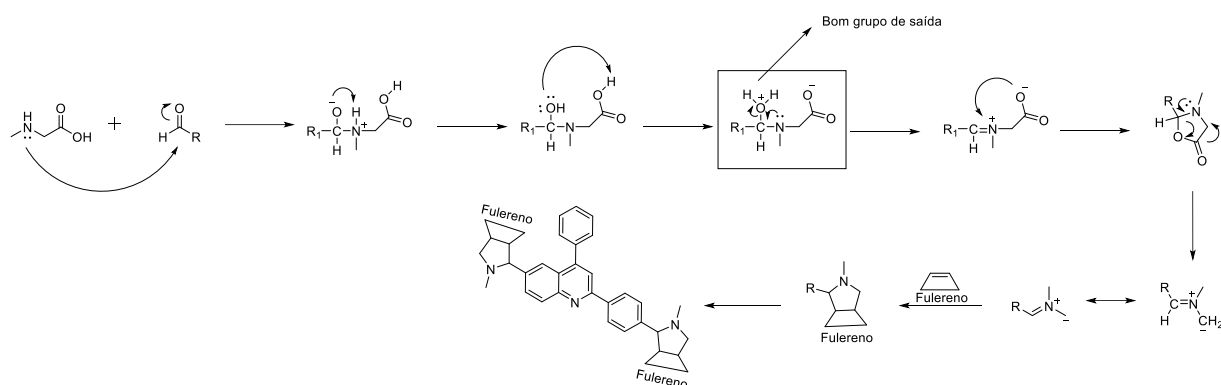
O mecanismo de formação do ilídeo está ilustrado no Esquema 31 e é iniciado pelo ataque nucleofílico do par de elétrons do nitrogênio da sarcosina ao carbono carbonílico do aldeído. O prosseguimento da reação ocorre pela captura de dois hidrogênios e eliminação de uma molécula de água para a formação do ilídeo que então reage com o substrato do fulereno.

Figura 68: Procedimento experimental para a síntese de novos polifulerenos: a) Mistura reacional estabilizada; b) interrupção da reação em metanol; c) filtragem; d) lavagem do sólido utilizando o Soxhlet; e) produto resultante da síntese.



Fonte: O próprio autor

Esquema 31: Mecanismo geral para a formação de íldeos a partir de um derivado de aldeído e sarcosina.

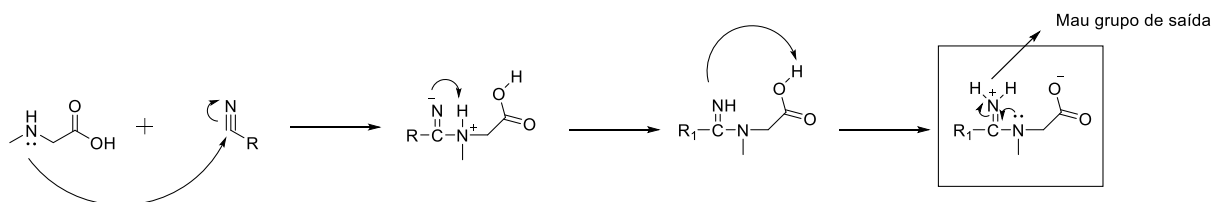


Fonte: O próprio autor

É de se pensar que esta reação poderia ocorrer utilizando os derivados quinolínicos contendo os grupamentos ciano (-CN) invés do aldeído, porém, após uma tentativa de reação mal sucedida, denominada **R3**, não foi observada a formação de produto por meio de CCD (**R3**) uma vez que as manchas do produto obtido e do reagente (C₆₀) apresentaram o mesmo fator de retenção (altura na plaquinha) além da mesma coloração quando reveladas em *p*-anisaldeído e ácido sulfúrico. Após uma análise mecanística foi possível compreender a ocorrência da não formação de um produto estável pretendido, isso pode ser observado por meio do Esquema 32 no momento em que ocorre a formação do intermediário contendo o grupo amino deficiente em elétrons (⁺NH₂) que é um mau grupo de saída por se tratar de uma base extremamente forte que

não possui tendência de abandonar a molécula, ou seja, não há deslocamento de equilíbrio para a formação do intermediário ilídeo que ancoraria o derivado quinolínico ao substrato fullerênico.

Esquema 32: Proposta mecanística para a não formação do produto a partir da reação do derivado quinolínico contendo o grupo ciano (-CN).



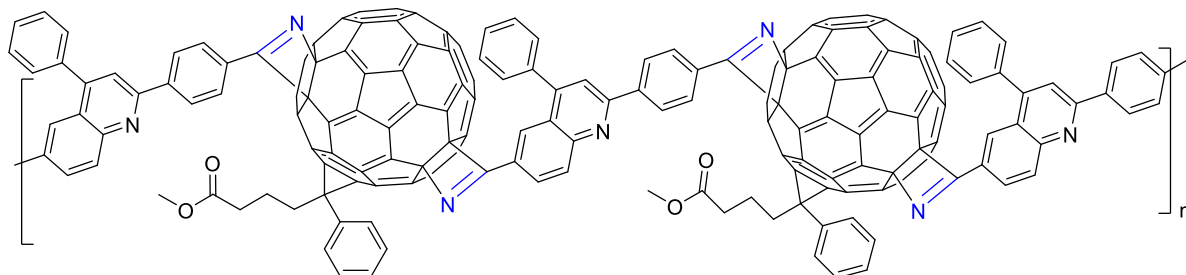
Fonte: O próprio autor.

Após a obtenção dos produtos **R1** e **R2** via Reações de Prato e levando em conta o tempo necessário para realizar o treinamento e as análises de caracterização/ confirmação das estruturas formadas foi desenhada uma nova abordagem reacional, buscando o emprego dos já mencionados derivados quinolínicos contendo grupos ciano (CN-Q-CN e NO₂-Q-CN) como dienófilos para reação Diels-Alder com os dienos (ligações duplas conjugadas) dos substratos de fulereno. Estas reações tiveram como objetivo a síntese dos produtos **R5**, **R6** e **R7**, sendo que as duas últimas utilizaram o C₆₀ como substrato, já **R5** utilizou o PCBM. A variação dos derivados quinolínicos ocorreu de modo que **R5** e **R6** buscaram a formação de polifulerenos utilizando a quinolina CN-Q-CN, enquanto **R6** foi planejado para a formação de unidades de quinolinas contendo fulerenos com a intenção de obter um composto de fácil solubilidade em solventes orgânicos comuns que apresentasse propriedades ópticas interessantes para as aplicações mencionadas no início deste capítulo. Ambas as estruturas podem ser observadas na Figura 69.

Para a realização das reações de Diels-Alder que tendem a ser lentas e geralmente necessitam de catalisadores, foi escolhido o cloreto de [1,3-bis(difenilfosfina)propano] de níquel II, um sólido vermelho alaranjado comumente utilizado para auxiliar no crescimento de polímeros por conta de sua capacidade de oxirredução que permite várias adições, além de ser possivelmente um agente que diminui a barreira energética para as cicloadições aqui desejadas.

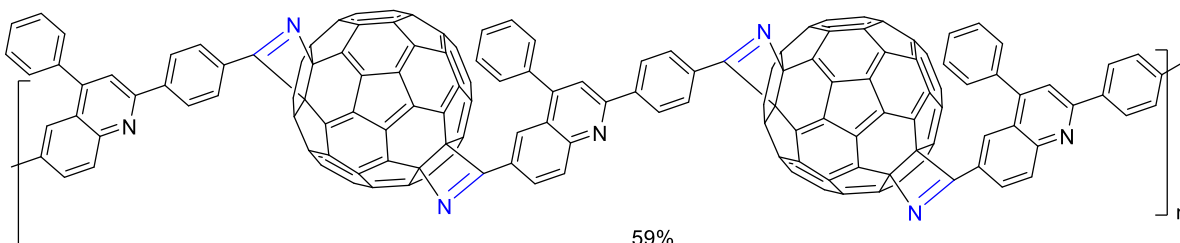
Figura 69: Estruturas dos compostos-alvo das reações entre derivados quinolínicos e derivados de C₆₀ via Reação Diels-Alder.

R5



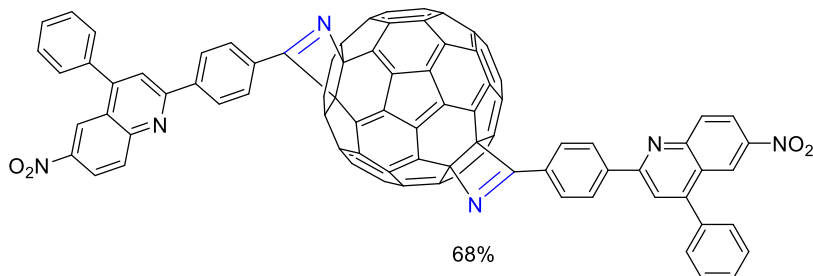
78%

R6



59%

R7



68%

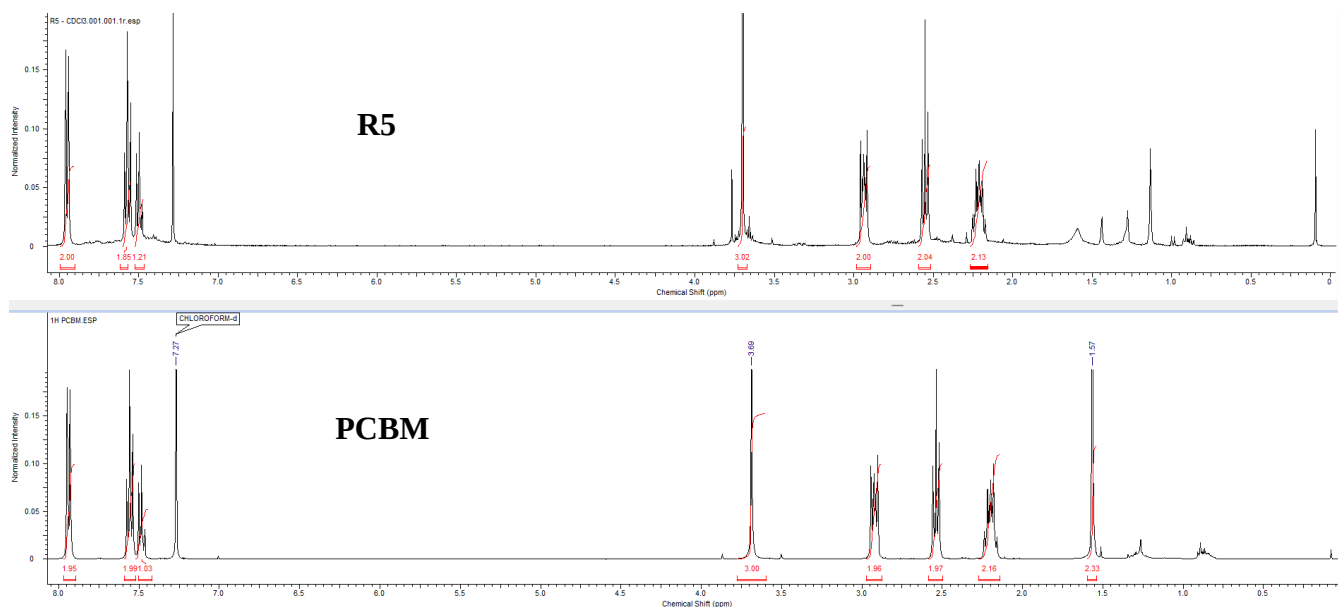
Fonte: O próprio autor.

Para as reações de Diels-Alder, o xileno foi mantido como solvente de reação devido à considerável solubilidade dos substratos de fulereno e do catalisador. Os rendimentos obtidos foram considerados satisfatórios, sendo 78%, 59% e 68% para **R5**, **R6** e **R7** respectivamente, consideravelmente melhores em relação às reações de Prato executadas anteriormente. Foi interessante notar também a mudança no aspecto e na cor dos produtos obtidos em relação aos substratos antes de sofrerem reações químicas, um indício de que as reações tenham ocorrido com sucesso, principalmente quando comparados aos produtos **R1** e **R2** das reações anteriores que visualmente eram muito mais parecidos com o C₆₀/PCBM.

4.2. ANÁLISES DE RMN

A indicação de sucesso na obtenção de novos materiais motivou o início das caracterizações dos produtos obtidos. O primeiro a ser estudado foi o produto da reação **R5** escolhendo primeiramente realizar uma investigação de RMN realizando uma comparação entre o PCBM (substrato utilizado para esta reação) e o produto obtido. Observando os espectros de ^1H (Figura 70) é difícil encontrar uma diferença significativa, especialmente porque se entende que a quinolina é consideravelmente menor que o PCBM, estando em menor proporção dentro da possível estrutura formada. Além disso, é preciso levar em consideração que existem apenas os hidrogênios aromáticos neste derivado quinolínico ancorado ao fulereno o que tende a sobrepor os sinais com os dos anéis aromáticos presentes no PCBM. Ao observar atentamente a comparação entre os espectros, é possível notar a presença de sinais ruidosos nesta região aromática da amostra **R5** em relação ao PCBM puro, o que indica a presença de unidades de quinolina como ligantes no produto.

Figura 70: Comparação entre os espectros de ^1H de **R5** e PCBM puro.

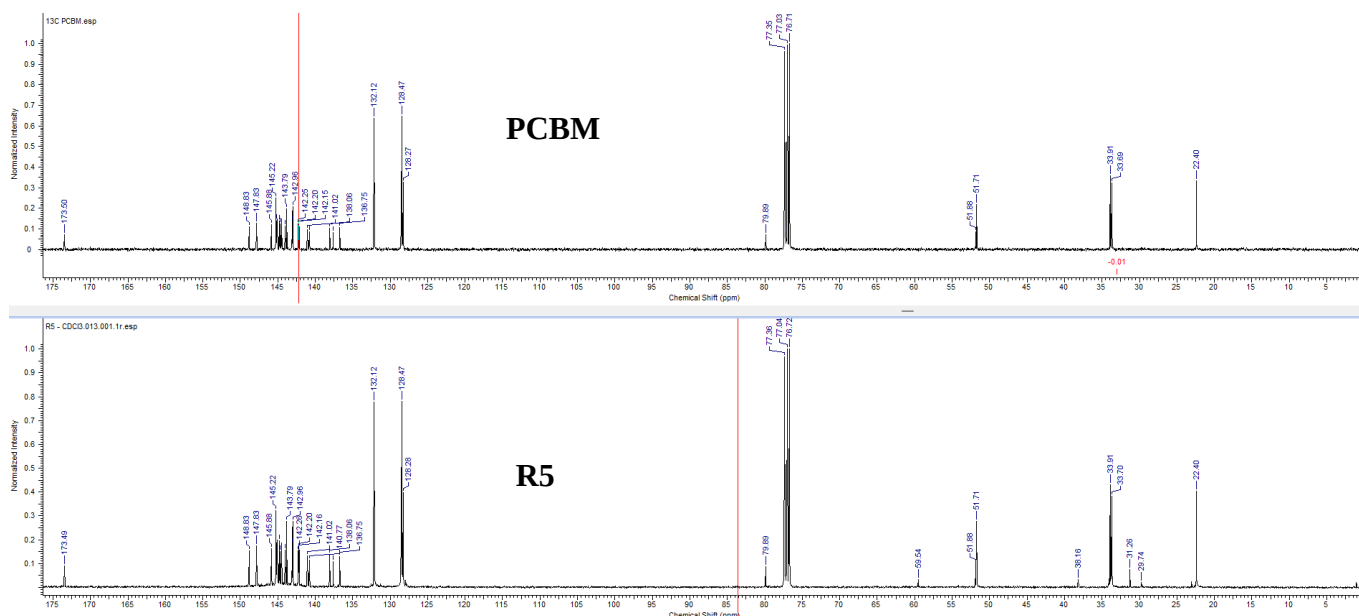


Fonte: O próprio autor

Comparando os espectros de ^{13}C dos compostos **R5** e PCBM ilustrados na Figura 71, é possível observar a presença de novos sinais de carbono entre 60 e 30 ppm, região de carbonos não aromáticos. Isso pode ser atribuído aos carbonos dos grupos $-\text{CN}$ presentes nos derivados

de quinolina em ancoragem à estrutura do PCBM sugerindo a possível polimerização pela reação de Diels-Alder.

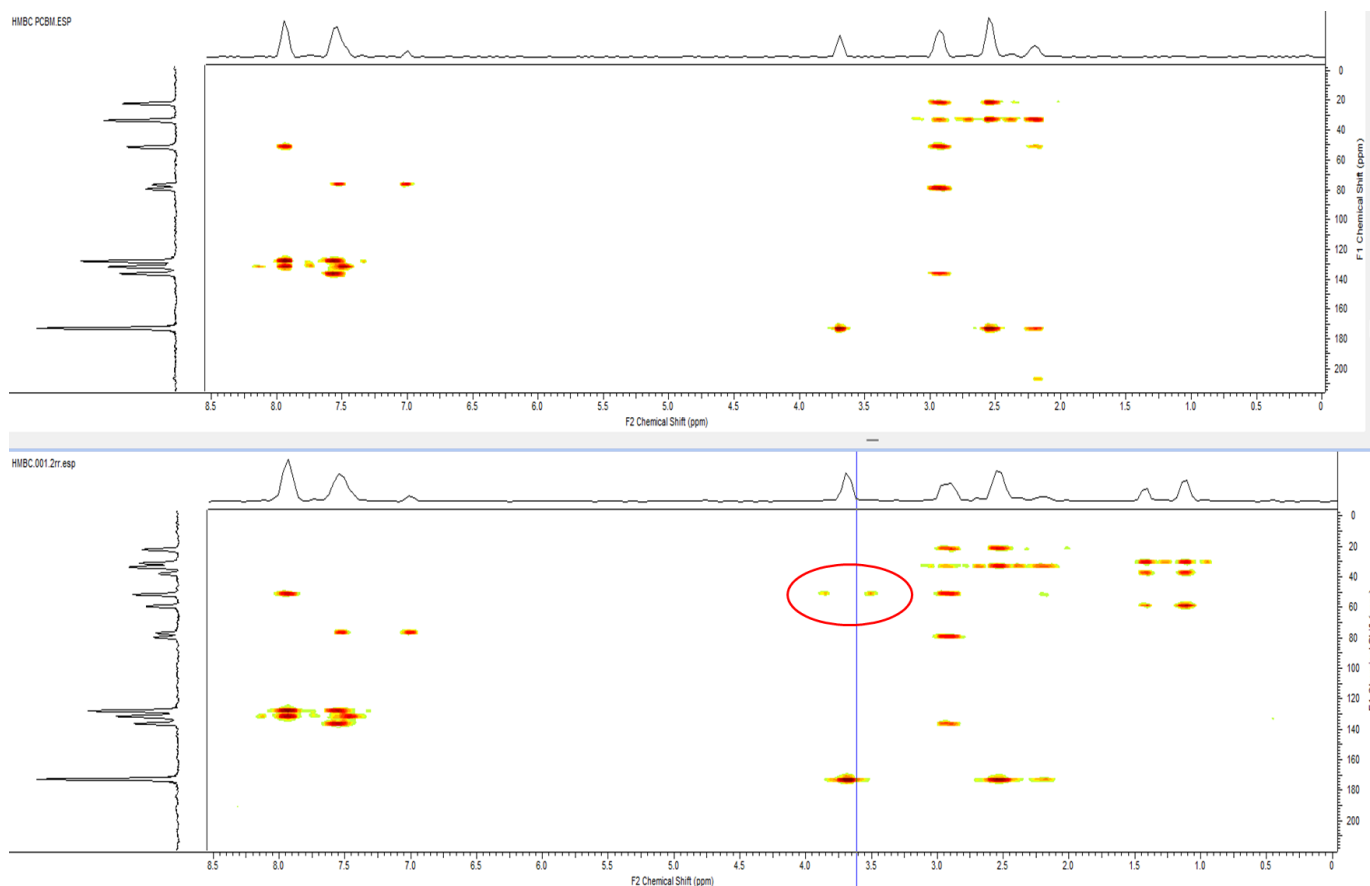
Figura 71: Comparação entre os espectros de ^{13}C de **R5** e PCBM puro.



Fonte: O próprio autor.

Por meio de uma análise de RMN 2D, foi possível obter uma melhor resposta sobre a formação de novas ligações, isso pode ser observado na Figura 72 no espectro HMBC que compara o reagente PCBM e o produto de reação **R5**. Nota-se principalmente em F2 entre 3,5 e 4,0 ppm e F1 60 ppm a presença de novas ligações C-H, diferentes de PCBM, em uma provável adição da quinolina ao substrato.

É importante salientar que o composto **R5** foi aquele que apresentou o maior rendimento, a coloração mais diferente em relação a seu substrato e, principalmente, foi o mais fácil de dissolver nos solventes deuterados dispostos para realização das análises de RMN. De modo geral, compostos a base de C_{60} demonstraram péssimas solubilidade em CDCl_3 sendo praticamente insolúveis em DMSO-d_6 .

Figura 72: Comparação entre os espectros HMBC de **R5** e PCBM puro.

Fonte: O próprio autor.

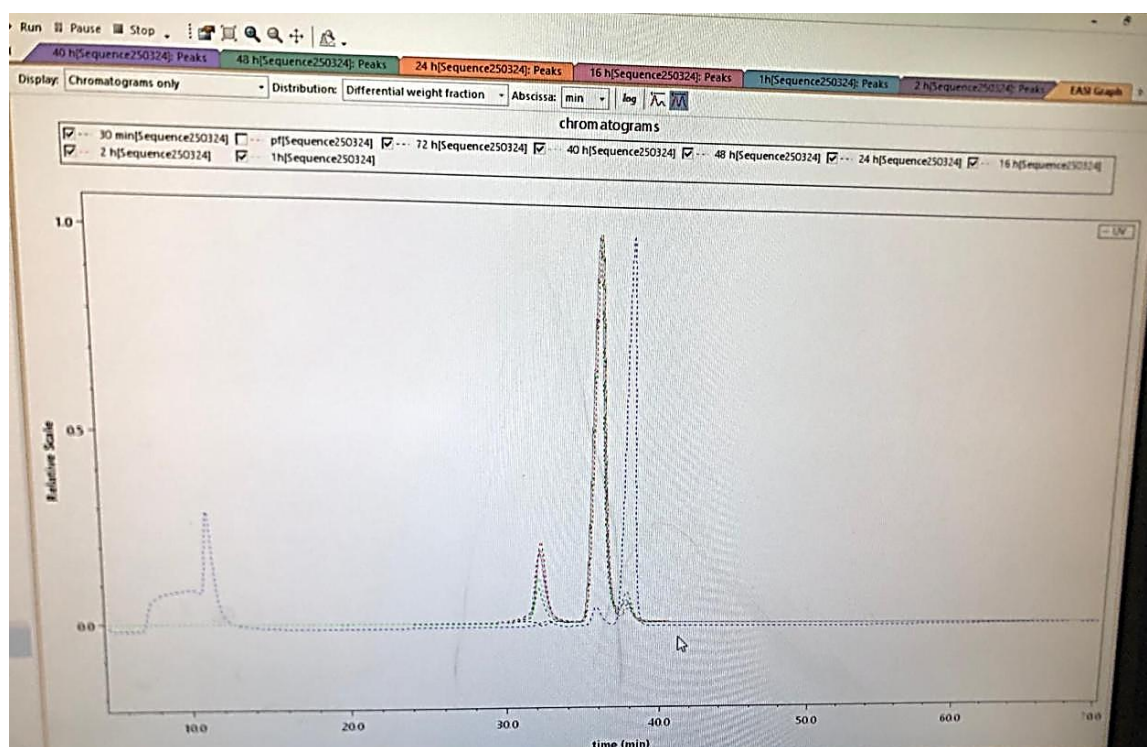
Um dos objetivos propostos inicialmente foi a busca pela ancoragem dos derivados quinolínicos aos fulerenos justamente pela possível melhora da solubilidade destes compostos em solventes orgânicos comuns pela facilidade na formação de filmes, além é claro de um acréscimo nas propriedades ópticas dos produtos. Ao não ser observadas grandes alterações neste sentido da solubilidade optou-se principalmente em trabalhar com o composto que, por hora, tenha gerado o melhor resultado. Pelos sinais obtidos nas análises de RMN é possível afirmar positivamente a respeito da formação de novas ligações, porém em baixa escala, sugerindo provavelmente a formação de oligômeros, ou seja, formação de um produto contendo poucas unidades dos monômeros inseridos no frasco reacional.

4.3. ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA POR EXCLUSÃO DE TAMANHO

Resultados e discussão

Com esses resultados obtidos, foi realizada a análise de cromatografia por exclusão de tamanho, ou size exclusion chromatography (SEC), por vezes também tratada como cromatografia de permeação em gel (gel permeation chromatography – GPC) em busca de confirmar a formação do poli-PCBM ou ao menos a formação de dímeros ou mesmo oligômeros. O espectro obtido pela análise confirmou a obtenção de oligômeros, provavelmente devido ao pico largo abaixo tempo de retenção na coluna cromatográfica. O resultado está apresentado na Figura 73, sendo uma encorajadora prévia dos resultados desejados. Foram injetadas 9 amostras para acompanhar a evolução da reação e formação de um composto mais complexo. As alíquotas foram coletadas em: 0,5; 1; 2; 16; 24; 40; 48; 72 horas e produto final todos dissolvidos em THF em uma concentração de 1 mg/mL. Outras análises não foram efetuadas por problemas técnicos com o equipamento.

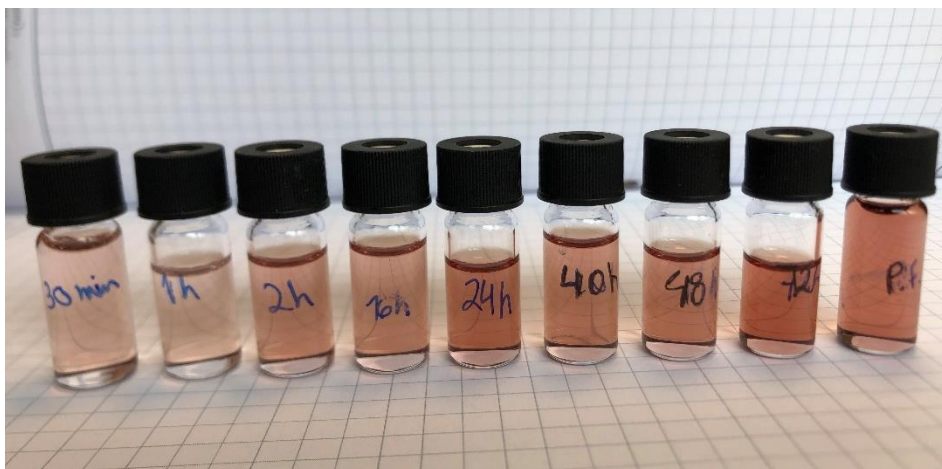
Figura 73: Resultados obtidos após as corridas de cromatografia por exclusão de tamanho que indicam o avanço da reação na formação de um produto de maior tamanho molecular.



Fonte: O próprio autor.

As diferenças visuais entre as amostras foram claramente notadas como mostra a Figura 74, indicando a formação de um produto diferente daquele do início da reação

Figura 74: Amostras preparadas para injeção no cromatógrafo de exclusão de tamanho.



Fonte: O próprio autor.

As análises para as demais amostras serão realizadas em trabalhos futuros já que os seis meses de estágio foram curtos para análises mais aprofundadas e complexas de novas rotas reacionais com pouca margem para otimização de síntese ou problemas técnicos relacionados às análises.

4.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO UV-VIS

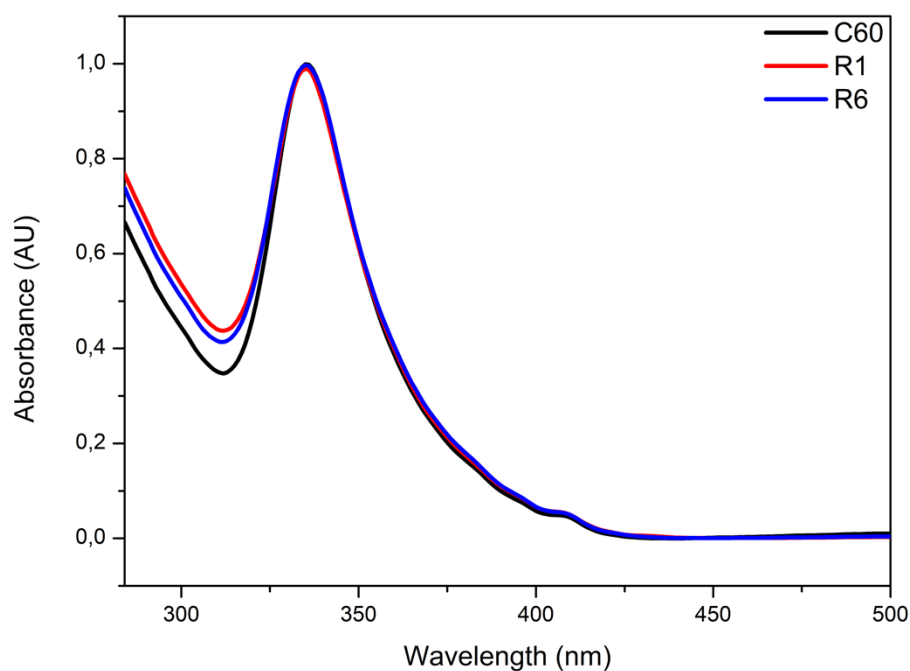
Dando continuidade às análises dos produtos obtidos, foram realizadas medidas espectroscópicas na região do UV-Vis em busca de diferenças nos perfis espectrais em relação aos substratos fullerênicos.

Vale ressaltar que as curvas foram normalizadas para melhor comparação dos dados e que nenhuma medida ultrapassou 1,5 de intensidade, pois valores acima deste comprometem a confiabilidade dos dados.

Observando a Figura 75, que trata da comparação entre os produtos **R1** e **R6** que utiliza C_{60} como substrato, nota-se que não houve alterações significativas nas curvas ao comparar o reagente com os produtos obtidos. Para este breve estudo, foi utilizado como solvente o tolueno, cujo *cut-off* acontece em 284 nm. Eram esperadas algumas alterações espectrais, principalmente em torno de 350 a 400 nm, região em que ocorre a absorção dos derivados de quinolina utilizados para estes experimentos. Este resultado pode ser explicado como a baixa conversão do substrato em polímeros/oligômeros, baixa solubilidade do produto formado em relação ao tolueno, o tamanho da quinolina ancorada em relação ao fullereno pode não promover o efeito

desejado. Além disso, pode ser que a reação extinga os grupos funcionais que estavam na quinolina antes da reação, o que pode dificultar uma comparação direta com os comprimentos de onda desses compostos antes que eles reajam.

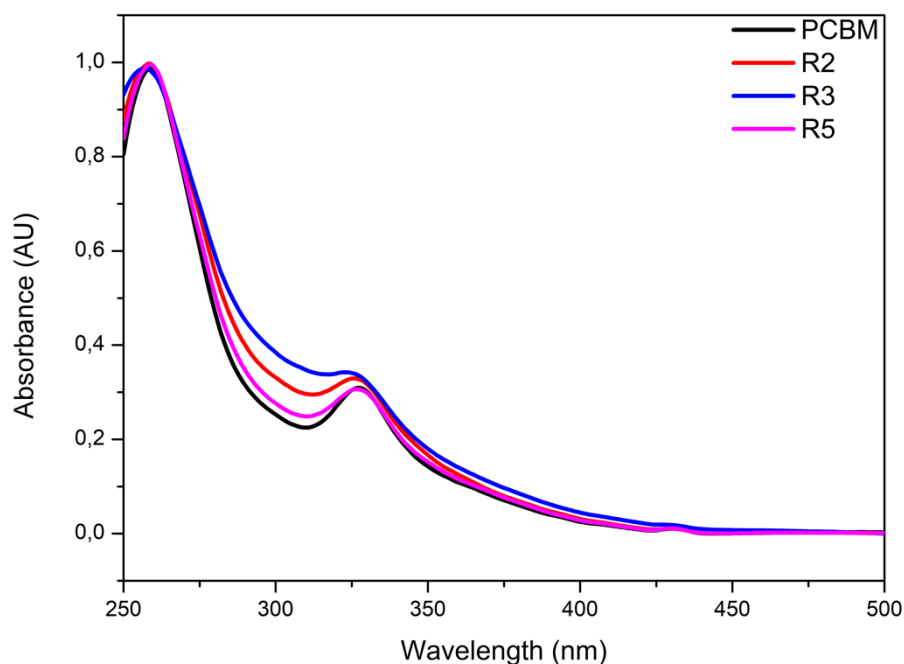
Figura 75: Espectros de absorção no UV-vis dos compostos contendo o C60 como substrato.



Fonte: O próprio autor.

Ao comparar os resultados obtidos em **R2**, **R3** e **R5** com o respectivo substrato (PCBM) ilustrados na Figura 76, foi possível notar uma pequena alteração não no deslocamento batocrômico ou hipsocrômico, mas no deslocamento hiperocrômico, uma vez que a intensidade em torno de 300 a 350 nm foi levemente acentuada, indicando uma possível alteração estrutural quando comparado ao PCBM. Destaca-se a alteração que ocorre em **R5**, composto já citado e que foi estudado em termos de RMN e GPC, sendo o UV-vis outra técnica que corrobora a ideia de formação de um novo material.

Figura 76: Espectros de absorção no UV-vis dos compostos contendo o PCBM como substrato.



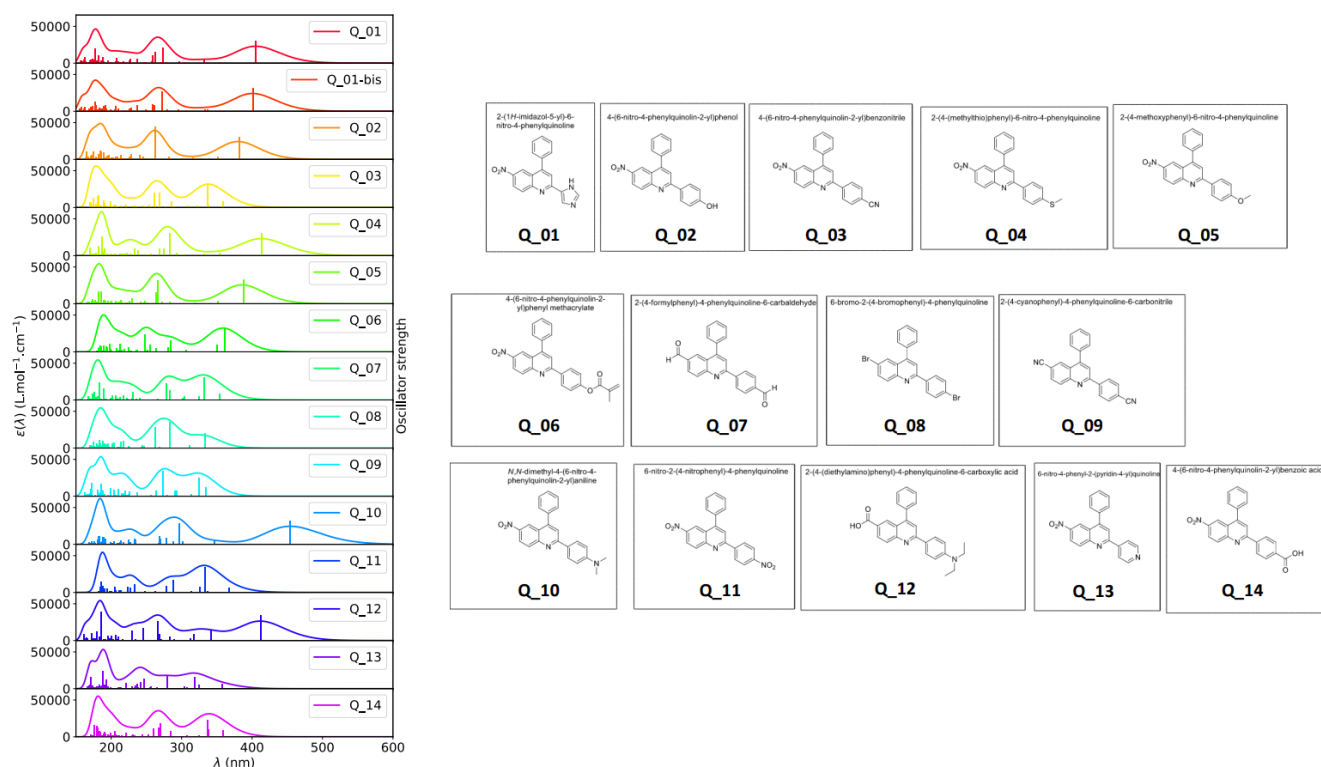
Fonte: O próprio autor.

4.5. CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

Aproveitando a parceria com o Prof. Dr. Didier Begué que trabalha exclusivamente com cálculos teóricos, foi proposta a realização de um estudo computacional dos derivados quinolínicos levados para a instituição estrangeira. Os resultados obtidos foram estimativas relacionadas aos comprimentos de onda de absorção de tais compostos, tornando interessante entender a interferência que essas absorções causam no comportamento do material final quando é proposto o acoplamento com derivados de fulereno, alterando a absorção de luz do material. Os resultados podem ser observados na Figura 77.

Como era sabido, compostos que possuem a estrutura doador- π -aceptor apresentam absorções em comprimentos de onda menos energéticos (mais próximos do infravermelho) como ocorre com os compostos Q_01, Q_4, Q_10 e Q_12. Entretanto, ao levar em conta que são necessários grupos capazes de se ancorar em substratos de fulereno, nem todos esses compostos são capazes de realizar estas reações e, por isso, inicialmente optou-se por trabalhar com os derivados Q_03, Q_07 e Q_09 que não possuem exatamente a configuração mais favorável para absorção em comprimentos de onda mais próximos do infravermelho.

Figura 77: Espectros de absorção para os derivados quinolínicos estimados por cálculos computacionais.



Fonte: O próprio autor.

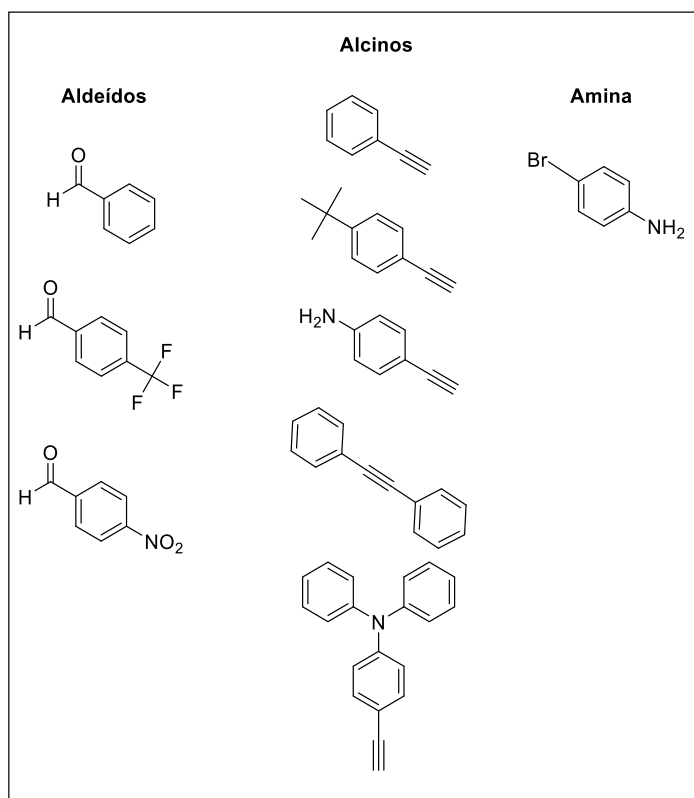
Além dos cálculos de absorção, foram realizados cálculos energéticos de HOMO e LUMO para prever em quais regiões da molécula as transformações químicas eram mais propensas a ocorrer, pois em certos pontos do alinhamento do projeto discutiu-se a possibilidade de inserção de grupos funcionais ao núcleo quinolínico ou ao anel fenílico localizado acima do nitrogênio que caracteriza a quinolina. Como já era sabido, estes grupos são praticamente inertes quando comparados aos grupos terminais presentes nos compostos, dificultando alterações sintéticas para adição de novos grupos funcionais que poderiam, por exemplo, auxiliar na absorção de luz pelas quinolinas ou mesmo melhorar sua solubilidade em solventes mais polares o que foi comprovado pelos estudos do Prof. Didier.

4.6. NOVAS IDEIAS PARA SÍNTESE DE QUINOLINAS E ANTRAZOLINAS

Durante o desenvolvimento deste trabalho e dentre as análises que nem sempre foram possíveis de serem realizadas imediatamente após as sínteses, foi realizado um breve levantamento sobre os reagentes disponíveis no IPREM para sintetizar diferentes quinolinas

que pudessem melhorar algumas propriedades desejadas para estes compostos visando suas aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Estes derivados são apresentados na Figura 78.

Figura 78: Reagentes encontrados no IPREM com potencial para uso para a produção de diferentes quinolinas.



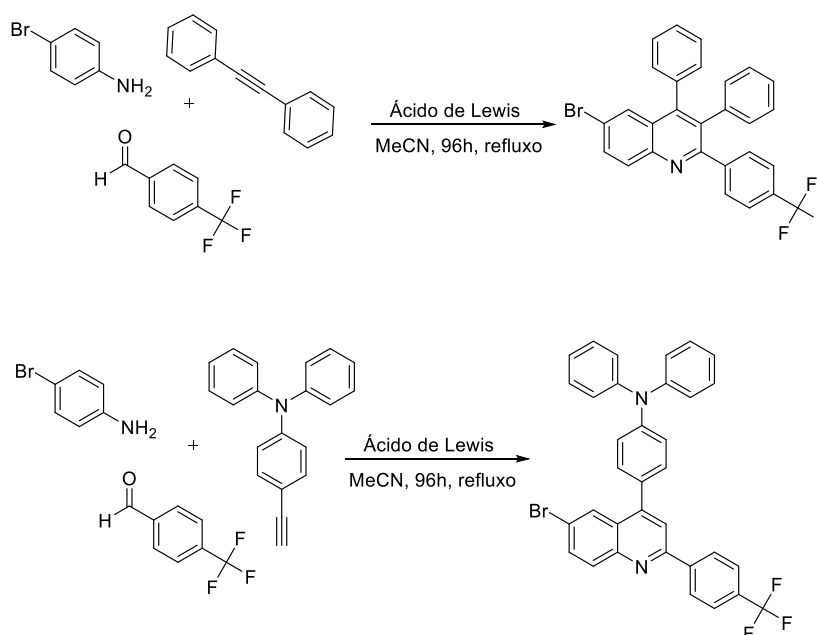
Fonte: O próprio autor.

Vale ressaltar que foi apenas uma busca no banco de dados do intituto e que não foram realizadas reações com todos esses reagentes uma vez que isso não estava incluso na proposta inicial. Além disso, alguns desses reagentes necessitavam liberação de outros pesquisadores por serem dedicados a projetos específicos, não sendo comuns a todos os usuários do laboratório. O Esquema 33 exemplifica algumas estruturas que poderiam ser produzidas com os reagentes apresentados na Figura 78, a maior vantagem seria a inserção de diferentes alcinos que podem, por exemplo, se transformar em grupos doadores e auxiliar na ressonância, consequentemente na absorção de compostos em comprimentos de onda mais próximos da região do infravermelho.

Como parte da proposta inicial do trabalho, foram estudadas alternativas para obtenção de derivados de antrazolínicos, lembrando que eles não foram sintetizados anteriormente pois não suportariam o transporte devido à falta de refrigeração. Estes compostos já foram estudados

pelo grupo de pesquisa do Prof. Luiz (orientador desta tese) e se mostraram instáveis à temperatura ambiente, geralmente sendo revertidos para quinolinas ou mesmo bases de Schiff. Vale lembrar que todos os derivados de quinolina com o grupo -NO_2 são substratos potenciais para a síntese de antrazolinas, desde que o grupo nitro seja reduzido ao grupo amino (-NH_2), o que pode ser obtido por uma reação com LiAlH_4 ou hidrazina, por exemplo.

Esquema 33: Exemplos de quinolinas possíveis de serem sintetizadas no IPREM.

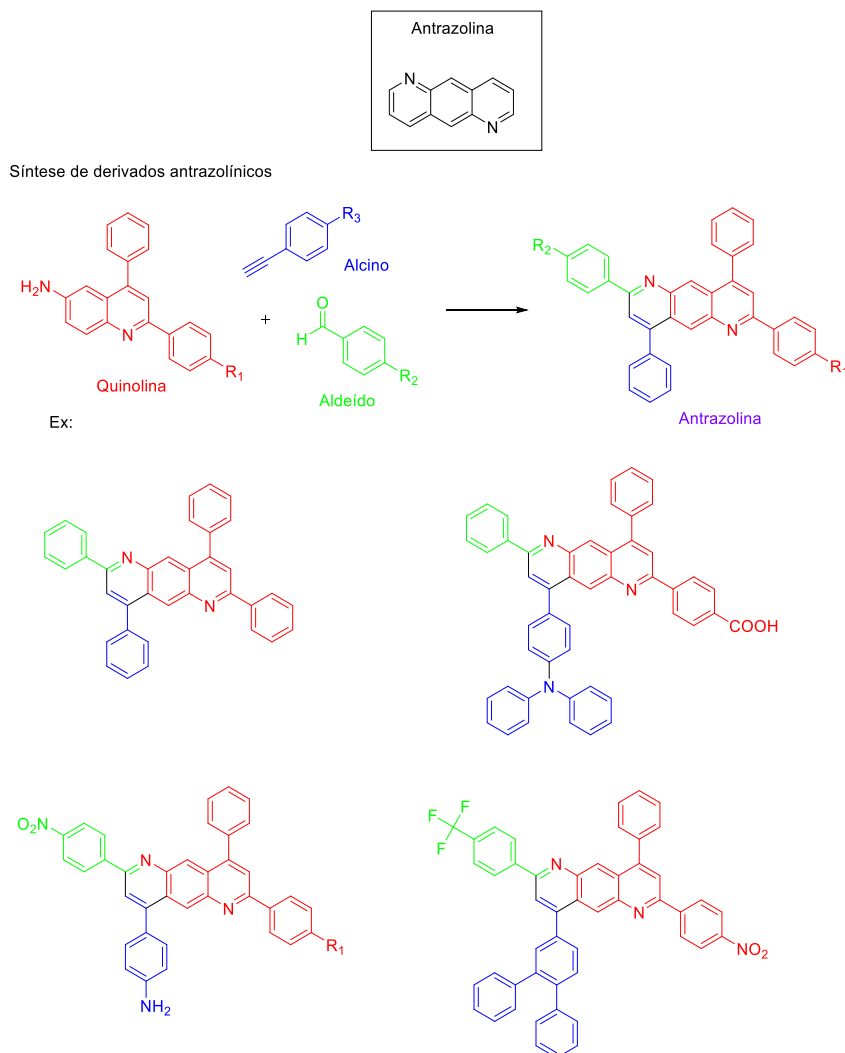


Fonte: O próprio autor.

Utilizando aminoquinolinas reduzidas a partir das nitroquinolinas na presença de um derivado de aldeído e um derivado de alcino, podem ser produzidas as antrazolinas, compostos maiores e mais conjugadas em relação as quinolinas, inclusive tendo a vantagem de poderem ser sintetizadas para produzir estruturas simétricas.

Reunindo as ideias sobre quinolinas que foram previamente elucidadas, outro *brainstorm* foi realizado, mas dessa vez utilizando as quinolinas disponíveis e os reagentes existentes no estoque do IPREM que poderiam ser interessantes para a produção de novos compostos. Essas ideias estão apresentadas no Esquema 34.

Esquema 34: Ilustração das estruturas para a obtenção de derivados antrazolínicos utilizando reagentes disponíveis no IPREM.



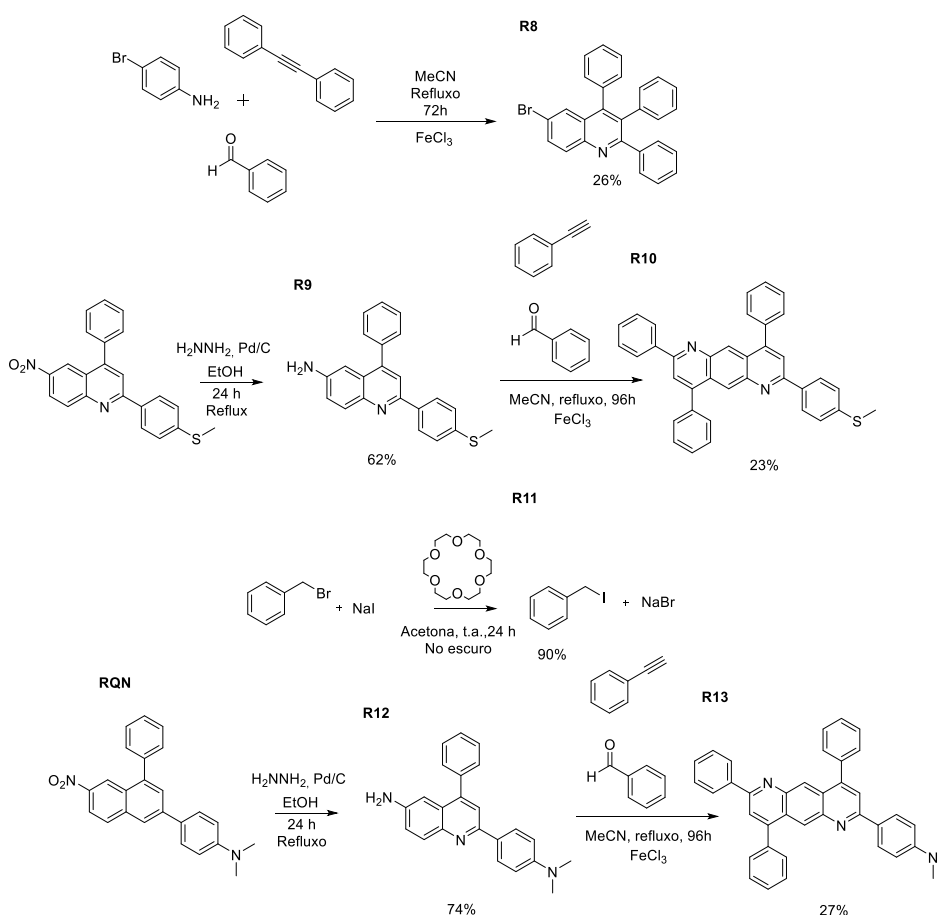
Fonte: O próprio autor.

4.7. SÍNTESE DE NOVOS DERIVADOS

Aproveitando ainda os momentos em que as análises estavam em andamento, bem como as principais reações deste trabalho (que já foram apresentadas), foi de interesse deste trabalho tentar a síntese de novos compostos que pudessem ser úteis para o estudo em geral, destacando principalmente as antrazolinas (Esquema 35). A reação para a produção de **R8** foi uma tentativa de utilizar um alcino diferente daquele presente em todos os outros compostos levados para os estudos. Além disso, o grupo do Prof. O Dr. Luiz ainda não investigou o uso de um alcino diferente do fenilacetileno para a produção de derivados quinolínicos mesmo com o largo

conhecimento adquirido há anos na síntese destes compostos, portanto, um ensaio bem-sucedido com o difenilacetileno poderia abrir uma gama interessante para a produção de compostos com novas propriedades. Já **R9** foi uma redução, também já amplamente difundida, para a produção de quinolinas contendo um grupo amino, servindo posteriormente como substrato para a produção de **R10**, que consiste na adição de um alcino e um derivado de aldeído, formando uma antrazolina, que é de maior interesse óptico do que a respectiva quinolina. A reação para a produção do composto **R11** foi um trabalho paralelo solicitado pelo Prof. Roger em busca de uma alta conversão de brometo de benzila à iodeto de benzila, utilizando o 18-crown-6 como catalisador, parte de um estudo para um artigo submetido. As reações para a produção de **R12** e **R13** foram semelhantes a **R9** e **R10**, mudando apenas a quinolina a ser modificada.

Esquema 35: Outras reações realizadas durante o desenvolvimento do trabalho.

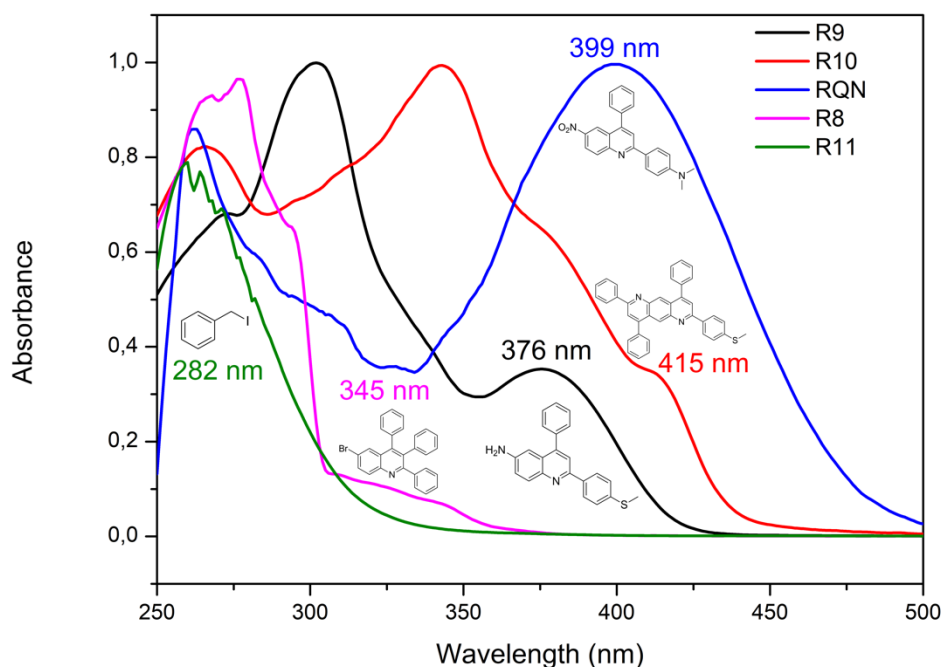


Fonte: O próprio autor

Para obtenção de dados tangíveis sobre os comprimentos de onda de absorção das quinolinas e antrazolinas, novas medidas UV-Vis (Figura 79) foram realizadas, dessa vez somente com esses compostos, usando diclorometano como solvente para prepare de soluções

com concentração em torno de 1×10^{-5} M. A partir dos espectros nota-se claramente o grande deslocamento batocrômico que ocorre entre a aminoquinolina **R9** e sua respectiva antrazolina, **R10**. Esse deslocamento é de quase 40 nanômetros, uma diferença consideravelmente grande quando se trata de uma molécula orgânica pequena. Também chama a atenção o comprimento máximo de absorção da nitroquinolina com o grupo dimetilamino (**RQN**), que foi medido antes de ser submetida à reação de redução e posterior produção de sua respectiva antrazolina, algo que poderá ser feito no futuro.

Figura 79: Comparação entre os espectros UV-Vis dos derivados de quinolina e antrazolínicos.



Fonte: O próprio autor.

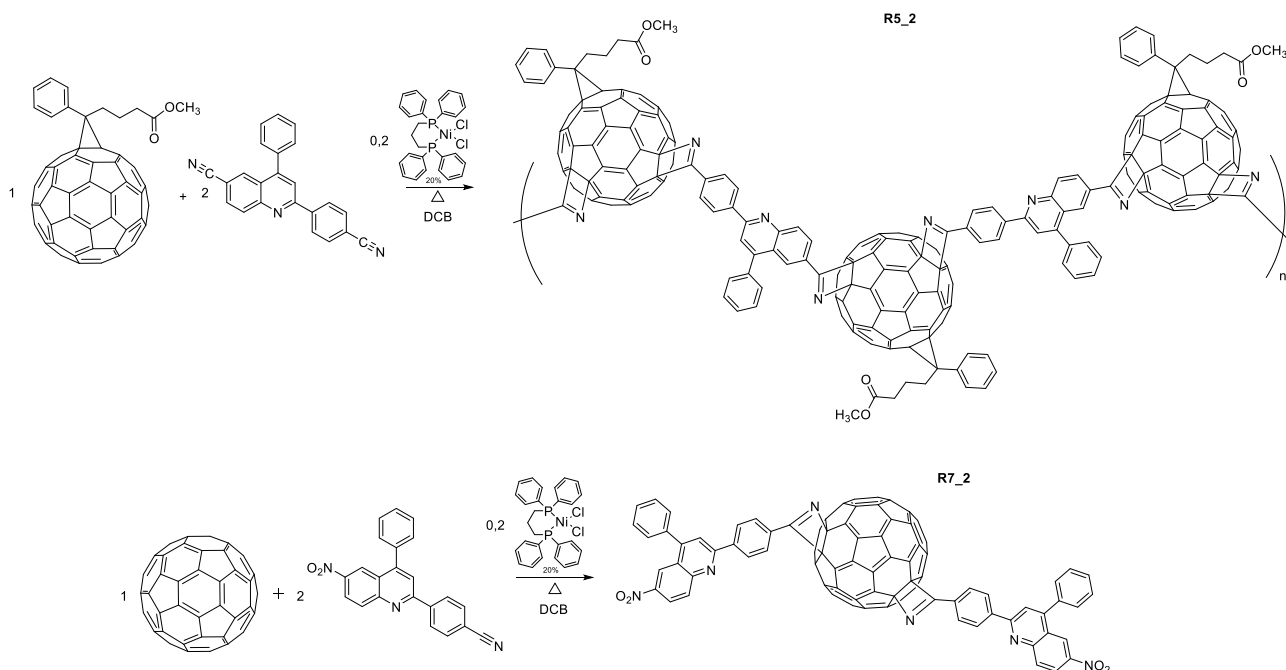
Foi medido também o produto obtido na reação **R8**, uma nova quinolina que, como esperado, apresentou uma absorção mais deslocada hipsocromicamente em relação às demais devido à falta de grupos doadores que pudessem auxiliar na ressonância das ligações conjugadas. Porém foi possível concluir que o uso do difenilacetileno pode ser uma boa alternativa na produção de novos derivados de quinolina.

4.8. REPETINDO ALGUMAS REAÇÕES

Retornando ao trabalho em parceria com o Professor Dr. Didier Begué, foram selecionados dois compostos considerados de grande interesse para o grupo, além de demonstrarem uma nova rota sintética, o rendimento reacional foi levado em conta para a escolha dos produtos **R5** e **R7** que foram submetidos a estudos teóricos para estimar seus comprimentos máximos de absorção e posteriormente fossem comparados com os espectros obtidos experimentalmente de modo a validar o método computacional empregado.

Segundo estudos do Prof. Didier a entrada de duas unidades do derivado quinolínico CN-Q-CN ao PCBM deveria resultar em um deslocamento de aproximadamente 50 nm em relação ao substrato não substituído. Isso não foi verificado experimentalmente como discutido anteriormente por meio da Figura 76. Portanto, objetivou-se repetir a síntese, agora trocando o solvente de *o*-xileno (ponto de ebulição 145°C) para 1,2-diclorobenzeno (ponto de ebulição 179°C), além de aumentar a massa do catalisador de 10% para 20%, como mostra o Esquema 36, em busca de melhorar a conversão dos reagentes em produtos.

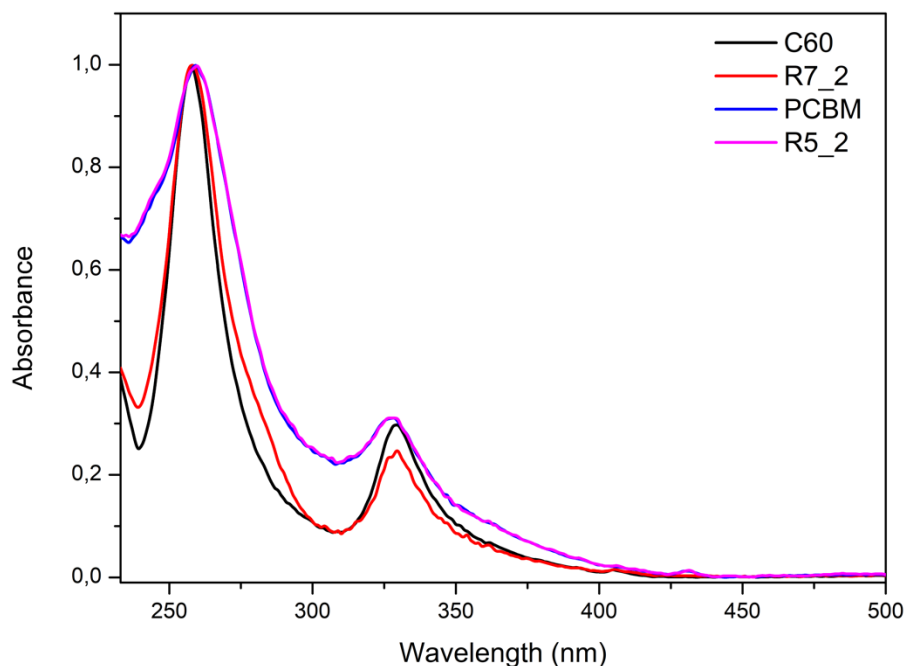
Esquema 36: Repetição das reações **R5** e **R7** com algumas mudanças nas condições reacionais.



Fonte: O próprio autor

Após a obtenção dos produtos, que se mostraram muito semelhantes aos obtidos anteriormente, novas medidas de UV-Vis foram realizadas e estão apresentadas na Figura 80.

Figura 80: Comparação entre os espectros UV-Vis de PCBM, C60 e seus derivados.



Fonte: O próprio autor

Pelos resultados obtidos experimentalmente, novamente não foi possível observar uma grande mudança no perfil de absorção na região do UV-Vis ao comparar C₆₀ e **R7_2**. Observando os espectros, notamos apenas um deslocamento hipocrômico próximo a 330 nm, e um alargamento da banda localizada mais a esquerda do espectro, algo que pode indicar uma mudança estrutural, porém distante do previsto pelo cálculo computacional. É preciso levar em conta que métodos teóricos consideram algumas condições para as medidas, mas é impossível prever com perfeita precisão os valores a serem alterados. De fato, é esperado que haja uma mudança nos perfis das curvas, mas isso é algo que ainda precisa ser analisado com mais profundidade em outras análises, especialmente porque a espectroscopia UV-Vis é uma boa técnica, mas não suficiente para prever o sucesso de uma mudança estrutural como proposta.

Mesmo assim, é preciso destacar que graficamente a mudança entre C₆₀ e **R7_2** é mais anunciada que a mudança observada entre PCBM e **R5_2**, que praticamente não apresentou mudança. Isso pode ser atribuído à formação não exatamente do polímero PCBM ligado por

quinolinas, mas também ao tamanho e conformação da estrutura formada, o que pode não favorecer uma grande alteração na absorção de energia por essa espécie formada.

Novas análises precisam ser realizadas para confirmar a formação de oligômeros, dímeros ou polímeros, principalmente em GPC, esse é o caminho a ser seguido por esse trabalho para determinar com convicção a formação desses novos materiais que podem ser úteis em termos de solubilidade e melhores características elétricas, conhecendo a capacidade dos derivados quinolínicos de atuarem como doadores de elétrons para substratos fulerenos.

4.9. ANÁLISES TÉRMICAS (TG-DTA/DTG E DSC)

Uma técnica interessante que pode dizer muito sobre alterações na estruturais do material final é o estudo termogravimétrico que pode determinar a estabilidade das amostras. Foram selecionados os compostos com maior potencial de acordo com os estudos anteriores: **R2**, **R5** e **R7**, sendo os dois últimos a repetição de suas reações, ou seja, **R5_2** e **R7_2**. As amostras foram trazidas para o Brasil para análises que serão publicadas em trabalhos futuros nessa linha de pesquisa.

4.10. VOLTAMETRIA CÍCLICA

As amostras **R2**, **R5_2** e **R7_2** foram trazidas ao Brasil e suas medidas de voltametria cíclica serão melhor analisadas em trabalhos futuros de parceria com a Prof^a. Dra. Clarissa Olivati, da Unesp de Presidente Prudente, que também faz parte da rede do Prof. Roger Hiorns.

5 CONCLUSÃO

A partir das análises realizadas e dos dados obtidos é possível confirmar o parcial sucesso na síntese de derivados fullerênicos (C_{60} e PCBM) contendo ligantes quinolínicos em sua estrutura. Estudos de RMN, SEC e TGA apontaram para sutis diferenças entre os produtos obtidos e os substratos de partida, principalmente no que se diz respeito ao composto **R5**, obtido por meio de uma reação de Diels-Alder utilizando derivados quinolínicos com grupamentos ciano como dienófilos e o PCBM como dienos, uma metodologia ainda não publicada na literatura. Apesar de indicar a reação, novos estudos precisam ser feitos de modo a confirmar o tamanho e o peso molecular dos produtos, o que pode confirmar a geração de polímeros ou oligômeros, além de ser importante uma melhor triagem que vise a otimização de rotas sintéticas para a ancoragem dos derivados quinolínicos aos fulerenos. Outras classes de moléculas podem ajudar no objetivo de tornar os poli-fulerenos mais solúveis em solventes orgânicos comuns e consequentemente a formação de filmes uniformes, como é o caso das antrazolinas que podem ser produzidas a partir das quinolinas utilizadas neste estudo. Estes compostos apresentam maior conjugação e, consequentemente, podem auxiliar em melhores performances optoeletrônicas de dispositivos que as utilizem ligadas aos fulerenos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABKOWITZ, M. A. et al. Photoconductivity in conjugated rigid-rod polyquinolines. **Solid state communications**, v. 83, n. 11, p. 937–941, 1992.

ACHESON, R. M.; PROCTOR, G.; CRITCHLEY, S. R. Tetramethyl 3-bromo-7a, 8, 9, 9a-tetrahydrocyclobuta [4, 5] pyrrolo [1, 2-a] quinoline-7, r-7a, t-9, c-9a-tetracarboxylate. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 33, n. 3, p. 916–918, 1977.

AGRAWAL, A. K.; JENEKHE, S. A. Synthesis and processing of heterocyclic polymers as electronic, optoelectronic, and nonlinear optical materials. 2. New series of conjugated rigid-rod polyquinolines and polyanthrazolines. **Macromolecules**, v. 26, n. 5, p. 895–905, mar. 1993.

ALAM, M. M.; JENEKHE, S. A. Nanolayered Heterojunctions of Donor and Acceptor Conjugated Polymers of Interest in Light Emitting and Photovoltaic Devices: Photoinduced Electron Transfer at Polythiophene/Polyquinoline Interfaces. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 13, p. 2479–2482, 1 abr. 2001.

ALARCON, R. T. et al. Produção e caracterização de um novo polímero termoplástico a partir do óleo de linhaça e glicerol seguindo os princípios da química verde. **Rev. Virtual Química**, v. 9, p. 163–175, 2016.

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

ALARCON, R. T. et al. Use of DSC in degree of conversion of dimethacrylate polymers: easier and faster than MIR technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, n. 2, p. 1423–1427, maio 2018.

ALARCON, R. T. et al. Synthesis of luminescent polymers in the UV light region from dimethacrylate monomer using novel quinoline dyes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 19, p. 47461, 15 maio 2019.

ALARCON, R. T. et al. A deep investigation into the thermal degradation of urethane dimethacrylate polymer. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 4, p. 3083–3097, fev. 2022.

ALBARRÁN-PREZA, E. et al. Sweet polymers: Synthesis and characterization of xylitol-based epoxidized linseed oil resins. **European Polymer Journal**, v. 75, p. 539–551, 2016.

ALESSANDRO, L. et al. Dens invaginatus with necrotic pulp in a right maxillary lateral incisor with preserved vitality. **Journal of Conservative Dentistry and Endodontics**, v. 21, n. 1, p. 109–113, 2018.

ALGAMAIAH, H.; SILIKAS, N.; WATTS, D. C. Polymerization shrinkage and shrinkage stress development in ultra-rapid photo-polymerized bulk fill resin composites. **Dental Materials**, v. 37, n. 4, p. 559–567, 2021.

ALLOUCHE, A. Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174–182, 15 jan. 2011.

ALVES, G. G. et al. Molecular modeling of low bandgap diblock co-oligomers with π -bridges for applications in photovoltaics. **Computational Materials Science**, v. 152, p. 12–19, 2018.

ALVIM, H. H. Análise dos fotoiniciadores presentes em resinas compostas em função da cor. [s.d.].

AMINOROAYA, A. et al. A review of dental composites: Challenges, chemistry aspects, filler influences, and future insights. **Composites Part B Engineering**, v. 216, p. 108852, 1 jul. 2021.

ANANDAKRISHNAN, N. et al. Fast Stereolithography Printing of Large-Scale Biocompatible Hydrogel Models. **Advanced Healthcare Materials**, v. 10, n. 10, p. 2002103, maio 2021.

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

ANDRZEJEWSKA, E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. **Progress in polymer science**, v. 26, n. 4, p. 605–665, 2001.

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**, v. 2, n. 23, p. 8713–8720, 2012.

ARISAWA, M. et al. Development of novel reactions using ruthenium carbene catalyst and its application to novel methods for preparing nitrogen-containing heterocycles. **Journal of organometallic chemistry**, v. 690, n. 24–25, p. 5398–5406, 2005.

Autor. Disponível em:
<https://teses.usp.br/index.php?option=com_jumi&fileid=17&Itemid=160&id=07A7CD940340&lang=pt-br>. Acesso em: 16 ago. 2024.

BAI, J.; QIAN, Y. Construction of an NIR and lysosome-targeted quinoline-BODIPY photosensitizer and its application in photodynamic therapy for human gastric carcinoma cells. **Dyes and Pigments**, v. 181, p. 108615, 2020.

BAIL, R. Effect of Visible Light Absorber Containing Quinoline Yellow, Azorubine and Green S on Process Control in Microstereolithography. **Key Engineering Materials**, v. 753, p. 194–199, 2017.

BAKRY, R. et al. Medicinal applications of fullerenes. **International journal of nanomedicine**, v. 2, n. 4, p. 639–649, 2007.

BANGCUYO, C. G. et al. Quinoline-Containing, Conjugated Poly(aryleneethynylene)s: Novel Metal and H⁺-Responsive Materials. **Macromolecules**, v. 35, n. 5, p. 1563–1568, 1 fev. 2002.

BANGCUYO, C. G. et al. Quinoxaline-Based Poly(aryleneethynylene)s. **Macromolecules**, v. 36, n. 3, p. 546–548, 1 fev. 2003.

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**, v. 127, p. 434–441, 2017.

BARBOZA, B. H.; GOMES, O. P.; BATAGIN-NETO, A. Polythiophene derivatives as chemical sensors: a DFT study on the influence of side groups. **Journal of Molecular Modeling**, v. 27, n. 1, p. 17, jan. 2021.

BARGHI, N.; BERRY, T.; HATTON, C. Evaluating intensity output of curing lights in private dental offices. **Journal of the American Dental Association (1939)**, v. 125, n. 7, p. 992–996, 1994.

BARSZCZEWSKA-RYBAREK, I. M. A guide through the dental dimethacrylate polymer network structural characterization and interpretation of physico-mechanical properties. **Materials**, v. 12, n. 24, p. 4057, 2019.

BATAGIN-NETO, A. et al. Modelling polymers with side chains: MEH-PPV and P3HT. **Molecular Simulation**, v. 39, n. 4, p. 309–321, abr. 2013.

BAYNE, S. C.; HEYMANN, H. O.; SWIFT JR, E. J. Update on dental composite restorations. **Journal of the American Dental Association (1939)**, v. 125, n. 6, p. 687–701, 1994.

BENANTI, T. L.; VENKATARAMAN, D. Organic Solar Cells: An Overview Focusing on Active Layer Morphology. **Photosynthesis Research**, v. 87, n. 1, p. 73–81, jan. 2006.

Best Research-Cell Efficiency Chart. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>. Acesso em: 6 set. 2024.

BHAKTA, P.; BARTHUNIA, B. Fullerene and its applications: A review. **Journal of Indian Academy of Oral Medicine and Radiology**, v. 32, n. 2, p. 159, jun. 2020.

BISAGLIA, M. et al. C₃-Fullero- tris -Methanodicarboxylic Acid Protects Cerebellar Granule Cells from Apoptosis. **Journal of Neurochemistry**, v. 74, n. 3, p. 1197–1204, mar. 2000.

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

BUSATO, P. DO M. R. et al. Evaluation of the fluorescence of enamel and dentin composite resins from different commercial sources. **Polímeros**, v. 25, p. 200–204, 2015.

CAKMAKLI, B. et al. Synthesis and Characterization of Polymeric Linseed Oil Grafted Methyl Methacrylate or Styrene. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, n. 7, p. 649–655, 14 jul. 2004.

CAMPOS, L. M. et al. Extended Photocurrent Spectrum of a Low Band Gap Polymer in a Bulk Heterojunction Solar Cell. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 16, p. 4031–4033, 1 ago. 2005.

CAUGHMAN, W. F.; RUEGGERBERG, F. A.; CURTIS JR, J. W. Clinical guidelines for photocuring: restorative resins. **The Journal of the American Dental Association**, v. 126, n. 9, p. 1280–1286, 1995.

CAUSA', M. et al. The fate of electron–hole pairs in polymer:fullerene blends for organic photovoltaics. **Nature Communications**, v. 7, n. 1, p. 12556, 2 set. 2016.

CHANG, M.-C. et al. Inducing cathepsin L expression/production, lysosomal activation, and autophagy of human dental pulp cells by dentin bonding agents, camphorquinone and BisGMA and the related mechanisms. **Biomaterials Advances**, v. 145, p. 213253, 2023.

CHANG, P. Y.; YANG, C. H. Photopolymerization of electroactive film applied to full polymer electrochromic device. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 11, n. 3, p. 176, 2017.

CHEN, B. et al. Pd(II) Coordination Sphere Engineering: Pyridine Cages, Quinoline Bowls, and Heteroleptic Pills Binding One or Two Fullerenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 22, p. 8907–8913, 5 jun. 2019.

CHEN, C. H.; SHI, J. Metal chelates as emitting materials for organic electroluminescence. **Coordination chemistry reviews**, v. 171, p. 161–174, 1998.

CHIRLIAN, L. E.; FRANCL, M. M. Atomic charges derived from electrostatic potentials: A detailed study. **Journal of Computational Chemistry**, v. 8, n. 6, p. 894–905, set. 1987.

CHISINI, L. A. et al. Skin color affect the replacement of amalgam for composite in posterior restorations: a birth-cohort study. **Brazilian Oral Research**, v. 33, p. e54, 2019.

CHRISTMANN, J. et al. Triazine-Based Type-II Photoinitiating System for Free Radical Photopolymerization: Mechanism, Efficiency, and Modeling. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 218, n. 18, p. 1600597, set. 2017.

COLEONE, A. P.; BARBOZA, B. H.; BATAGIN-NETO, A. Polypyrrole derivatives for detection of toxic gases: A theoretical study. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 32, n. 11, p. 4464–4478, nov. 2021.

COLSON, P. et al. **Chloroquine and hydroxychloroquine as available weapons to fight COVID-19. International journal of antimicrobial agents** Elsevier, , 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/am/pii/S0924857920300820>>. Acesso em: 13 ago. 2024

CONDON, J. R.; FERRACANE, J. L. In vitro Wear of Composite with Varied Cure, Filler Level, and Filler Treatment. **Journal of Dental Research**, v. 76, n. 7, p. 1405–1411, jul. 1997.

CONSTANTINO, M. G. Química orgânica: curso básico universitário. 2008.

CONYERS, J. Biomedical applications of functionalized fullerene-based nanomaterials. **International Journal of Nanomedicine**, p. 261, nov. 2009.

CORNELL, W. D. et al. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 19, p. 5179–5197, maio 1995.

COSA, G. Photodegradation and photosensitization in pharmaceutical products: Assessing drug phototoxicity. **Pure and applied chemistry**, v. 76, n. 2, p. 263–275, 2004.

CRAIG, R. G. Chemistry, composition, and properties of composite resins. **Dental Clinics of North America**, v. 25, n. 2, p. 219–239, 1981.

CRESPO-HERNÁNDEZ, C. E.; VOGT, R. A.; SEALEY, B. On the primary reaction pathways in the photochemistry of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. **Mod. Chem. Appl**, v. 1, n. 3, p. 1–7, 2013.

CRIQUI, A. et al. Electron Spin Resonance Spin Trapping Technique: Application to the Cleavage Process of Photoinitiators. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 209, n. 21, p. 2223–2231, 6 nov. 2008.

CZARNIK, A. W. Chemical Communication in Water Using Fluorescent Chemosensors. **Accounts of Chemical Research**, v. 27, n. 10, p. 302–308, 1 out. 1994.

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**, v. 138, n. 12, p. 1249–1252, dez. 2007.

DART, E. C. et al. **Method of repairing teeth using a composition which is curable by irradiation with visible light**. Google Patents, , 16 maio 1978. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US4089763A/en>>. Acesso em: 21 ago. 2024

DE ANDRADE, A.; DOS SANTOS, G. C.; DA SILVA-FILHO, L. C. Synthesis of Quinoline Derivatives by Multicomponent Reaction Using Niobium Pentachloride as Lewis Acid. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 52, n. 1, p. 273–277, jan. 2015a.

DE ANDRADE, A.; DOS SANTOS, G. C.; DA SILVA-FILHO, L. C. Synthesis of Quinoline Derivatives by Multicomponent Reaction Using Niobium Pentachloride as Lewis Acid. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 52, n. 1, p. 273–277, jan. 2015b.

DE LIMA, A. L. X. et al. Avaliação do grau de conversão de resinas compostas fotoativadas em diferentes tempos e potências. **Revista da Faculdade de Odontologia-UPF**, v. 21, n. 2, 2016.

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**, v. 128, n. 3, p. 1671–1682, jun. 2017.

DE PROFT, F. et al. Atomic charges, dipole moments, and Fukui functions using the Hirshfeld partitioning of the electron density. **Journal of Computational Chemistry**, v. 23, n. 12, p. 1198–1209, set. 2002.

DENG, Y. et al. Life cycle assessment of flax-fibre reinforced epoxidized linseed oil composite with a flame retardant for electronic applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, p. 427–438, 2016.

Dentistry Market Outlook 2024 - 2028. Disponível em: <<https://www.reportlinker.com/clp/global/115677>>. Acesso em: 13 ago. 2024.

DIEDERICH, F.; THILGEN, C. Covalent Fullerene Chemistry. **Science**, v. 271, n. 5247, p. 317–324, 19 jan. 1996.

DOLLENDORF, C. et al. Polymerization of novel methacrylated anthraquinone dyes. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 453–459, 2013.

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**, v. 74, n. 42, p. 6144–6149, 2018.

DOS SANTOS, G. C. et al. Heterocyclic anthrazoline derivatives: a critical review. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 47, p. 18415–18432, 2019.

DOS SANTOS, G. C. et al. Environmental effects in nitroquinoline derivatives solutions: Solvatochromism, acid-base effect and ion-sensor investigation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1235, p. 130260, 2021.

DOS SANTOS, G. C. et al. Heterocyclic compounds as antiviral drugs: Synthesis, structure–activity relationship and traditional applications. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 58, n. 12, p. 2226–2260, dez. 2021.

DU, L.-L. et al. Clustering-triggered Emission of Cellulose and Its Derivatives. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 37, n. 4, p. 409–415, abr. 2019.

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

EREN, T. N. et al. Thioxanthone-functionalized 1, 6-heptadiene as monomeric photoinitiator. **Progress in Organic Coatings**, v. 128, p. 148–156, 2019.

FEHNEL, E. A. Friedländer Syntheses with o-Aminoaryl Ketones. I. Acid-Catalyzed Condensations of o-Aminobenzophenone with Ketones ¹. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 31, n. 9, p. 2899–2902, set. 1966.

FENG, L. et al. Polymer fluorescent probe for Hg (II) with thiophene, benzothiazole and quinoline groups. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 245, p. 441–447, 2017.

FERRACANE, J. L. Resin composite—state of the art. **Dental materials**, v. 27, n. 1, p. 29–38, 2011.

FOCHI, M.; CARUANA, L.; BERNARDI, L. Catalytic Asymmetric Aza-Diels–Alder Reactions: The Povarov Cycloaddition Reaction. **Synthesis**, v. 46, n. 02, p. 135–157, 10 dez. 2013.

FONDRIEST, J. Shade matching in restorative dentistry: the science and strategies. **International journal of Periodontics and restorative dentistry**, v. 23, n. 5, p. 467–480, 2003.

FOUASSIER, J.-P.; LALEVÉE, J. **Photoinitiators for polymer synthesis: scope, reactivity, and efficiency**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2012.

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

FRISCH, M.; CLEMENTE, F. MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, HP Hratchian, AF Izmaylov, J. Bloino and G. Zhe, Gaussian, v. 9, [s.d.].

GAUSSVIEW, V. 6.1, R. Dennington, TA Keith, JM Millam. **Semichem Inc**, 2016.

GECKELER, K. E. et al. Water-soluble quinolin-8-ol polymer for liquid-phase separation of elements. **Analytica chimica acta**, v. 230, p. 171–174, 1990.

GENOVESE, S. et al. An alternative quinoline synthesis by via Friedländer reaction catalyzed by Yb (OTf) 3. **Tetrahedron letters**, 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**, v. 50, n. 5, p. 514–519, 2009.

GHOLAMKHASS, B.; PECKHAM, T. J.; HOLDCROFT, S. Poly(3-hexylthiophene) bearing pendant fullerenes: aggregation vs. self-organization. **Polymer Chemistry**, v. 1, n. 5, p. 708, 2010.

GHOSH, P.; MITRA, P. S. Novel solvent effects in the photopolymerization of methyl methacrylate by use of quinoline–bromine charge-transfer complex as photoinitiator. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 15, n. 7, p. 1743–1758, jul. 1977.

GIANNINI, M. et al. Characterization of water sorption, solubility, and roughness of silorane- and methacrylate-based composite resins. **Operative dentistry**, v. 39, n. 3, p. 264–272, 2014.

GLADIALI, S. et al. Friedländer Synthesis of Chiral Alkyl-Substituted 1,10-Phenanthrolines. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 66, n. 2, p. 400–405, 1 jan. 2001.

GOGOI, A. et al. A Copper-Catalyzed Synthesis of 3-Aroylindoles via a sp^3 C–H Bond Activation Followed by C–C and C–O Bond Formation. **Organic Letters**, v. 15, n. 8, p. 1802–1805, 19 abr. 2013.

GRĄDZKA, E.; WYSOCKA-ŻOŁOPA, M.; WINKLER, K. Fullerene-Based Conducting Polymers: *n*-Dopable Materials for Charge Storage Application. **Advanced Energy Materials**, v. 10, n. 40, p. 2001443, out. 2020.

GRÄTZEL, M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 11, p. 1788–1798, 17 nov. 2009.

GÜGEL, A. et al. The repetitive Diels-Alder reaction: A new approach to [60]fullerene main chain polymers. **Tetrahedron**, v. 52, n. 14, p. 5007–5014, abr. 1996.

HAGE JR, E. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros**, v. 8, p. 6–9, 1998.

HAMBLIN, M. R. Fullerenes as photosensitizers in photodynamic therapy: pros and cons. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 17, n. 11, p. 1515–1533, 2018.

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

HASEEB, M. T. et al. Polysaccharides based superabsorbent hydrogel from Linseed: Dynamic swelling, stimuli responsive on–off switching and drug release. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 750–756, 2016.

HEATH, D. E.; COOPER, S. L. Chapter I. 2.2 polymers: basic principles. **Biomaterials Science-An Introduction to Materials in Medicine**, p. 64–79, 2013.

HEINTZE, S. D.; FORJANIC, M. Surface roughness of different dental materials before and after simulated toothbrushing in vitro. **OPERATIVE DENTISTRY-UNIVERSITY OF WASHINGTON-**, v. 30, n. 5, p. 617, 2005.

HEMINGS, E. B. et al. A Detailed Kinetic Study of Pyrolysis and Oxidation of Glycerol (Propane-1,2,3-triol). **Combustion Science and Technology**, v. 184, n. 7–8, p. 1164–1178, jul. 2012.

HIORNS, R. C. et al. Main-Chain Fullerene Polymers for Photovoltaic Devices. **Macromolecules**, v. 42, n. 10, p. 3549–3558, 26 maio 2009.

HIORNS, R. C. et al. Synthesis of Donor–Acceptor Multiblock Copolymers Incorporating Fullerene Backbone Repeat Units. **Macromolecules**, v. 43, n. 14, p. 6033–6044, 27 jul. 2010.

HIRSCH, A.; BRETTREICH, M. **Fullerenes: Chemistry and Reactions**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2006.

HOU, S.; DING, M.; GAO, L. Synthesis and Properties of Polyquinolines and Polyanthrazolines Containing Pyrrole Units in the Main Chain. **Macromolecules**, v. 36, n. 11, p. 3826–3832, 1 jun. 2003.

HOVEL, H. J. Solar cells. **NASA STI/Recon Technical Report A**, v. 76, p. 20650, 1975.

HUANG, L. et al. Self-initiated photopolymerization of hyperbranched acrylates. **Polymer**, v. 50, n. 18, p. 4325–4333, 2009.

HUANG, L. et al. Innovative cationic fullerenes as broad-spectrum light-activated antimicrobials. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 6, n. 3, p. 442–452, 2010.

IKEMURA, K; Endo T. A review of our development of dental adhesives--effects of radical polymerization initiators and adhesive monomers on adhesion. **Journal of Dental Materials**; 29(2):109-21, 2010

IKEMURA, K. et al. **Multi-wavelength photopolymerizable composition**. , 30 jun. 2005. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/JP2005171213A/en>>. Acesso em: 13 ago. 2024

Illuminating the Resin: What You Need to Know. Oral Health Group, 3 jul. 2018. Disponível em: <<https://www.oralhealthgroup.com/features/illuminating-resin-need-know/>>. Acesso em: 13 ago. 2024

IMAZATO, S. et al. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. **Dental Materials**, v. 17, n. 2, p. 178–183, 2001.

ITO, H.; ISHIDA, Y.; SAIGO, K. Regio-and diastereo-controlled synthesis of bis (formylmethano)[60] fullerenes and their application to the formation of [60] fullerene pearl-necklace polyimines. **Tetrahedron letters**, v. 47, n. 18, p. 3095–3098, 2006.

JANDT, K. D.; MILLS, R. W. A brief history of LED photopolymerization. **Dental Materials**, v. 29, n. 6, p. 605–617, 2013.

JENA, A. K. et al. Role of spiro-OMeTAD in performance deterioration of perovskite solar cells at high temperature and reuse of the perovskite films to avoid Pb-waste. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 5, p. 2219–2230, 2018.

JENEKHE, S. A.; LU, L.; ALAM, M. M. New Conjugated Polymers with Donor–Acceptor Architectures: Synthesis and Photophysics of Carbazole–Quinoline and Phenothiazine–Quinoline Copolymers and Oligomers Exhibiting Large Intramolecular Charge Transfer. **Macromolecules**, v. 34, n. 21, p. 7315–7324, 1 out. 2001.

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**, v. 45, n. 12, p. 2543–2555, 1 jun. 2002.

JUNG, D.-I. et al. Simple synthesis of quinolines and dibenzo [b, f][1, 5] diazocines under microwave irradiation. **Tetrahedron Letters**, v. 50, n. 42, p. 5805–5807, 2009.

KILLI, N.; PAUL, V. L.; GUNDLOORI, R. V. N. Antibacterial non-woven nanofibers of curcumin acrylate oligomers. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 6, p. 4464–4470, 2015.

KIM, J. L. et al. New quinoline-based alternating copolymers containing a fluorene unit. **Macromolecules**, v. 32, n. 6, p. 2065–2067, 1999.

KIM, K. et al. Synthesis and photoelectrical properties of poly[2,6-(*p*-phenoxy)-4-phenylquinoline]. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 46, n. 1, p. 1–7, 5 set. 1992.

KIM, M. H. et al. Synthesis and characterization of nonlinear optical polymers having quinoline-based chromophores. **BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY**, v. 23, n. 7, p. 964–970, 2002.

KO, Y.-G. et al. New Fullerene-Based Polymers and Their Electrical Memory Characteristics. **Macromolecules**, v. 47, n. 23, p. 8154–8163, 9 dez. 2014.

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**, v. 7, n. 2, 2002.

KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density Functional Theory of Electronic Structure. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, 1 jan. 1996.

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**, v. 65, n. 14, p. 2721–2750, 2009.

KOWALSKA, A.; SOKOLOWSKI, J.; BOCIONG, K. **The Photoinitiators Used in Resin Based Dental Composite—A Review and Future Perspectives. Polymers** 2021, 13, 470. s
Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published ..., , 2021.
Disponível em: <<https://www.academia.edu/download/72358791/pdf.pdf>>. Acesso em: 13 ago. 2024

KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, nov. 1985.

KULKARNI, A. P. et al. Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4556–4573, 1 nov. 2004.

KULKARNI, A.; TÖRÖK, B. Microwave-assisted multicomponent domino cyclization–aromatization: an efficient approach for the synthesis of substituted quinolines. **Green Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 875–878, 2010.

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

LAKOWICZ, J. R. (ED.). Instrumentation for Fluorescence Spectroscopy. Em: **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Boston, MA: Springer US, 2006. p. 27–61.

LALEVÉE, J.; FOUASSIER, J.-P. **Dyes and chromophores in polymer science**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2015.

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**, v. 10, n. 19, p. 2183–2185, 2000.

LANG, B. R.; JAARDA, M.; WANG, R. -F. Filler particle size and composite resin classification systems. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 19, n. 6, p. 569–584, nov. 1992.

LARAS, Y. et al. Synthesis of Quinoline Dicarboxylic Esters as Biocompatible Fluorescent Tags. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 77, n. 18, p. 8294–8302, 21 set. 2012.

LASCANE, L. G. et al. Polyfuran-based chemical sensors: Identification of promising derivatives via DFT calculations and fully atomistic reactive molecular dynamics. **European polymer journal**, v. 141, p. 110085, 2020.

LEE, S. H.; RHEE, B. K. Nonlinear optical transmission of polyquinoline thin film at 532 nm. **Optical and Quantum Electronics**, v. 27, n. 5, p. 371–377, maio 1995.

LEE, Y.-K.; LU, H.; POWERS, J. M. Measurement of opalescence of resin composites. **Dental Materials**, v. 21, n. 11, p. 1068–1074, 2005.

LEONARCZYK, I. A. et al. Elucidating the mechanism of the FeCl₃-Catalyzed quinoline synthesis by A₃ multicomponent reaction. **Tetrahedron**, v. 150, p. 133748, 15 jan. 2024.

LEPRINCE, J. G. et al. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. **Dental Materials**, v. 29, n. 2, p. 139–156, 2013.

LEY, C. et al. Free-radical photoring-opening polymerization of cyclic allylic sulfide: From photocleavable photoinitiators to three components photoredox systems. **Polymer**, v. 268, p. 125691, 2023.

LI, J. et al. Synthesis of furan derivative as LED light photoinitiator: One-pot, low usage, photobleaching for light color 3D printing. **Dyes and Pigments**, v. 165, p. 467–473, 2019.

LIM, K. S. et al. New Visible-Light Photoinitiating System for Improved Print Fidelity in Gelatin-Based Bioinks. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 2, n. 10, p. 1752–1762, 10 out. 2016.

LIU, X. 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, set. 2017.

LOY, D. A.; ASSINK, R. A. Synthesis of a fullerene C₆₀-p-xylylene copolymer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 10, p. 3977–3978, maio 1992.

LUO, Z. G. et al. Synthesis of 6-sulfamoyl-4-oxoquinoline-3-carboxylic acid derivatives as integrase antagonists with anti-HIV activity. **Chinese Chemical Letters**, v. 20, n. 7, p. 789–792, 2009.

LUTSKAYA, I. K.; NOVAK, N. V.; KAVETSKY, V. P. Fluorescence of dental hard tissue and restorative materials. **Int Dentistry: Afr Ed**, v. 2, p. 1–7, 2012.

LUTZ, F. et al. In vivo and in vitro Wear of Potential Posterior Composites. **Journal of Dental Research**, v. 63, n. 6, p. 914–920, jun. 1984.

MA, R.-Z. et al. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of strong fluorescent BF₂ complexes bearing (2-quinolin-2-yl) phenol ligands. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 137, p. 93–98, 2012.

MAGGINI, M.; SCORRANO, G.; PRATO, M. Addition of azomethine ylides to C₆₀: synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 21, p. 9798–9799, out. 1993.

MAIA, R. A.; VENTORIM, G.; BATAGIN-NETO, A. Reactivity of lignin subunits: the influence of dehydrogenation and formation of dimeric structures. **Journal of Molecular Modeling**, v. 25, n. 8, p. 228, ago. 2019.

MALI, S. S. et al. Nanoporous p-type NiOx electrode for pin inverted perovskite solar cell toward air stability. **Materials Today**, v. 21, n. 5, p. 483–500, 2018.

MAMO, A.; STEFIO, I. Synthesis and characterization of new polyquinolines having terdentate N-N-N or N-C-N binding sites in the main backbone. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 198, n. 2, p. 653–662, fev. 1997.

MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics**, v. 115, n. 19, p. 2315–2372, 2 out. 2017.

MARELLA, A. et al. Quinoline: A versatile heterocyclic. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 21, n. 1, p. 1–12, 2013.

MARTÍN, N.; GIACALONE, F. **Fullerene Polymers: Synthesis, Properties and Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2009.

MARTINEZ, Z. S. et al. Fullerene Derivatives Strongly Inhibit HIV-1 Replication by Affecting Virus Maturation without Impairing Protease Activity. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 60, n. 10, p. 5731–5741, out. 2016.

MARTINS, L. M. et al. Bronsted Acid Mediated Facile Greener Multicomponent Synthesis of 2, 4-Diaryl-quinoline Derivatives in Water. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, p. 1–9, 2022.

MEO, S. A.; KLONOFF, D. C.; AKRAM, J. Efficacy of chloroquine and hydroxychloroquine in the treatment of COVID-19. **European Review for Medical & Pharmacological Sciences**, v. 24, n. 8, 2020.

MICHAEL, J. P. Quinoline, quinazoline and acridone alkaloids. **Natural product reports**, v. 25, n. 1, p. 166–187, 2008.

MILLS, R. W.; JANDT, K. D.; ASHWORTH, S. H. Dental composite depth of cure with halogen and blue light emitting diode technology. **British dental journal**, v. 186, n. 8, p. 388–391, 1999.

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.

MOLITON, A.; HIORNS, R. C. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics. **Polymer International**, v. 53, n. 10, p. 1397–1412, out. 2004.

MONROE, B. M.; WEED, G. C. Photoinitiators for free-radical-initiated photoimaging systems. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 435–448, 1 jan. 1993.

MONTELLANO, A. et al. Fullerene C 60 as a multifunctional system for drug and gene delivery. **Nanoscale**, v. 3, n. 10, p. 4035–4041, 2011.

MOREIRA, F. DO C. L. et al. Sorption, solubility and residual monomers of a dental adhesive cured by different light-curing units. **Brazilian dental journal**, v. 21, p. 432–438, 2010.

MOREL, M. C.; ALERS, I.; ARCE, R. PHOTOCHEMICAL DEGRADATION OF 1,6- AND 1,8-DINITROPYRENE IN SOLUTION. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 26, n. 3, p. 207–219, jun. 2006.

MORENO, V. F. et al. Novel quinoline photoinitiators for dimethacrylate monomer photopolymerization under UV and blue light. **European Polymer Journal**, p. 113331, 2024.

MORLET-SAVARY, F. et al. The Camphorquinone/Amine and Camphorquinone/Amine/Phosphine Oxide Derivative Photoinitiating Systems: Overview, Mechanistic Approach, and Role of the Excitation Light Source. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 216, n. 22, p. 2161–2170, nov. 2015.

MOSZNER, N.; SALZ, U. New developments of polymeric dental composites. **Progress in polymer science**, 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.

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.

NAMAZI, H. Polymers in our daily life. **BioImpacts: BI**, v. 7, n. 2, p. 73, 2017.

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

NOBRE, J. T. F.; SALES, D. DE M.; PERALTA, S. L. Restaurações indiretas com resina composta em dentes posteriores. **Cuidar P De**, 2017.

NORRISH, R. G. W.; PORTER, G. Chemical reactions produced by very high light intensities. **Nature**, v. 164, n. 4172, p. 658–658, 1949.

NUNES, E. DE C. D.; LOPES, F. R. S. Polímeros: conceitos, estrutura molecular, classificação e propriedades. **São Paulo, SP: Érica**, 2014.

OLEINISKI, J. C. Influência do acabamento e polimento na decisão de substituição das restaurações da amálgama: um estudo in vitro. 1995.

PADINGER, F. et al. Parameters limiting the lifetime of bulk heterojunction solar cells: a systematic study. [s.d.].

PALIN, W. M. et al. Reduced polymerization stress of MAPO-containing resin composites with increased curing speed, degree of conversion and mechanical properties. **Dental Materials: Official Publication of the Academy of Dental Materials**, v. 30, n. 5, p. 507–516, maio 2014.

Palin, W.M.; Hadis, M.A.; Leprince, J.G.; Leloup, G.; Boland, L.; Fleming, G.J.P.; Krastl, G.; Watts, D.C. Reduced polymerization stress of MAPO-containing resin composites with increased curing speed. **Dent. Mater.** 2014, 30, 507–516. [- Pesquisa Google. Disponível em:

<[https://www.google.com/search?q=Palin%2C+W.M.%3B+Hadis%2C+M.A.%3B+Leprince%2C+J.G.%3B+Leloup%2C+G.%3B+Boland%2C+L.%3B+Fleming%2C+G.J.P.%3B+Krastl%2C+G.%3B+Watts%2C+D.C.+Reduced+polymerization+stress+of+MAPO-containing+resin+composites+with+increased+curing+speed.+Dent.+Mater.+2014%2C+30%2C+507%E2%80%93516.+%5B&oq=Palin%2C+W.M.%3B+Hadis%2C+M.A.%3B+Leprince%2C+J.G.%3B+Leloup%2C+G.%3B+Boland%2C+L.%3B+Fleming%2C+G.J.P.%3B+Krastl%2C+G.%3B+Watts%2C+D.C.+Reduced+polymerization+stress+of+MAPO-containing+resin+composites+with+increased+curing+speed.+Dent.+Mater.+2014%2C+30%2C+507%E2%80%93516.+%5B&oq=Palin%2C+W.M.%3B+Hadis%2C+M.A.%3B+Leprince%2C+J.G.%3B+Leloup%2C+G.%3B+Boland%2C+L.%3B+Fleming%2C+G.J.P.%3B+Krastl%2C+G.%3B+Watts%2C+D.C.+Reduced+polymerization+stress+of+MAPO-containing+resin+composites+with+increased+curing+speed.+Dent.+Mater.+2014%2C+30%2C+507%E2%80%93516.+%5B&gs_lcrp=EgZjaHJvbWUqBggAEEUYOzIGCAAQRRg70gEHMTU4ajBqN6gCALACAA&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com/search?q=Palin%2C+W.M.%3B+Hadis%2C+M.A.%3B+Leprince%2C+J.G.%3B+Leloup%2C+G.%3B+Boland%2C+L.%3B+Fleming%2C+G.J.P.%3B+Krastl%2C+G.%3B+Watts%2C+D.C.+Reduced+polymerization+stress+of+MAPO-containing+resin+composites+with+increased+curing+speed.+Dent.+Mater.+2014%2C+30%2C+507%E2%80%93516.+%5B&oq=Palin%2C+W.M.%3B+Hadis%2C+M.A.%3B+Leprince%2C+J.G.%3B+Leloup%2C+G.%3B+Boland%2C+L.%3B+Fleming%2C+G.J.P.%3B+Krastl%2C+G.%3B+Watts%2C+D.C.+Reduced+polymerization+stress+of+MAPO-containing+resin+composites+with+increased+curing+speed.+Dent.+Mater.+2014%2C+30%2C+507%E2%80%93516.+%5B&gs_lcrp=EgZjaHJvbWUqBggAEEUYOzIGCAAQRRg70gEHMTU4ajBqN6gCALACAA&sourceid=chrome&ie=UTF-8)>. Acesso em: 21 ago. 2024.

PALMER, K. J.; HOLLIDAY, S. M.; BROGDEN, R. N. Mefloquine: A Review of its Antimalarial Activity, Pharmacokinetic Properties and Therapeutic Efficacy. **Drugs**, v. 45, n. 3, p. 430–475, mar. 1993.

PAN, J. et al. Morphology control of perovskite film for efficient CsPbIBr₂ based inorganic perovskite solar cells. **Solar energy materials and solar cells**, v. 221, p. 110878, 2021.

PANDEYA, S. N.; TYAGI, A. Synthetic approaches for quinoline and isoquinoline. **ChemInform**, v. 43, n. 3, p. no, 2012.

PARKER, I. D.; PEI, Q.; MARROCCO, M. Efficient blue electroluminescence from a fluorinated polyquinoline. **Applied physics letters**, v. 65, n. 10, p. 1272–1274, 1994.

PAVIA, D. L. et al. Introduction to spectroscopy. 2015.

PEREIRA, S. K. Avaliação da intensidade de luz e profundidade de polimerização de aparelhos fotopolimerizadores para resinas compostas. **Araraquara, SP**, 1995.

PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. **European journal of oral sciences**, v. 105, n. 2, p. 97–116, 1997.

PINHEIRO, A. C.; BISPO, M. L.; SOUZA, M. V. N. DE. A Importância do Núcleo Quinolínico e seus Derivados no Desenvolvimento de Fármacos. 2010.

PIRES, J. A. F. et al. Effects of curing tip distance on light intensity and composite resin microhardness. **Quintessence international**, v. 24, n. 7, 1993.

PYSZKA, I.; JĘDRZEJEWSKA, B. Design of Dyes Based on the Quinoline or Quinoxaline Skeleton towards Visible Light Photoinitiators. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 25, n. 8, p. 4289, 2024.

“quinoline” Reference Search | CAS SciFinder. Disponível em: <<https://scifinder-n.cas.org/search/reference/66bf76c8d940f87a652b49bd/1>>. Acesso em: 16 ago. 2024.

RAMANITRA, H. H. et al. Synthesis of Main-Chain Poly(fullerene)s from a Sterically Controlled Azomethine Ylide Cycloaddition Polymerization. **Macromolecules**, v. 49, n. 5, p. 1681–1691, 8 mar. 2016.

RAMANN, G.; COWEN, B. Recent Advances in Metal-Free Quinoline Synthesis. **Molecules**, v. 21, n. 8, p. 986, 29 jul. 2016.

RAO, A. M. et al. Photoinduced Polymerization of Solid C₆₀ Films. **Science**, v. 259, n. 5097, p. 955–957, 12 fev. 1993.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S. CHAPTER I. 2.12 PHYSICOCHEMICAL SURFACE MODIFICATION OF MATERIALS USED IN MEDICINE. **Biomaterials science: An introduction to materials in medicine**, v. 259, 2012.

REVANASIDDAPPA, B. C. et al. Synthesis and biological studies of some novel schiff bases and hydrazones derived from 8-hydroxy quinoline moiety. **Int J Chem Tech Res**, v. 1, n. 4, p. 1100–1104, 2009.

RICHHARIYA, G. et al. Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 705–718, 2017.

- RODRIGUES, J. L. Síntese e investigação da ação de novos quimiossensores baseados em compostos aza-heterocíclicos. 2023.
- RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: princípios e métodos. **Polímeros**, v. 13, p. 276–286, 2003.
- ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. **Fundamentals of photochemistry**. [s.l.] New Age International, 1978.
- ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. Some aspects of photophysics of dyes and self-aggregation phenomenon in solution. 1992.
- ROKAYA, D. et al. 3D-Printed Biomaterials in Biomedical Application. Em: JANA, S.; JANA, S. (Eds.). **Functional Biomaterials**. Singapore: Springer Singapore, 2022. p. 319–339.
- ROY, R. K.; PAL, S.; HIRAO, K. On non-negativity of Fukui function indices. **The Journal of chemical physics**, v. 110, n. 17, p. 8236–8245, 1999.
- RUEGGERBERG, F. A. et al. Light curing in dentistry and clinical implications: a literature review. **Brazilian oral research**, v. 31, p. e61, 2017.
- RUEGGERBERG, F. A. et al. Light curing in dentistry and clinical implications: a literature review. [s.d.].
- RUEGGERBERG, F. A.; CAUGHMAN, W. F.; CURTIS, J. W. Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite. **Operative dentistry**, v. 19, p. 26–26, 1994.
- RUOFF, R. S. et al. Solubility of fullerene (C60) in a variety of solvents. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 13, p. 3379–3383, abr. 1993.
- RURACK, K.; SPIELES, M. Fluorescence quantum yields of a series of red and near-infrared dyes emitting at 600– 1000 nm. **Analytical chemistry**, v. 83, n. 4, p. 1232-1242, 2011.
- SANO, H. et al. The microtensile bond strength test: Its historical background and application to bond testing. **Japanese Dental Science Review**, v. 56, n. 1, p. 24–31, 2020.
- SANTINI, A.; GALLEGOS, I. T.; FELIX, C. M. Photoinitiators in Dentistry: A Review. **Primary Dental Journal**, v. 2, n. 4, p. 30–33, dez. 2013.
-

SANTOS, G. C. DOS. Estudos sobre a síntese e caracterização fotoquímica e fotofísica de derivados quinolínicos com estrutura doador-pi-aceptor, para utilização como corantes sensibilizadores de dispositivos eletrônicos orgânicos. 2019.

SANTOS, G. C. D. et al. Facile Synthesis and Photophysical Characterization of New Quinoline Dyes. **Journal of Fluorescence**, v. 27, n. 1, p. 271–280, jan. 2017.

SANTOS, L. J. D. et al. Fulereo[C60]: química e aplicações. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 680–693, 2010.

SANTOS SILVA, H. et al. Oligo- and poly(fullerene)s for photovoltaic applications: Modeled electronic behaviors and synthesis. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 1345–1355, 15 abr. 2017.

SARICIFTCI, N. S. et al. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. **Science**, v. 258, n. 5087, p. 1474–1476, 27 nov. 1992.

SARMA, R.; PRAJAPATI, D. Ionic Liquid - an Efficient Recyclable System for the Synthesis of 2,4-Disubstituted Quinolines via Meyer-Schuster Rearrangement. **Synlett**, v. 2008, n. 19, p. 3001–3005, dez. 2008.

SCHERZER, T.; DECKER, U. Kinetic investigations on the UV-induced photopolymerization of a diacrylate by time-resolved FTIR spectroscopy: the influence of photoinitiator concentration, light intensity and temperature. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 55, n. 5–6, p. 615–619, 1999.

SEKINE, C. et al. Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 15, n. 3, p. 034203, 2014.

SEVINDIK, S. et al. Novel quinoline-based sensitizers coupled with diethylenetriamine as a new co-adsorbent to improve photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 218, p. 111476, 2023.

SHEN, M. et al. Synthesis and characterization of organoaluminum compounds containing quinolin-8-amine derivatives and their catalytic behaviour for ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. **Dalton Transactions**, n. 41, p. 9000–9009, 2009.

SHIRVAN, A. R.; NOURI, A.; WEN, C. Structural polymer biomaterials. Em: **Structural biomaterials**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 395–439.

SIDERIDOU, I. et al. Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA. **Biomaterials**, v. 25, n. 2, p. 367–376, 2004.

SILVA, H. S. et al. *In Situ* Generation of Fullerene from a Poly(fullerene). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 57, n. 21, p. 1434–1452, nov. 2019.

SINGH, B. et al. Chloroquine or hydroxychloroquine for prevention and treatment of COVID-19. **Cochrane Database of Systematic Reviews**, n. 2, 2021.

SOLIMAN, H. N.; YAHIA, I. S. Synthesis and technical analysis of 6-butyl-3-[(4-chlorophenyl) diazenyl]-4-hydroxy-2H-pyrano [3, 2-c] quinoline-2, 5 (6H)-dione as a new organic semiconductor: Structural, optical and electronic properties. **Dyes and Pigments**, v. 176, p. 108199, 2020.

STANSBURY, J. W. Curing Dental Resins and Composites by Photopolymerization. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 12, n. 6, p. 300–308, nov. 2000.

STEPPAN, H.; FROMMELD, H.-D. **Quinoline and acridine compounds effective as photoinitiators and containing polymerizable (meth) acryloyl substituents**. Google Patents, , 6 abr. 1993. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US5200299A/en>>. Acesso em: 13 ago. 2024

STEWART, J. J. P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 4, n. 1, p. 1–103, mar. 1990.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, n. 1, p. 1–32, jan. 2013.

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.

Syntheses and properties of macromolecular fullerenes, a review - Geckeler - 1999 - Polymer International - Wiley Online Library. Disponível em:

<[https://scijournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199909\)48:9%3C743::AID-PI246%3E3.0.CO;2-4](https://scijournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/(SICI)1097-0126(199909)48:9%3C743::AID-PI246%3E3.0.CO;2-4)>. Acesso em: 6 set. 2024.

Synthesis of Quinoline Derivatives by Multicomponent Reaction Using Niobium Pentachloride as Lewis Acid - Andrade - 2015 - Journal of Heterocyclic Chemistry - Wiley Online Library. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jhet.1980>>. Acesso em: 16 ago. 2024.

SZCZESIO-WLODARCZYK, A. et al. The influence of low-molecular-weight monomers (TEGDMA, HDDMA, HEMA) on the properties of selected matrices and composites based on Bis-GMA and UDMA. **Materials**, v. 15, n. 7, p. 2649, 2022.

TAIRA, M. et al. Analysis of Photo-initiators in Visible-light-cured Dental Composite Resins. **Journal of Dental Research**, v. 67, n. 1, p. 24–28, jan. 1988.

TAYLOR, R. Addition reactions of fullerenes. **Comptes Rendus. Chimie**, v. 9, n. 7–8, p. 982–1000, 2 maio 2006.

The fate of electron–hole pairs in polymer:fullerene blends for organic photovoltaics | Nature Communications. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/ncomms12556>>. Acesso em: 6 set. 2024.

The repetitive Diels-Alder reaction: A new approach to [60]fullerene main chain polymers - ScienceDirect. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402096001081>>. Acesso em: 6 set. 2024.

TOLEDANO, M. et al. Sorption and solubility of resin-based restorative dental materials. **Journal of dentistry**, v. 31, n. 1, p. 43–50, 2003.

TOPHAM, P. D.; PARNELL, A. J.; HIORNS, R. C. Block copolymer strategies for solar cell technology. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 16, p. 1131–1156, 15 ago. 2011.

TROSHIN, P. A.; LYUBOVSKAYA, R. N. Organic chemistry of fullerenes: the major reactions, types of fullerene derivatives and prospects for practical use. **Russian Chemical Reviews**, v. 77, n. 4, p. 323–369, 30 abr. 2008.

TURRO, N. J. **Modern molecular photochemistry**. [s.l.] University science books, 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.

VALANDRO, S. R. **Fotoiniciadores baseados em quitosana/tioxantona e argila/tioxantona: síntese, caracterização e aplicação em reações de polimerização e formação de nanopartículas metálicas**. PhD Thesis—[s.l.] Universidade de São Paulo, 2017.

VLAHOV, R. et al. Synthesis of some new quinoline derivatives - potential antimalarial drugs. **Pure and Applied Chemistry**, v. 62, n. 7, p. 1303–1306, 1 jan. 1990.

WANG, D. et al. Charge Transfer Complexes as Dual Thermal and Photochemical Polymerization Initiators for 3D Printing and Composites Synthesis. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 1, n. 3, p. 561–570, 8 mar. 2019.

WANG, Z. H. et al. Weak localization, electron-electron interaction, and metal-insulator transition in ion-implanted polymers. **Synthetic metals**, v. 57, n. 2–3, p. 4829–4835, 1993.

WIETHAUS, G. **Síntese e caracterização de novas iminas com aplicação em óptica não-linear**. PhD Thesis—[s.l.: s.n.].

WNEK, G. E. et al. Ion implantation of a polyquinoline. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, v. 23, n. 12, p. 609–612, dez. 1985.

WONG, J. Y.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials**. [s.l.] CRC press, 2007.

XU, X. et al. Advances in polymeric materials for dental applications. **Polymer Chemistry**, v. 8, n. 5, p. 807–823, 2017.

YANG, J. et al. Naphthalimide dyes: Polymerizable one-component visible light initiators. **Dyes and Pigments**, v. 148, p. 16–24, 2018.

YANG, WEITAO.; MORTIER, W. J. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 19, p. 5708–5711, set. 1986.

YIN, J. et al. High-Performance Inverted Perovskite Solar Devices Enabled by a Polyfullerene Electron Transporting Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 61, n. 52, p. e202210610, 23 dez. 2022.

YOUNG, C. A.; JORDAN, T. S. **Cyanide remediation: current and past technologies**. Proceedings of the 10th annual conference on hazardous waste research. **Anais...**Kansas State University: Manhattan, KS, 1995. Disponível em: <<https://engg.k-state.edu/hsrc/Odd/young.pdf>>. Acesso em: 16 ago. 2024

YU, G. et al. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. **Science**, v. 270, n. 5243, p. 1789–1791, 15 dez. 1995.

YU, H. et al. Improved photovoltaic performance and robustness of all-polymer solar cells enabled by a polyfullerene guest acceptor. **Nature Communications**, v. 14, n. 1, p. 2323, 22 abr. 2023.

ZARE, M. et al. Silicone-based biomaterials for biomedical applications: Antimicrobial strategies and 3D printing technologies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 38, p. 50969, 10 out. 2021.

ZHANG, J. et al. Disubstituted Aminoanthraquinone-Based Multicolor Photoinitiators: Photoinitiation Mechanism and Ability of Cationic Polymerization under Blue, Green, Yellow, and Red LEDs. **Macromolecules**, v. 51, n. 20, p. 8165–8173, 23 out. 2018.

ZHANG, X.; SHETTY, A. S.; JENEKHE, S. A. Efficient electroluminescence from a newn-type conjugated polyquinoline. **Acta Polymerica**, v. 49, n. 1, p. 52–55, jan. 1998.

ZHANG YUAN, W.; ZHANG, Y. Nonconventional macromolecular luminogens with aggregation-induced emission characteristics. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 55, n. 4, p. 560–574, 15 fev. 2017.

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

APÊNDICE

Dados espectroscópicos dos compostos obtidos:

2-(6-nitro-4-fenilquinolin-2-il)fenol (**1.1.a**): sólido alaranjado claro; **p.f.**/°C = 259-261; **RMN** ¹H (DMSO, 400 MHz): δ = 14.03 (s, 1H), 8.69 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 8.56 (dd, *J* = 9.1, 2.5 Hz, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.41 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 8.38 (dd, *J* = 8.2, 1.3 Hz, 1H), 7.76-7.67 (m, 5H), 7.49-7.45 (m, 1H), 7.06 (dd, *J* = 8.2, 1.3 Hz, 1H), 7.04-6.99 (m, 1H) ppm; **RMN** ¹³C (DMSO, 100 MHz): δ = 160.1, 151.2, 145.1, 136.0, 129.9, 129.8, 129.5, 129.2, 129.0, 124.0, 123.8, 122.3, 120.2, 119.3, 118.9, 118.0 ppm; **IV** (puro): 512, 591, 675, 701, 758, 860, 1082, 1213, 1338, 1488, 1551, 1596, 1733, 2346, 3099, 3408, 3630, 3725 cm⁻¹; **ESI-HRMS**: *m/z* calculada para C₂₁H₁₄N₂O₃ [M + H]⁺: 343.1077; encontrado 343.1080.

3-(6-nitro-4-fenilquinolin-2-il)fenol (**1.2.a**): sólido amarelo pálido; **p.f.**/°C = 275-277; **RMN** ¹H (DMSO, 400 MHz): δ = 9.74 (s, 1H), 8.70 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 8.51 (dd, *J* = 9.2, 2.5 Hz, 1H), 8.33 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.85-7.81 (m, 2H), 7.76-7.66 (m, 5H), 7.37 (t, *J*₁ = *J*₂ = 7.8 Hz, 1H), 6.98 (ddd, *J*₁ = 8, *J*₂ = 2.3, *J*₃ = 0.8 Hz, 1H) ppm; **RMN** ¹³C (DMSO, 100 MHz): δ = 159.2, 158.0, 150.6, 150.3, 144.93, 139.0, 136.3, 131.5, 130.1, 129.7, 129.1, 124.2, 123.2, 122.4, 120.5, 118.8, 117.8, 114.3 ppm; **IV** (puro): ν_{max} = 523, 592, 701, 744, 813, 1081, 1227, 1322, 1440, 1550, 1591, 1686, 2346, 3295, 3401, 3629 cm⁻¹; **ESI-HRMS**: *m/z* calculada para C₂₁H₁₄N₂O₃ [M + H]⁺: 343.1077; encontrado 343.1104.

4-(6-nitro-4-fenilquinolin-2-il)fenol (**1.3.a**): sólido amarelo alaranjado; **p.f.**/°C = 270-273; **RMN** ¹H (DMSO, 400 MHz): δ = 10.10 (s, 1H), 8.64 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 8.46 (dd, *J* = 9.3, 2.5 Hz, 1H), 8.30 (AA'XX', 2H), 8.25 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 8.17 (s, 1H), 7.72-7.64 (m, 5H), 6.95 (AA'XX', 2H) ppm; **RMN** ¹³C (DMSO, 100 MHz): δ = 160.2, 159.1, 150.5, 150.2, 144.4, 135.4, 131.1, 129.6, 128.9, 128.4, 123.6, 123.1, 122.3, 119.7, 115.8; **IV** (puro): ν_{max} = 536, 568, 629, 701, 751, 835, 1088, 1172, 1239, 1283, 1337, 1487, 1551, 1590, 2347, 3308, 3369, 3649 cm⁻¹; **ESI-HRMS**: *m/z* calculada para C₂₁H₁₄N₂O₃ [M + H]⁺: 343.1077; encontrado 343.1077.

2-(4-nitrofenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (**1.4.a**): sólido alaranjado; **p.f.**/°C = 235-238; **RMN** ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.90 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 8.55 (dd, *J* = 9.3, 2.5 Hz, 1H), 8.47-8.37 (m, 5H), 8.03 (s, 1H), 7.66-7.56 (m, 5H) ppm; **RMN** ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): δ = 152.1, 150.9, 146.0, 144.2, 138.6, 136.4, 132.1, 131.0, 129.6, 129.4, 129.3, 128.7, 124.1, 123.5, 122.9, 120.5

ppm; **IV** (puro): $\nu_{\max}$ = 698, 754, 828, 842, 1440, 1483, 1512, 1556, 1591, 1618, 2343 cm^{-1} ; **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 372.0978; encontrado 372.0972.

2-(4-bromofenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (**1.5.a**): sólido amarelo pálido; **p.f.**/ $^{\circ}\text{C}$ = 182-184; **RMN ^1H** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.86 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 8.51 (dd, J = 9.3, 2.5 Hz, 1H), 8.33 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 8.15 (AA'XX', 2H), 7.94 (s, 1H), 7.70 (AA'XX', 2H), 7.65–7.55 (m, 5H) ppm; **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 158.7, 151.5, 150.9, 145.5, 137.3, 136.7, 132.2, 132.0, 131.7, 129.4, 129.3, 129.1, 126.3, 125.2, 124.9, 123.2, 122.9, 120.2, 111.4 ppm; **IV** (puro): $\nu_{\max}$ = 696, 754, 827, 1024, 1282, 1336, 1481, 1593, 2833, 2943 cm^{-1} ; **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 405.0233; encontrado 405.0232.

2-(4-clorofenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (**1.6.a**): sólido amarelo pálido; **p.f.**/ $^{\circ}\text{C}$ = 183-187; **RMN ^1H** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.86 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 8.51 (dd, J = 9.3, 2.5 Hz, 1H), 8.33 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 8.22 (AA'XX', 2H), 7.95 (s, 1H), 7.63–7.53 (m, 7H) ppm; **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 158.7, 151.6, 151.0, 145.5, 136.9, 136.8, 136.7, 131.8, 129.4, 129.3, 129.2, 129.1, 129.1, 128.6, 126.4, 124.9, 123.2, 123.0, 120.3, 11.4 ppm; **IV** (puro): $\nu_{\max}$ = 696, 829, 1012, 1089, 1280, 1334, 1483, 1593, 3170 cm^{-1} ; **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 361.0738; encontrado 361.0723.

ácido 4-(6-nitro-4-fenilquinolin-2-il)benzóico (**1.7.a**): sólido amarelo; **p.f.**/ $^{\circ}\text{C}$ = 230-232; **RMN ^1H** (DMSO, 400 MHz): δ = 11.17 (s, 1H), 8.72 (t, 1H), 8.60 (t, 1H), 8.55–8.51 (m, 1H), 8.42–8.37 (m, 2H), 8.21–8.07 (m, 3H), 7.78–7.75 (m, 2H), 7.72–7.66 (m, 3H) ppm; **RMN ^{13}C** (100 MHz, DMSO): δ = 167.1, 153.5, 150.8, 141.4, 132.0, 131.3, 129.6, 129.4, 128.9, 125.8, 127.2, 126.4, 125.7, 122.5, 122.1, 120.1, 110.6, 98.1; **IV** (puro): $\nu_{\max}$ = 589, 703, 909, 1083, 1148, 1246, 1339, 1487, 1593, 2348, 2921, 3430 cm^{-1} ; **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 371.1026; encontrado 371.1025.

2-(4-(dimetilamino)fenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (**1.8.a**): sólido alaranjado escuro; **p.f.**/ $^{\circ}\text{C}$ = 195-199; **RMN ^1H** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.78 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 8.44 (dd, J = 9.2, 2.5 Hz, 1H), 8.29–8.20 (m, 3H), 7.90 (s, 1H), 7.63–7.55 (m, 5H), 6.83 (d, J = 9.2, 2H), 3.09 (s, 6H) ppm; **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 165.8, 163.4, 159.5, 144.8, 142.5, 135.3, 129.0, 123.8, 122.9, 111.5, 109.6, 106.1, 104.9, 103.0, 101.3, 101.0, 100.4, 57.5 ppm; **IV** (puro): $\nu_{\max}$ = 694, 757, 819, 1064, 1105, 1230, 1317, 1432, 1502, 1577, 2827, 2918 cm^{-1} ; **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 369,1500; encontrado 369.1613.

2-(4-(metiltio)fenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (**1.9.a**): sólido amarelo; **p.f.**/°C = 198-200; **RMN** ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.83 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 8.48 (dd, *J* = 9.3, 2.5 Hz, 1H), 8.33 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 8.20 (AA'XX', 2H), 7.95 (s, 1H), 7.63-7.55 (m, 5H), 7.40 (AA'XX', 2H), 2.57 (s, 3H) ppm; **RMN** ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): δ = 159.3, 145.3, 136.8, 131.5, 129.5, 129.4, 129.2, 128.1, 126.2, 124.8, 123.2, 123.0, 120.3, 15.2 ppm; **IV** (puro): ν_{max} = 692, 754, 810, 887, 1026, 1091, 1186, 1332, 1479, 1589, 2848, 2919 cm⁻¹; **ESI-HRMS**: *m/z* calculada para C₂₂H₁₇N₂O₂S [M + H]⁺: 373.1005; encontrado 373.1005.

2-(4-metoxifenil)-6-amino-4-fenilquinolina (**1.10.a**): sólido amarelo escuro; **RMN** ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,12 – 8,09 (m, 2H); 8,05 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H); 7,66 (s, 1H); 7,55–7,49 (m, 5H); 7,18 (dd, *J* = 8,8; 2,5 Hz, 1H); 7,05 -7,01 (m, 2H); 6,97 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); 3,89 (s, 5H) ppm; **RMN** ¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ = 55,3; 105,8; 114,1; 119,2; 121,4; 126,8; 128,1; 128,4; 128,5; 129,4; 131,0; 132,4; 138,9; 143,7; 144,3; 146,7; 153,1; 160,3 ppm; **IV** (puro): ν_{max} = 699, 770, 832, 882, 1033, 1117, 1245, 1364, 1544, 1639, 3315, 3403 cm⁻¹; **ESI-HRMS**: *m/z* calculada para C₂₂H₁₉N₂O [M + H]⁺: 327.1491; encontrada 327.1503.

2,6-dimetoxi-4-(6-nitro-4-fenilquinolin-2-il)fenol (**1.11.a**): sólido alaranjado; **p.f.**/°C = 173-174; **RMN** ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.82 (d, 1H), 8.5 (d, 1H), 8.31 (d, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.65-7.55 (m, 7H), 5.84 (s, 1H), 4,06 (s, 6H) ppm; **RMN** ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ = 159.5, 151.1, 147.6, 145.2, 144.4, 137.6, 137.0, 131.4, 129.4, 129.2, 124.7, 123.1, 122.9, 120.2, 104.9 ppm; **IV** (puro): ν_{max} = 587, 619, 700, 793, 857, 1115, 1208, 1485, 1519, 1590, 2348, 2937, 3431 cm⁻¹; **ESI-HRMS**: *m/z* calculada para C₂₃H₁₈N₂O₅ [M + H]⁺: 403.1288; encontrado 403.1289.

6-nitro-2,4-difenilquinolina (**1.12.a**): sólido amarelo pálido; **p.f.**/°C = 198-200; **RMN** ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.87 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 8.51 (dd, *J* = 9.2, 2.4 Hz, 1H), 8.35 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 8.26-8.24 (m, 2H), 7.99 (s, 1H), 7.65-7.53 (m, 8H); **RMN** ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): δ = 160.1, 151.3, 151.1, 145.4, 138.5, 136.9, 131.8, 130.5, 129.5, 129.4, 129.2, 129.1, 127.9, 124.8, 123.1, 123.0, 120.8 ppm; **IV** (puro): ν_{max} = 588, 683, 752, 883, 1078, 1228, 1335, 1439, 1485, 1593, 1618, 1740, 3055 cm⁻¹; **ESI-HRMS**: *m/z* calculada para C₂₁H₁₅N₂O₂ [M + H]⁺: 327.1133; encontrado 327.1129.

4-(6-nitro-4-fenilquinolin-2-il)benzeno-1,3-diol (**1.14.a**): sólido vermelho escuro; **p.f.**/°C = 282 – 284; **RMN** ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 10.27 (s, 2H), 8.62 (d, 1H), 8.30 (d, 1H), 8.26 (d, 1H),

8.05 (s, 1H), 7.79–7.74 (m, 2H), 7.55–7.39 (m, 6H) ppm; **RMN ^{13}C** (100 MHz, DMSO): δ = 160.7, 156.5, 155.6, 147.7, 141.3, 136.1, 130.6, 130.5, 129.6, 129.0, 126.3, 125.6, 122.2, 112.3, 110.6, 108.1, 106.4, 105.2, 102.4; **IV** (puro): ν_{max} = 633, 695, 751, 843, 1109, 1249, 1336, 1503, 1589, 2347, 3072, 3386 cm^{-1} ; **ESI–HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 359.1026; encontrado 359.1031.

6-nitro-4-fenil-2-(piridin-2-il)quinolina (**1.16.a**): sólido verde acinzentado; **p.f.**/ $^{\circ}\text{C}$ = 251–256; **RMN ^1H** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.90 (d, 1H), 8.85 (d, 2H), 8.54 (t, 1H), 8.40 (d, 1H), 8.14 (d, 2H), 8.01 (s, 1H), 7.64 (t, 3H), 7.60–7.57 (m, 2H) ppm; **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): δ = 157.3, 152.1, 150.9, 150.8, 146.1, 145.52, 136.5, 136.5, 132.2, 129.6, 129.4, 129.3, 125.5, 123.5, 122.9, 121.7, 120.3, 112.1 ppm; **IV** (puro): ν_{max} = 589, 703, 909, 1083, 1148, 1246, 1339, 1487, 1593, 2348, 2921, 3430 cm^{-1} ; **ESI–HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 328.1081; encontrado 328.1085.

6-nitro-4-fenil-2-(piridin-4-il)quinolina (**1.17.a**): sólido amarelo; **p.f.**/ $^{\circ}\text{C}$ = 242–244; **RMN ^1H** (400 MHz, DMSO): δ = 8.74 (dd, 2H), 8.46 (t, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.17 (d, 2H), 8.10 (s, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.59–7.56 (m, 5H) ppm; **RMN ^{13}C** (100 MHz, DMSO): δ = 157.3, 151.9, 150.7, 145.9, 145.4, 136.5, 132.3, 129.7, 129.3, 125.5, 123.4, 121.9, 120.5, 107.4 ppm; **IV** (puro): ν_{max} = 588, 700, 777, 826, 1080, 1339, 1412, 1484, 1547, 1617, 2348, 3029, 3432 cm^{-1} ; **ESI–HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 328.1081; encontrado 328.1083.

2-(furan-2-il)-6-nitro-4-fenilquinolina (**1.19.a**): sólido cinza escuro; **p.f.**/ $^{\circ}\text{C}$ = 239–242; **RMN ^1H** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.82 (d, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.27 (d, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.69–7.55 (m, 6H), 7.40 (s, 1H), 6.66 (t, 1H) ppm; **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): δ = 159.1, 157.9, 153.1, 151.2, 145.2, 144.8, 131.2, 129.4, 129.1, 127.8, 123.3, 122.9, 119.1, 112.8, 112.4, 108.9, 103.6; **IV** (puro): ν_{max} = 589, 701, 745, 818, 1013, 1088, 1336, 1486, 1594, 2347, 2905, 3140, 3430 cm^{-1} ; **ESI–HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 317.0921; encontrado 317.0917.

6-nitro-4-fenil-2-(tiofen-2-il)quinolina (**1.20.a**): sólido cinza escuro; **p.f.**/ $^{\circ}\text{C}$ = 125–128; **RMN ^1H** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.78 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 8.47 (dd, J = 2.5, 9.2 Hz, 1H), 8.25 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.85 (dd, J = 3.8, 1.1 Hz, 1H), 7.57–7.66 (m, 6H), 7.21 (dd, J = 4.8, 3.8 Hz, 1H) ppm; **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3): δ = 154.0, 152.7, 151.1, 136.6, 133.0, 131.1, 130.5, 129.4, 129.1, 128.5, 127.6, 124.1, 123.3, 122.9, 119.3, 114.3, 102.5 ppm; **IV** (puro):

$\nu_{\max}$ = 581, 702, 766, 820, 904, 1081, 1129, 1232, 1336, 1482, 1591, 2347, 3053, 3429 cm^{-1} ;

ESI-HRMS: m/z calculada para $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 333.0692; encontrado 333.0699.

2-(4-(dimetillamino)fenil)-6-amino-4-fenilquinolina (**AM.8.a**): sólido alaranjado escuro; **p.f.**/ $^{\circ}\text{C}$ = 82 -88 $^{\circ}\text{C}$; **RMN ^1H** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.09-8.04 (m, 3H), 7.66 (s, 1H), 7.55 (dd, J = 4.5, 0.6 Hz, 4H), 7.50 (dd, J = 4.5, 3.8 Hz, 1H), 7.15 (dd, J = 9.5, 2.5 Hz, 1H), 6.95 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 6.83 (dt, 9.5, 2.5 Hz, 2H), 3.85 (s, 2H), 3.04 (s, 6H) ppm; **RMN ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): δ = 40.4, 106.1, 112.3, 119.0, 121.2, 126.6, 128.0, 128.1, 128.5, 129.4, 130.7, 135.6, 139.1, 144.0, 146.6, 146.6, 151.0, 153.6 ppm; **IV** (puro): $\nu_{\max}$ = 712, 817, 1026, 1064, 1144, 1195, 1287, 1362, 1541, 1609, 3301, 3378, 3469 cm^{-1} ; **ESI-HRMS:** m/z calculada para $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_3$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 340.1808; encontrada 340.1800.

2-(4-(metiltio)fenil)-6-amino-4-fenilquinolina (**AM.9.a**): sólido marrom; **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,10 – 8,03 (m, 2H); 8,04 (d, J = 9,1 Hz, 1H); 7,68 (s, 1H); 7,55 -7,50 (m, 5H); 7,38-7,36 (m, 2H); 7,18 (dd, J = 9,1; 2,5 Hz, 1H); 6,97 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 3,90 (s, 2H); 2,55 (s, 3H) ppm; **RMN ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): δ = 15,6; 105,7; 119,2; 121,4; 126,5; 127,1; 127,4; 128,1; 128,5; 129,4; 131,2; 136,6; 138,9; 139,4; 143,8; 144,5; 146,7; 152,7 ppm; **IV** (puro): $\nu_{\max}$ = 711, 780, 819, 970, 1011, 1095, 1290, 1359, 1491, 1540, 1626, 2920, 3377, 3472 cm^{-1} ; **ESI-HRMS:** m/z calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 343.1263; encontrada 343.1266.

2-(4-metoxifenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (**AM.10.a**): sólido amarelo; **p.f.**/ $^{\circ}\text{C}$ = 120 - 123 $^{\circ}\text{C}$; **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,83 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 8,47 (dd, J = 9,3; 2,5 Hz, 1H); 8,28 (d, J = 9,3 Hz, 1 H); 8,24 (dd, J = 7,0; 2,3 Hz, 2 H); 7,64–7,56 (m, 5 H); 7,94 (s, 1 H); 7,07 (dd, J = 7,0; 2,3 Hz, 2 H); 3,92 (s, 3 H) ppm; **RMN ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): δ = 55,4; 114,4; 120,2; 121,3; 122,9; 123,0; 124,5; 125,0; 129,1; 129,3; 129,4; 130,9; 131,1; 131,4; 137,0; 145,0; 151,0; 151,1; 159,5; 161,7; 161,8 ppm; **IV** (puro): $\nu_{\max}$ = 748, 833, 958, 1031, 1097, 1249, 1305, 1467, 1502, 1598, 2829, 2935 cm^{-1} ; **ESI-HRMS:** m/z calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 357,1233; encontrada 357,1233.

6-amino-2,4-difenilquinolina (**AM.12.a**): sólido amarelo; **p.f.**/ $^{\circ}\text{C}$ = 148 – 151 $^{\circ}\text{C}$; **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.16 (d, J =1.5 Hz, 2H), 8.14 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.56 (d, J = 4.5 Hz, 4H), 7.44-7.53 (m, 4H), 7.20 (dd, J = 8.8, 2.5 Hz, 1H), 6.99 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 3.94 (s, 2H) ppm; **RMN ^{13}C** (125 MHz, CDCl_3): δ = 105.7, 116.7, 119.6, 121.4, 127.1, 128.1, 128.5, 128.7, 128.7, 129.4, 131.3, 138.9, 139.9, 143.9, 144.6, 146.7, 153.4 ppm; **IV** (puro): $\nu_{\max}$ = 698,763,

1031, 1258, 1377, 1550, 1619, 1671, 2857, 2926, 3303, 3438 cm^{-1} ; **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 297.1386; encontrada 297.1388.

ácido 4-(6-(dietilamino)-4-fenilquinolin-2-il)benzóico (**5.7.a**): sólido alaranjado claro; **p.f.**/ $^{\circ}\text{C}$ = 237-238; **RMN** ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.37 (AA'XX', 2H), 8.06 (AA'XX', 2H), 7.99 (m, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.70-7.52 (m, 5H), 6.77 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 3.37 (q, J_1 = 6.9 Hz, J_2 = 13.9 Hz, 4H), 1.09 (t, J_1 = J_2 = 6.9 Hz, 6H) ppm; **RMN** ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 149.5, 145.9, 145.5, 141.6, 138.3, 130.9, 129.7, 129.3, 128.8, 128.6, 128.3, 127.2, 126.5, 119.2, 118.9, 100.9, 44.1, 12.4 ppm; **IV** (puro): ν_{max} = 819, 1150, 1265, 1291, 1422, 1513, 1583, 1619, 1680, 2969 cm^{-1} ; **ESI-HRMS**: m/z calculada para $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 397.1911; encontrado 397.1919.

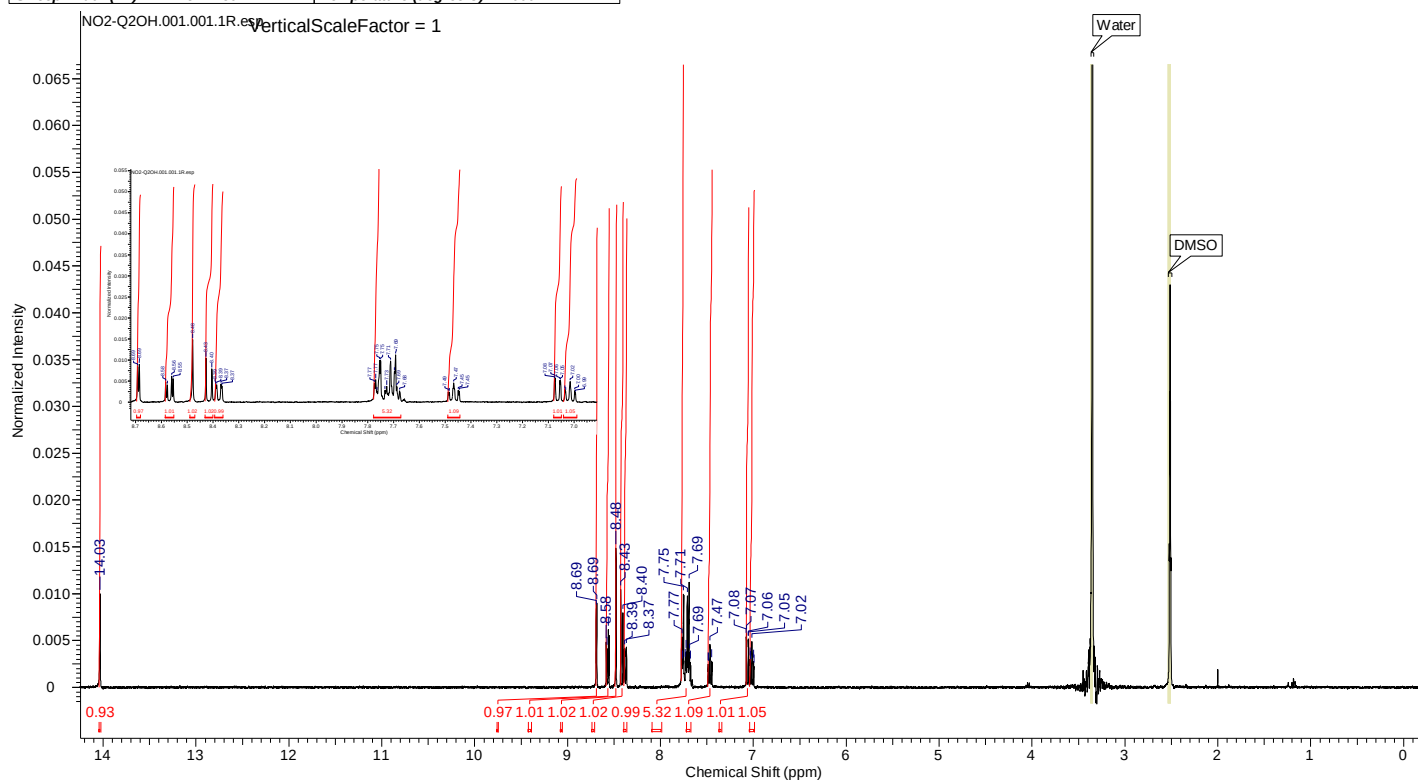
Metacrilato de 4-(6-nitro-4-fenilquinolin-2-il)fenil (**1.3.a - mtc**): sólido amarelo pálido; **p.f.**/ $^{\circ}\text{C}$ = 163-165; **RMN** ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.86 (d, 1H), 8.5 (dd, 1H, J = 9.2 Hz), 8.32 (dd, 3H, J = 9 Hz), 7.97 (s, 1H), 7.6 (m, 5H) 7.34 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 6.41 (s, 1H), 5.82 (s, 1H), 2.11 (s, 3H).

ANEXOS

ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^1H ^{13}C ^1H : 1.1.a

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

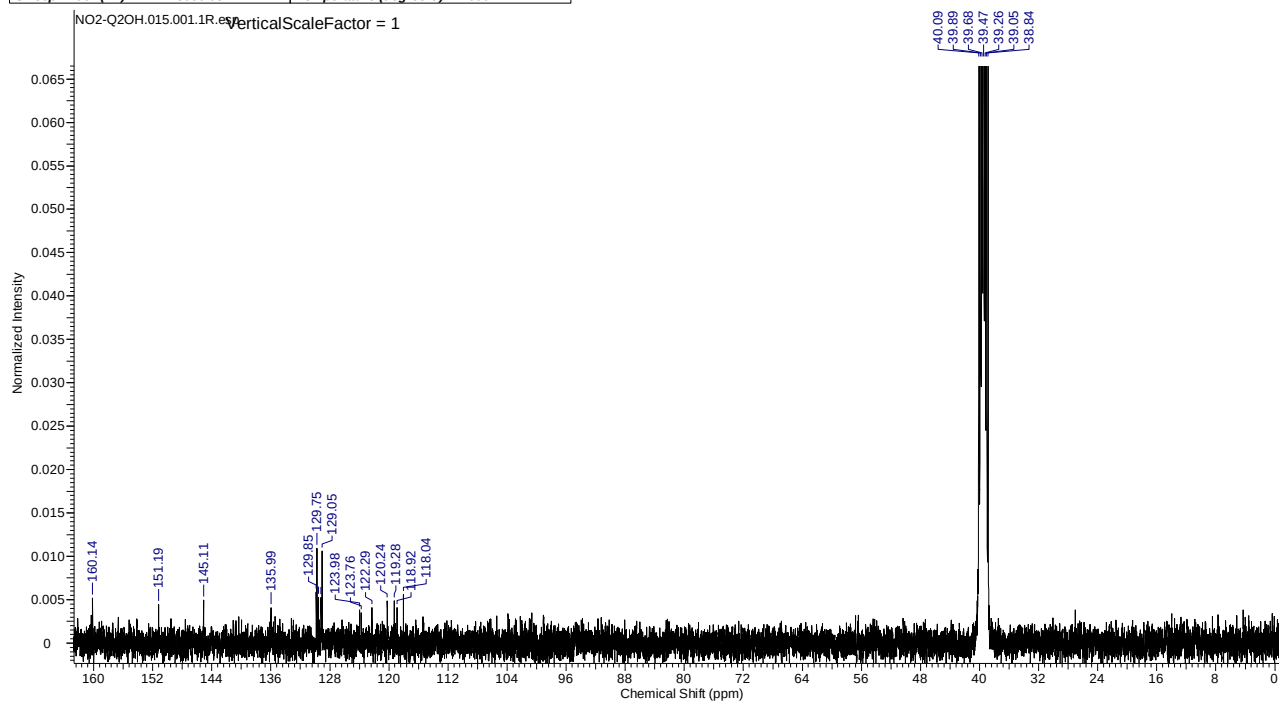
Acquisition Time (sec)	3.9584				
				Frequency (MHz)	400.13
Nucleus	^1H	Number of Transients	16	Origin	spect
Owner	nmrslu	Points Count	32768	Pulse Sequence	zg30
SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Solvent	DMSO-d6	Spectrum Offset (Hz)	2470.9668
Sweep Width (Hz)	8277.89	Temperature (degree C)	27.000	Spectrum Type	STANDARD



¹³C: 1.1.a

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

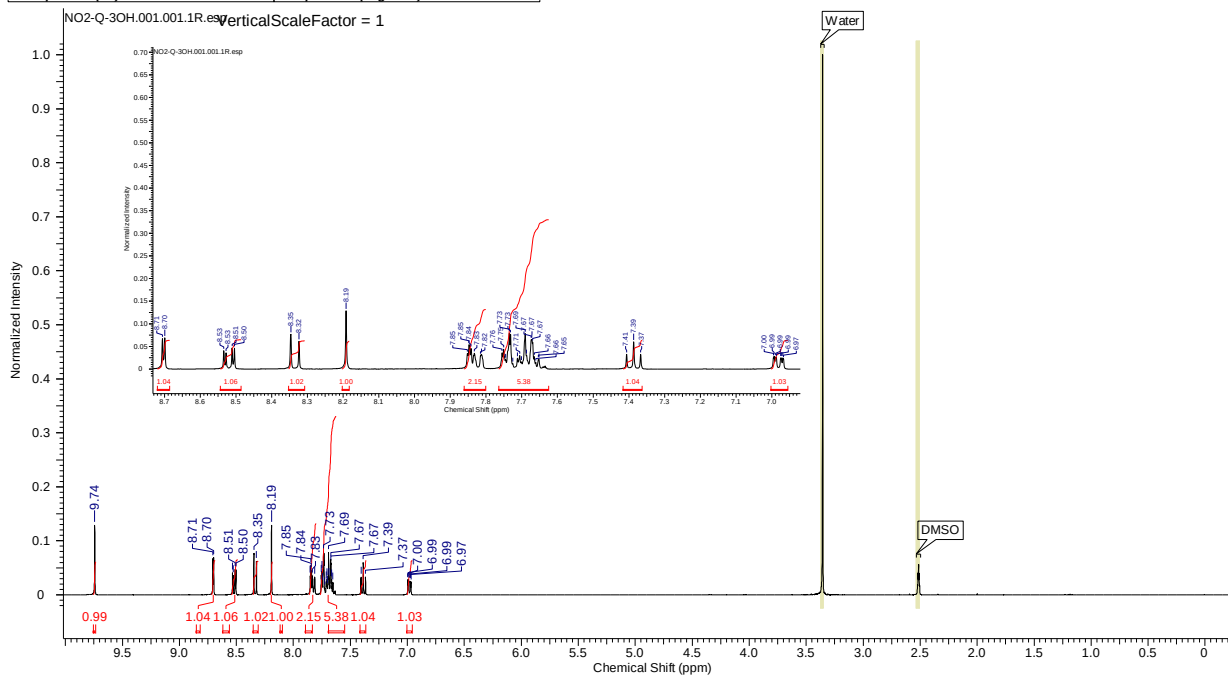
Acquisition Time (sec)	1.3664				
Nucleus	13C	Number of Transients	2560	Origin	spect
Owner	nmrsu	Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg30
SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Solvent	DMSO-d6	Spectrum Offset (Hz)	10010.4971
Sweep Width (Hz)	23980.08	Temperature (degree C)	27.000	Frequency (MHz)	100.61
				Original Points Count	32768
				Receiver Gain	2298.80
				Spectrum Type	STANDARD



^1H e ^{13}C : 1.2.a

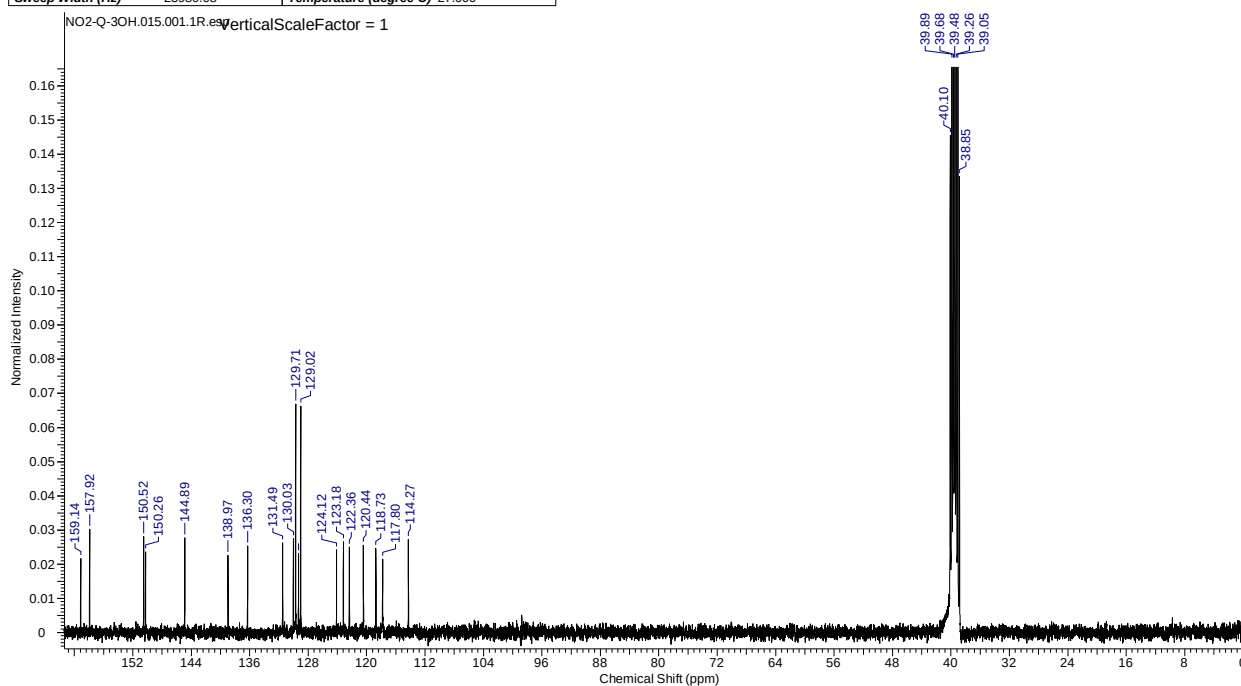
This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrprocl

Acquisition Time (sec)	3.9584			
Nucleus	^1H	Number of Transients	16	Frequency (MHz)
Owner	nmrsu	Points Count	32768	400.13
SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Origin	spect	Original Points Count
Sweep Width (Hz)	8277.89	Pulse Sequence	zg30	32768
		Solvent	DMSO-d6	Receiver Gain
		Spectrum Offset (Hz)	2470.9668	4597.60
		Spectrum Type	STANDARD	
		Temperature (degree C)	27.000	



This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrprocl

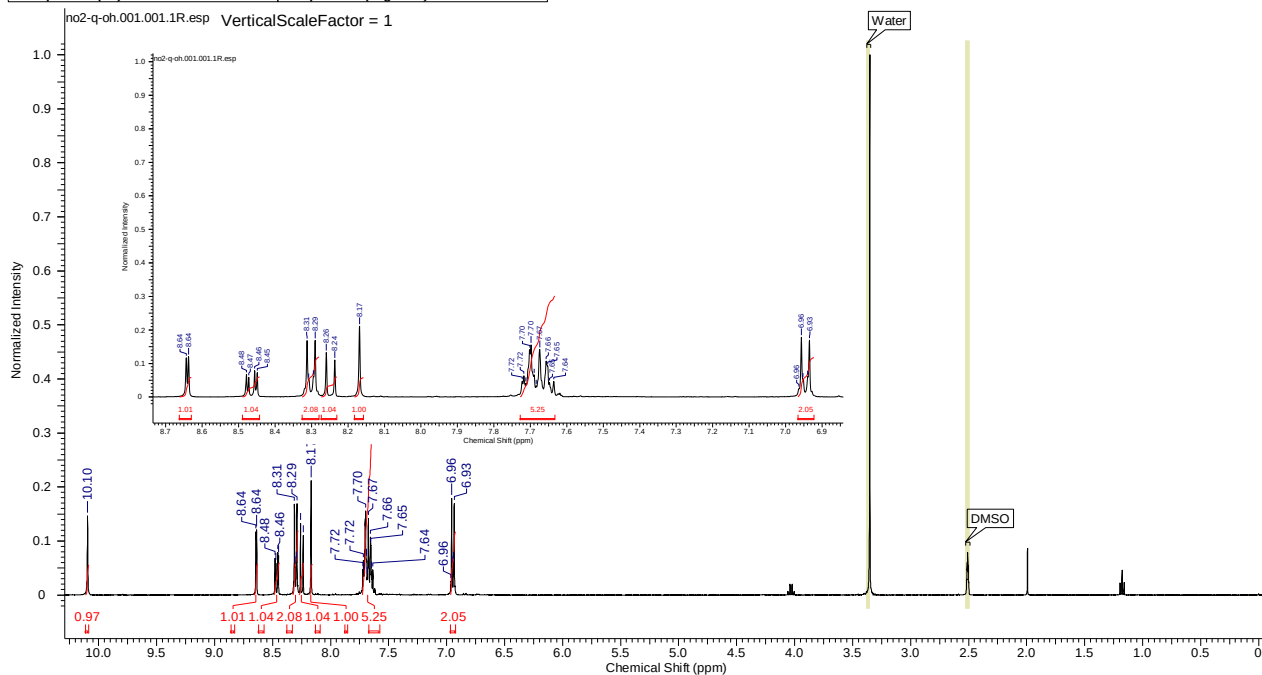
Acquisition Time (sec)	1.3664			
Nucleus	^{13}C	Number of Transients	2560	Frequency (MHz)
Owner	nmrsu	Points Count	32768	100.61
SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Origin	spect	Original Points Count
Sweep Width (Hz)	23980.08	Pulse Sequence	zgpg30	32768
		Solvent	DMSO-d6	Receiver Gain
		Spectrum Offset (Hz)	10010.4971	1625.50
		Spectrum Type	STANDARD	
		Temperature (degree C)	27.000	



^1H e ^{13}C : 1.3.a

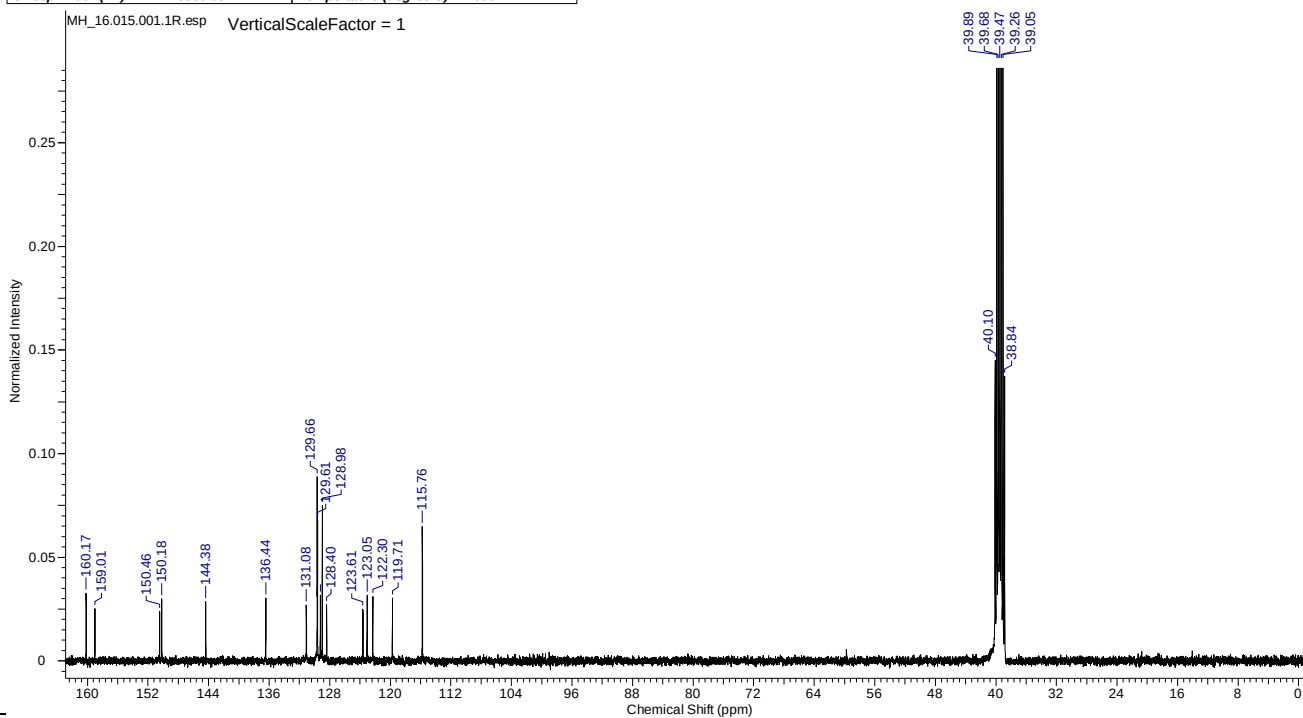
This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

Acquisition Time (sec)	3.9584				
Nucleus	^1H	Number of Transients	16	Origin	spect
Owner	nmrsu	Points Count	32768	Pulse Sequence	zg30
SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Solvent	DMSO-d6	Spectrum Offset (Hz)	2468.6101
Sweep Width (Hz)	8277.89	Temperature (degree C)	27.000	Frequency (MHz)	400.13
				Original Points Count	32768
				Receiver Gain	4096.00
				Spectrum Type	STANDARD



This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

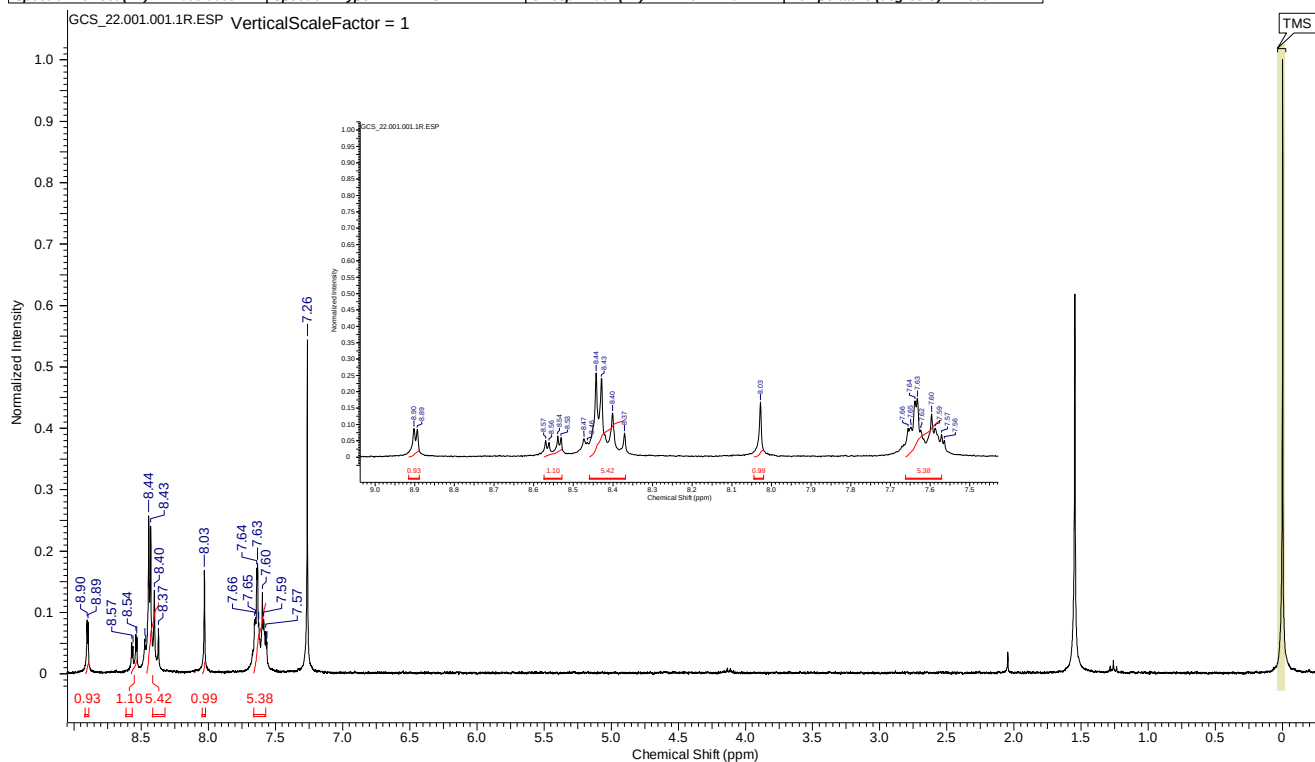
Acquisition Time (sec)	1.3664				
Nucleus	^{13}C	Number of Transients	2560	Origin	spect
Owner	nmrsu	Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg30
SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Solvent	DMSO-d6	Spectrum Offset (Hz)	10010.4971
Sweep Width (Hz)	23980.08	Temperature (degree C)	27.000	Frequency (MHz)	100.61
				Original Points Count	32768
				Receiver Gain	1625.50
				Spectrum Type	STANDARD



^1H e ^{13}C : 1.4.a

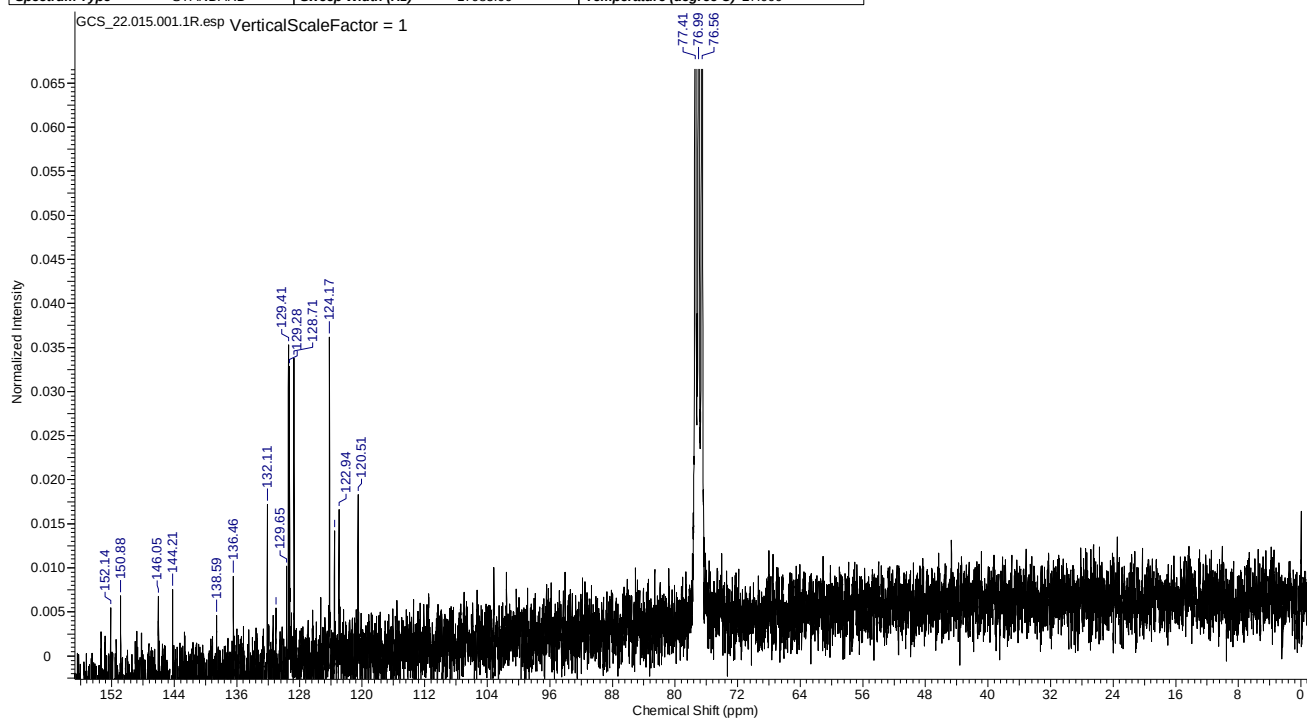
This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

Acquisition Time (sec)	3.2047			Frequency (MHz)	300.13	Nucleus	^1H
Number of Transients	16	Origin	spect	Original Points Count	16384	Owner	root
Pulse Sequence	zg30	Receiver Gain	5792.60	SW(cyclical) (Hz)	5112.47	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2095.0005	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	5112.16	Temperature (degree C)	27.000



This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

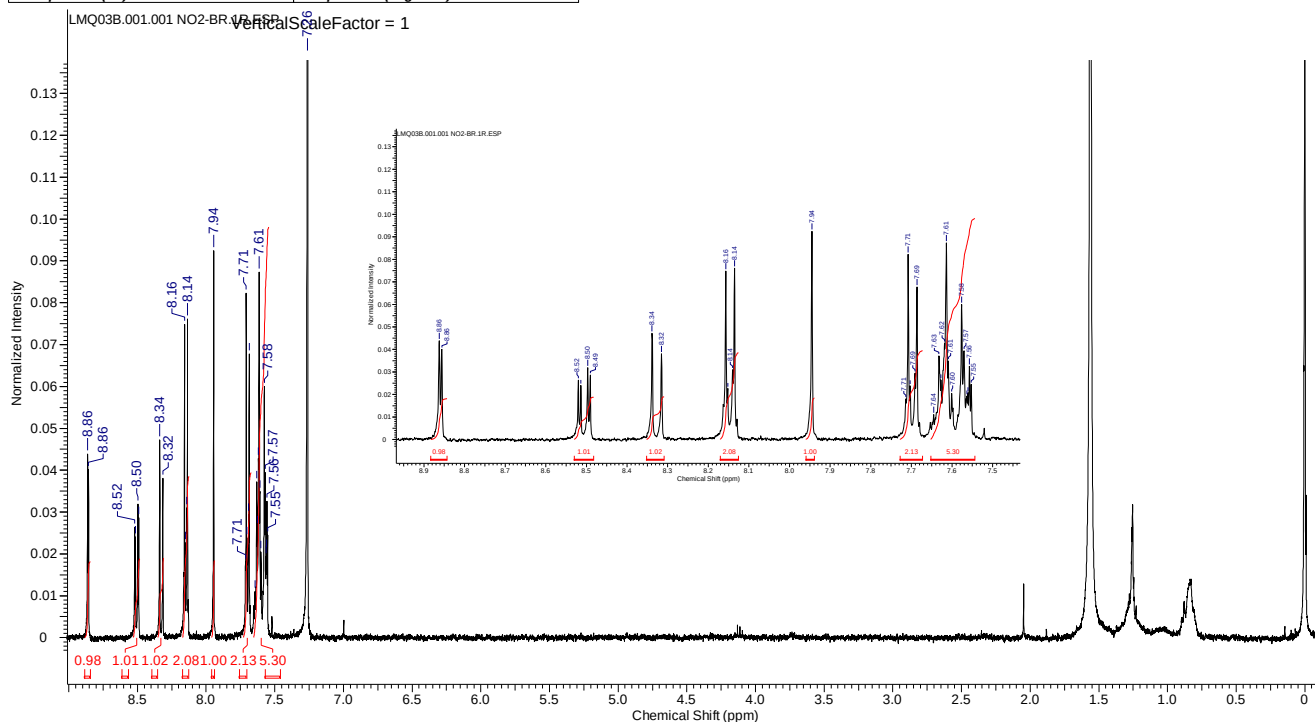
Acquisition Time (sec)	1.8219						
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	^{13}C	Number of Transients	8192	Origin	spect
Original Points Count	32768	Owner	root	Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg30
Receiver Gain	32768.00	SW(cyclical) (Hz)	17985.61	Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	7546.2993
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	17985.06	Temperature (degree C)	27.000		



^1H e ^{13}C : 1.5.a

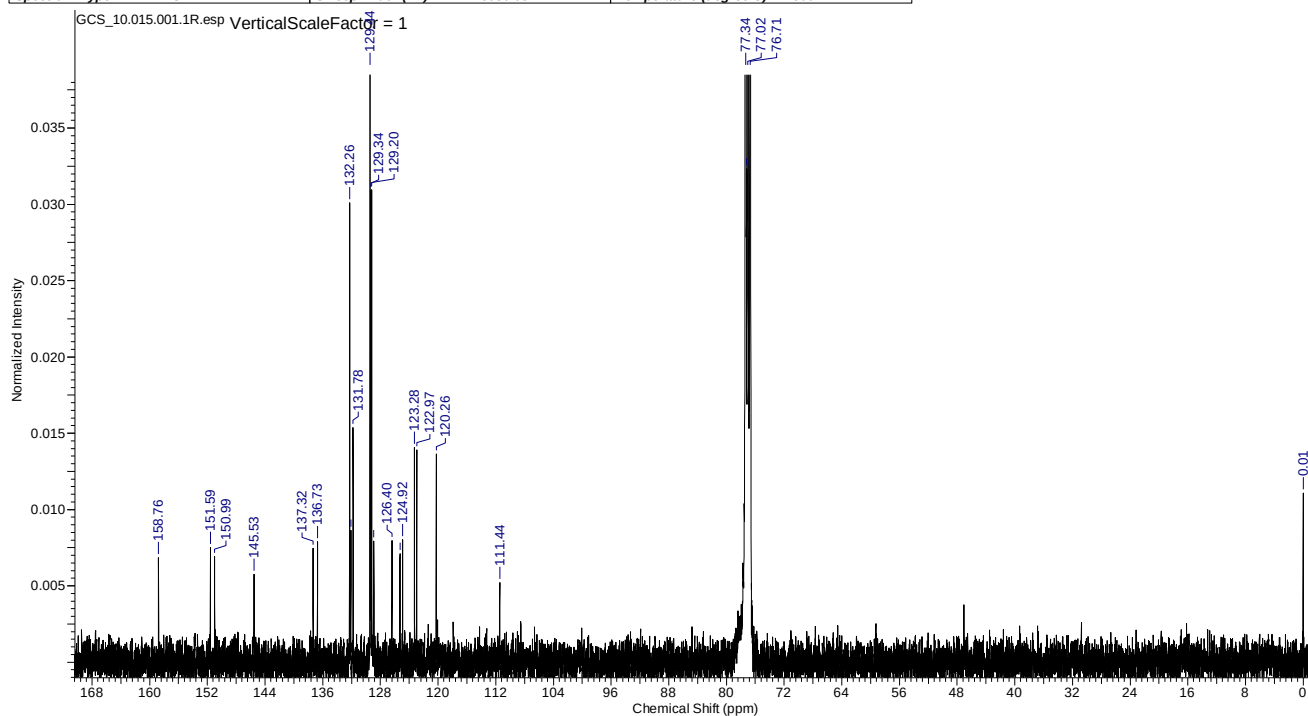
This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDCl ₃ (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 49		
Nucleus	^1H	Number of Transients	16	Origin	spect
Owner	nmrsu	Points Count	32768	Pulse Sequence	zg30
SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2461.1079
Sweep Width (Hz)	8277.89	Temperature (degree C)	27.000	Spectrum Type	STANDARD



This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

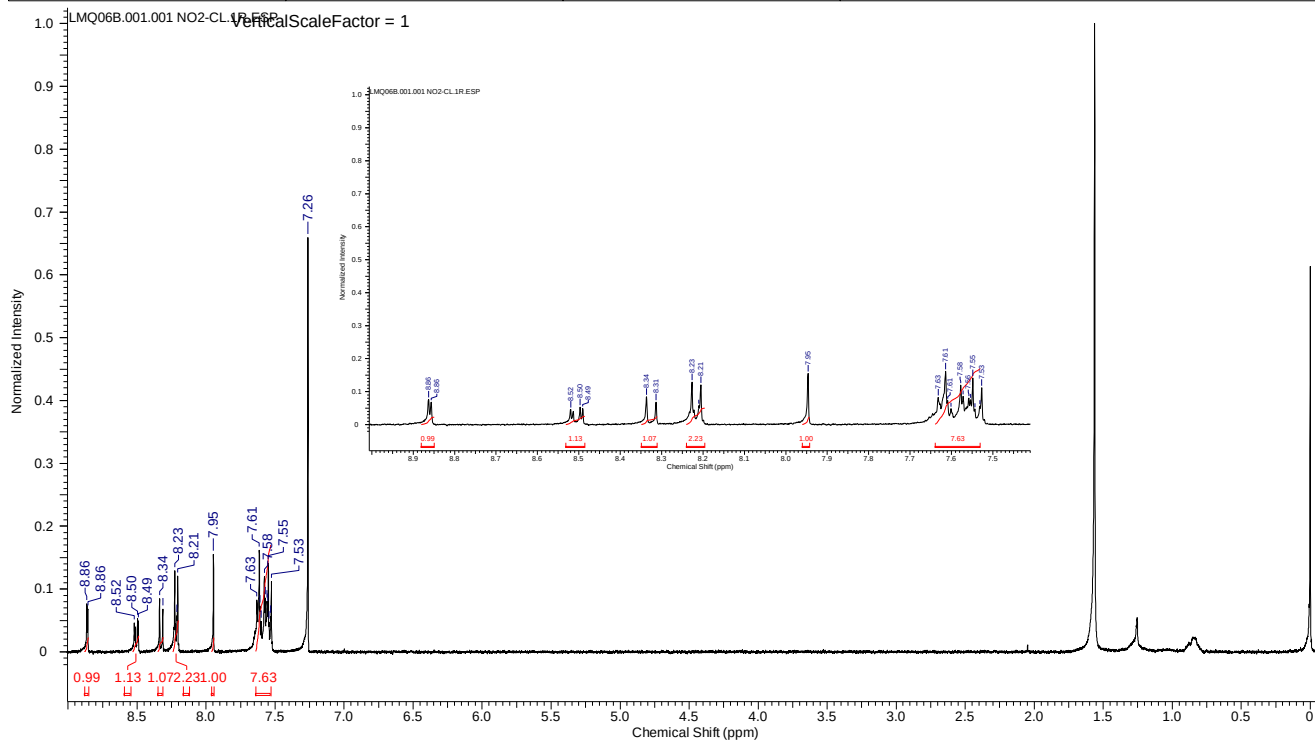
Acquisition Time (sec)	1.3664				
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Number of Transients	8192
Original Points Count	32768	Owner	nmrsu	Points Count	32768
Receiver Gain	4096.00	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	23980.08	Temperature (degree C)	22.300



^1H e ^{13}C : 1.6.a

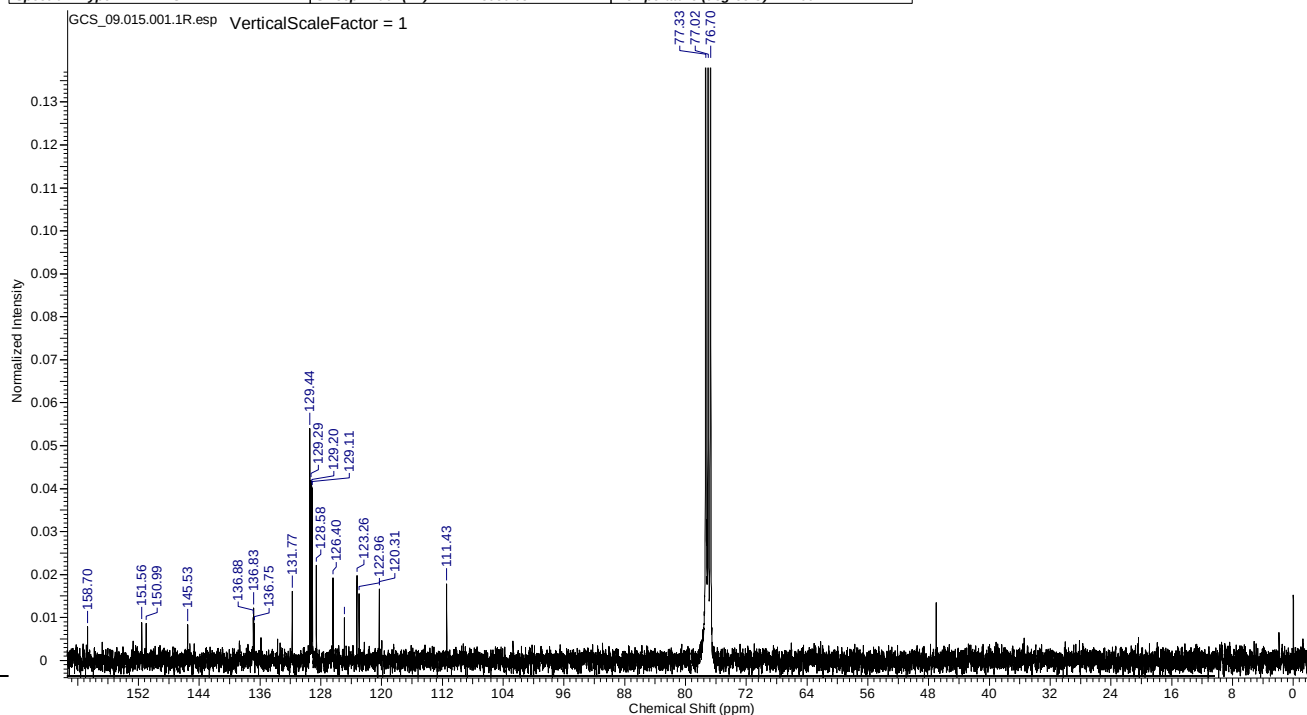
This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

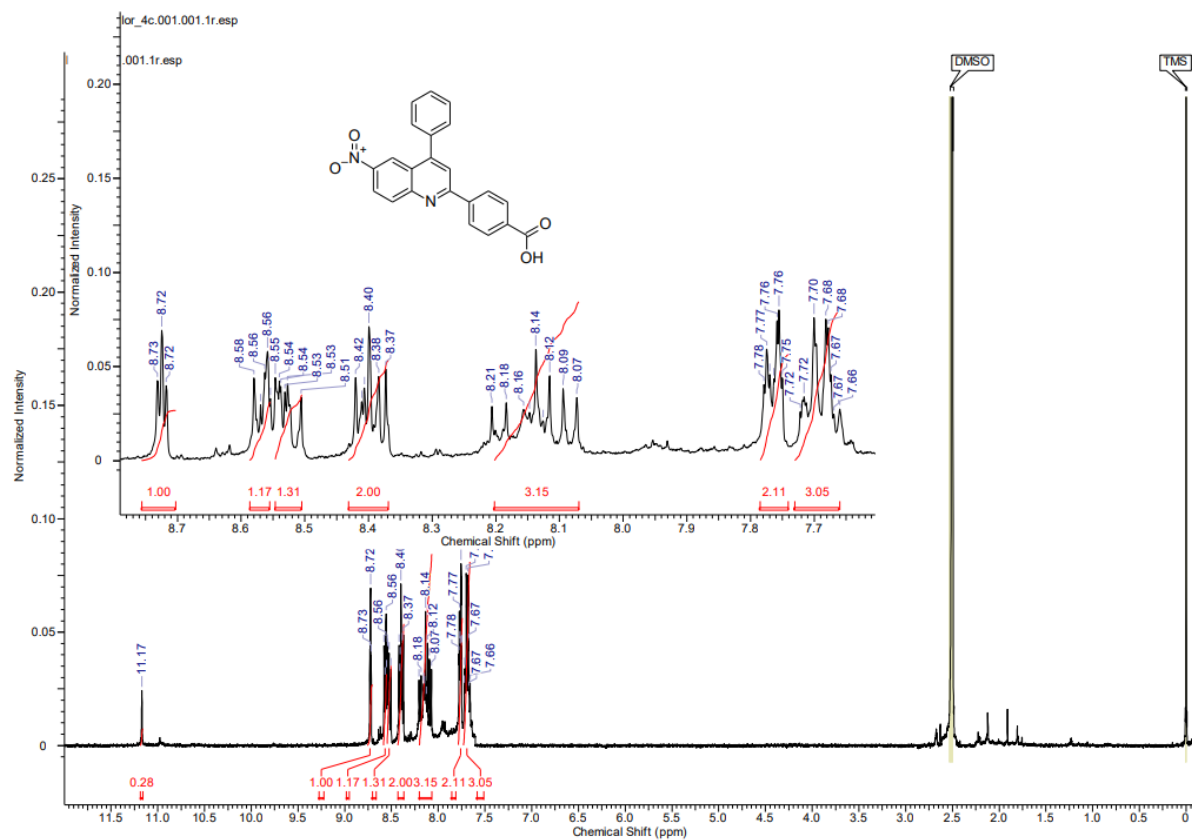
Acquisition Time (sec)		3.9584					
Frequency (MHz)		400.13		Nucleus		1H	
Original Points Count		32768		Number of Transients		16	
Receiver Gain		16384.00		Origin		spect	
Spectrum Offset (Hz)		2461.2078		Points Count		32768	
		SW(cyclical) (Hz)		Pulse Sequence		zg30	
		8278.15		Solvent		CHLOROFORM-d	
		STANDARD		Sweep Width (Hz)		8277.89	
		Spectrum Type		Temperature (degree C)		27.000	



This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

Acquisition Time (sec) 1.3664							
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	4096	Origin	spect
Original Points Count	32768	Owner	nmrsu	Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg30
Receiver Gain	2580.30	SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	10060.8027
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	23980.08	Temperature (degree C)	24.100		

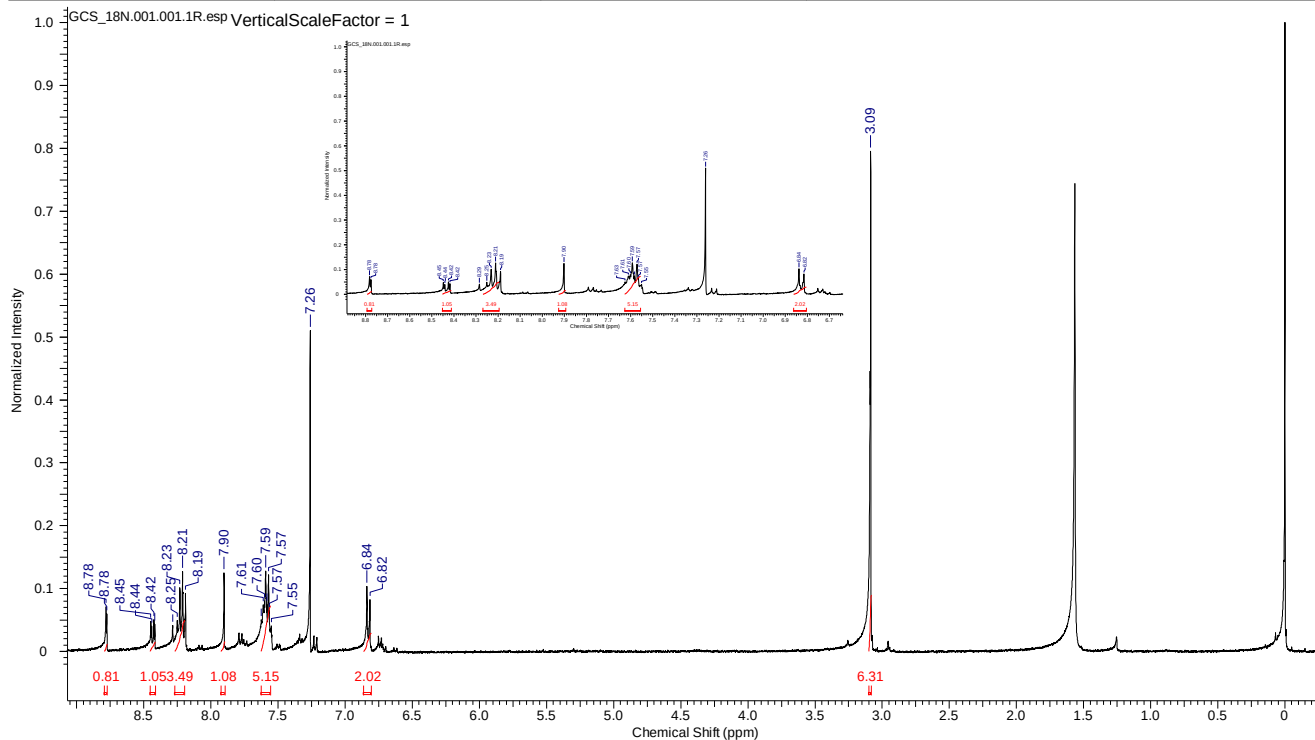


¹H: 1.7.a

^1H e ^{13}C : 1.8.a

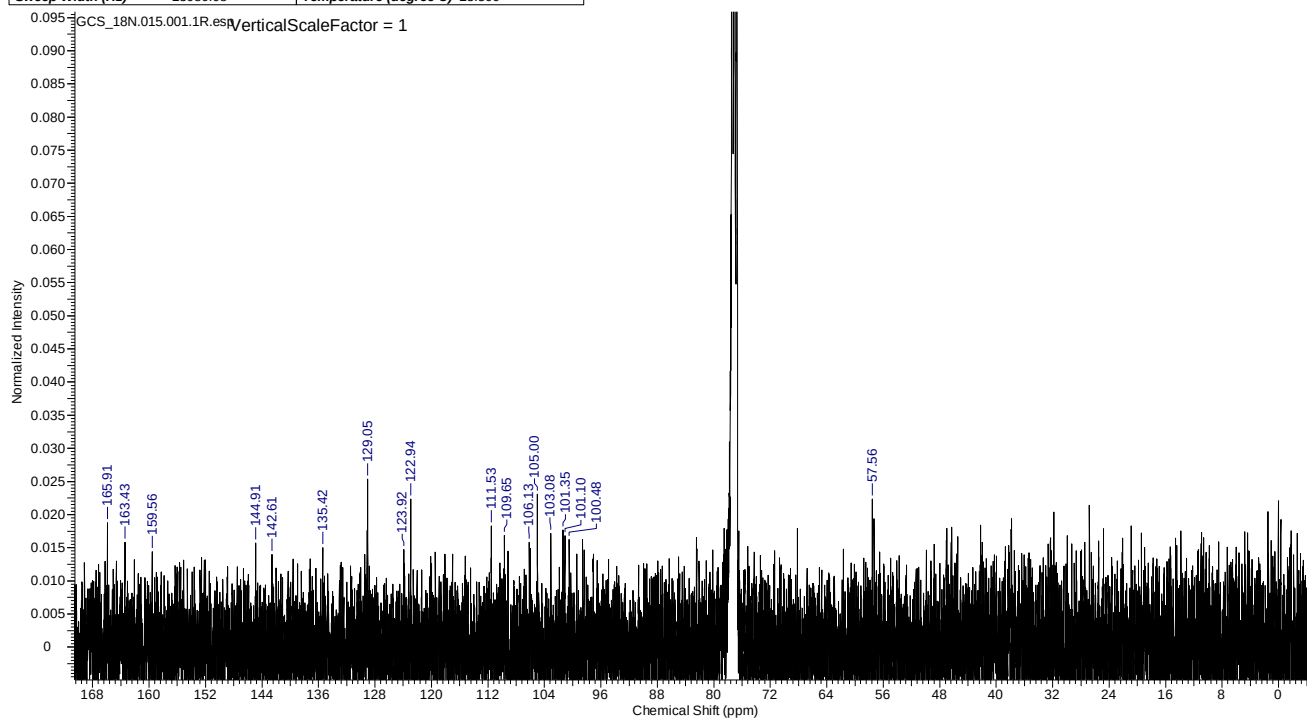
This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

Acquisition Time (sec)	3.9584				
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	^1H	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	Owner	nmrsl	Points Count	32768
Receiver Gain	574.70	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2461.1240	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	23.300



This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

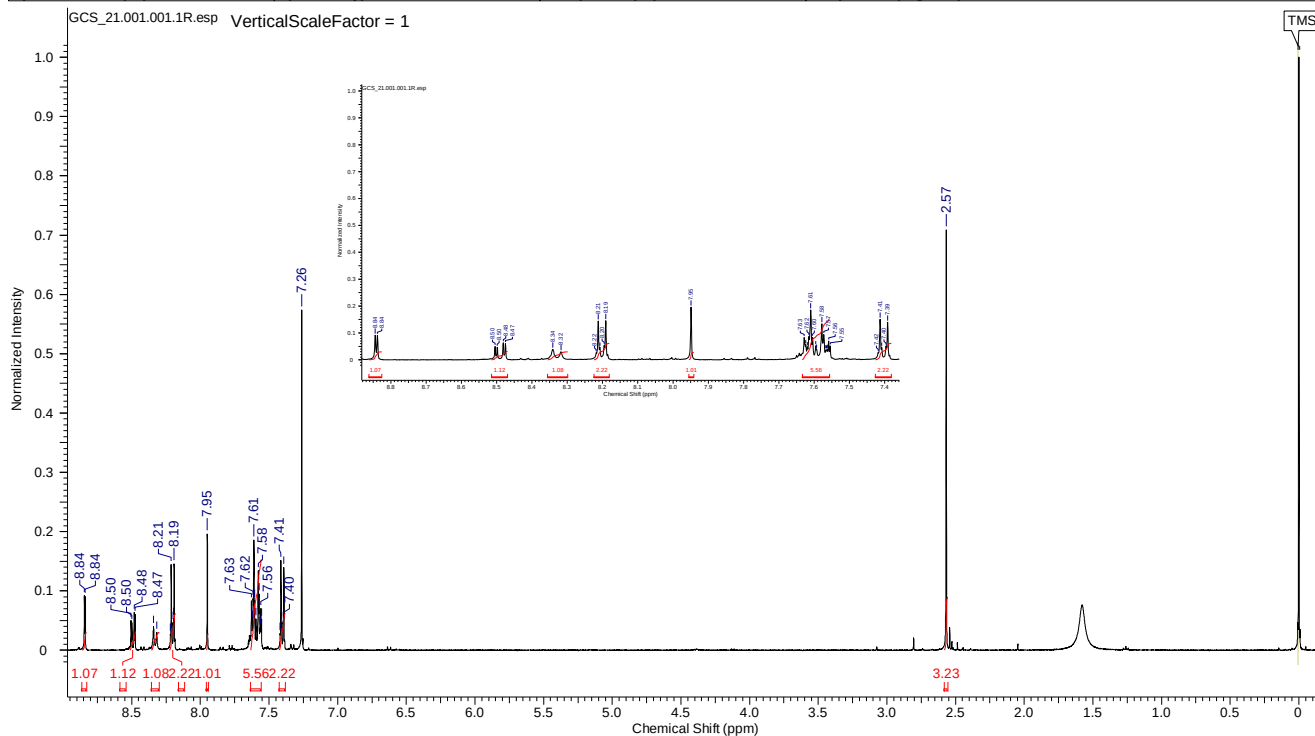
Acquisition Time (sec)	1.3664				
				Frequency (MHz)	100.61
Nucleus	^{13}C	Number of Transients	1024	Origin	spect
Owner	nmrsl	Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg30
SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	10060.8027
Sweep Width (Hz)	23980.08	Temperature (degree C)	23.300	Spectrum Type	STANDARD



^1H e ^{13}C : 1.9.a

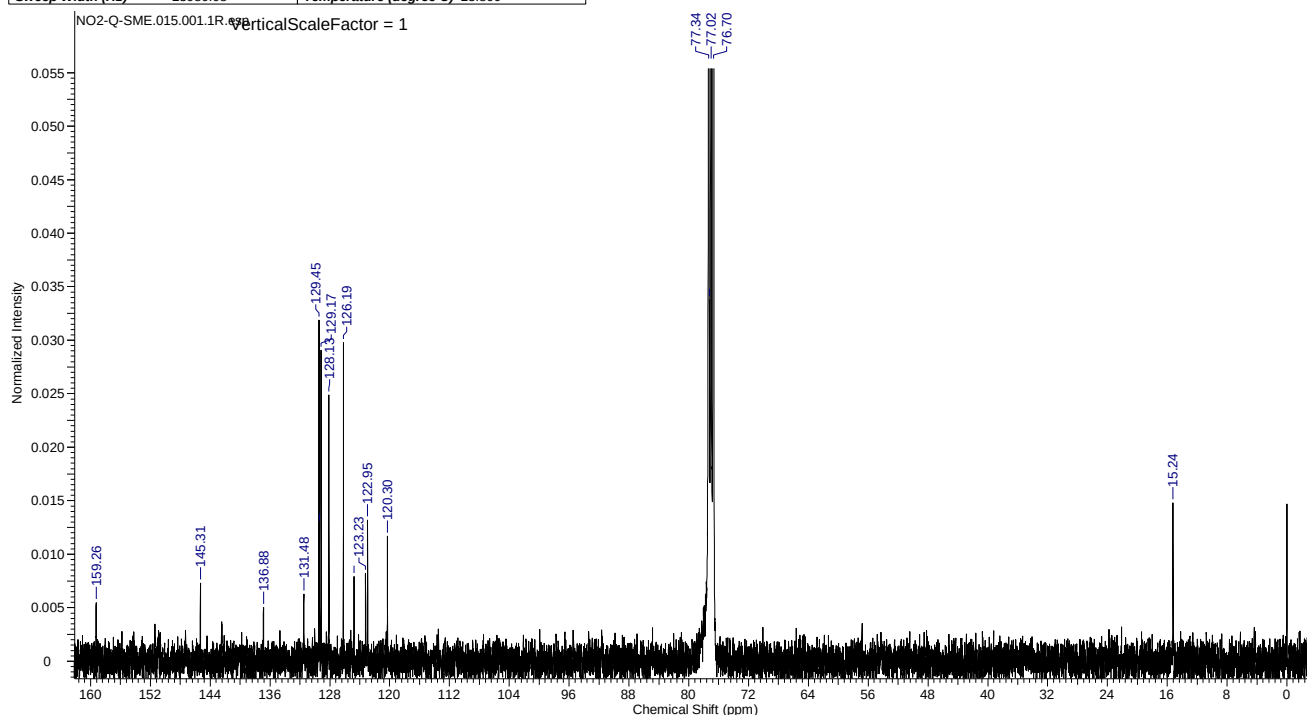
This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

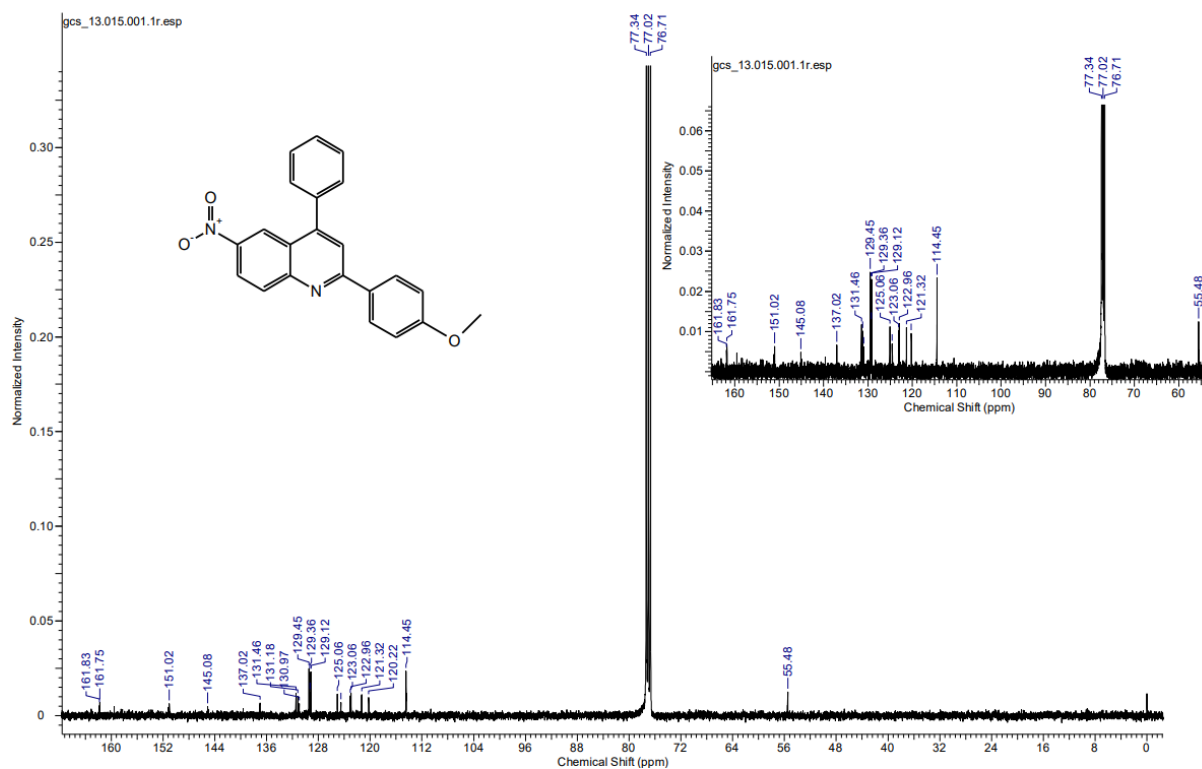
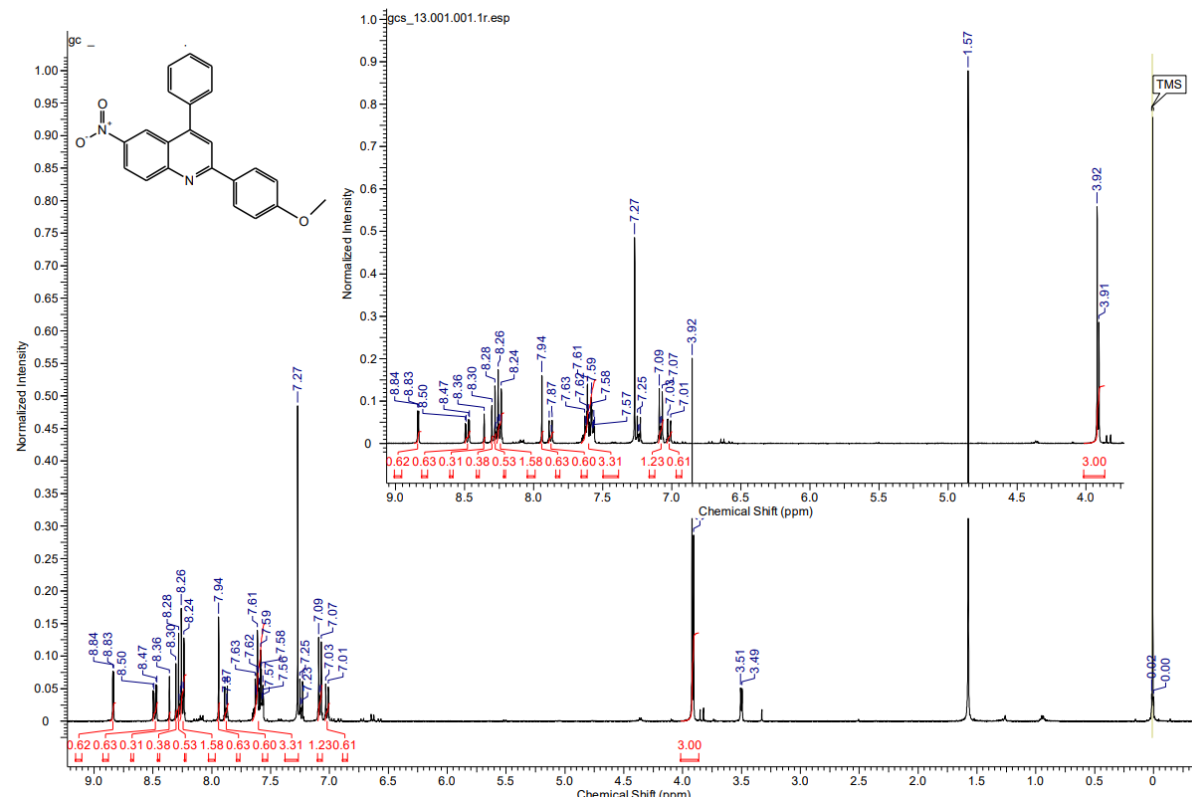
Acquisition Time (sec)	3.9584				
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	^1H	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	Owner	nmrsu	Points Count	32768
Receiver Gain	574.70	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2461.0193	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	23.400

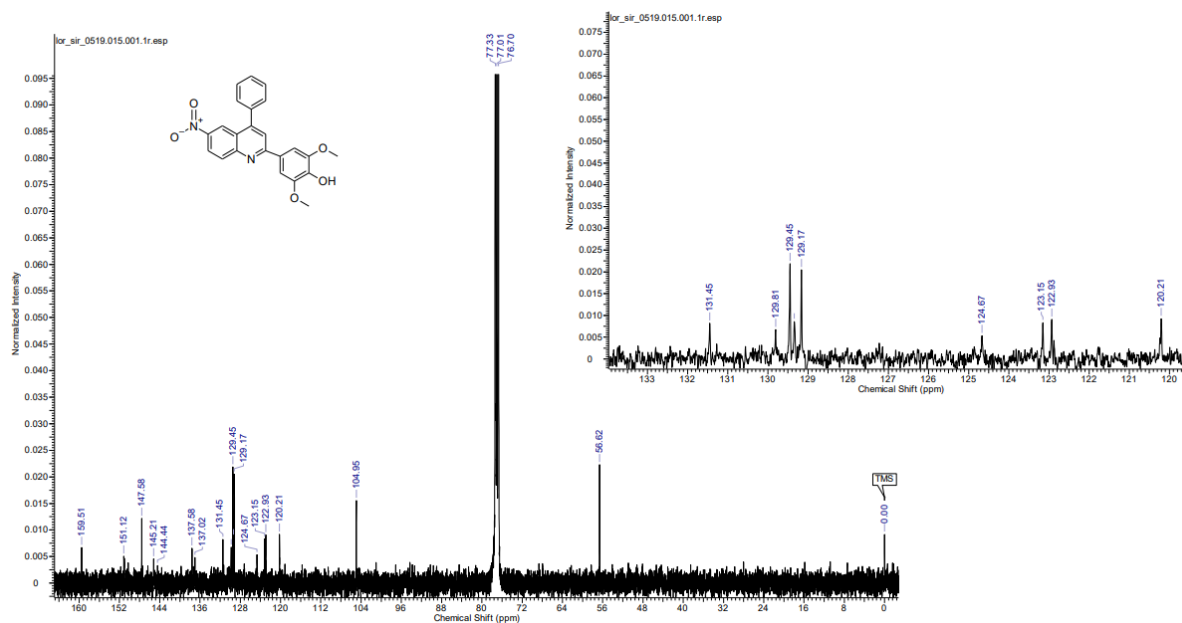
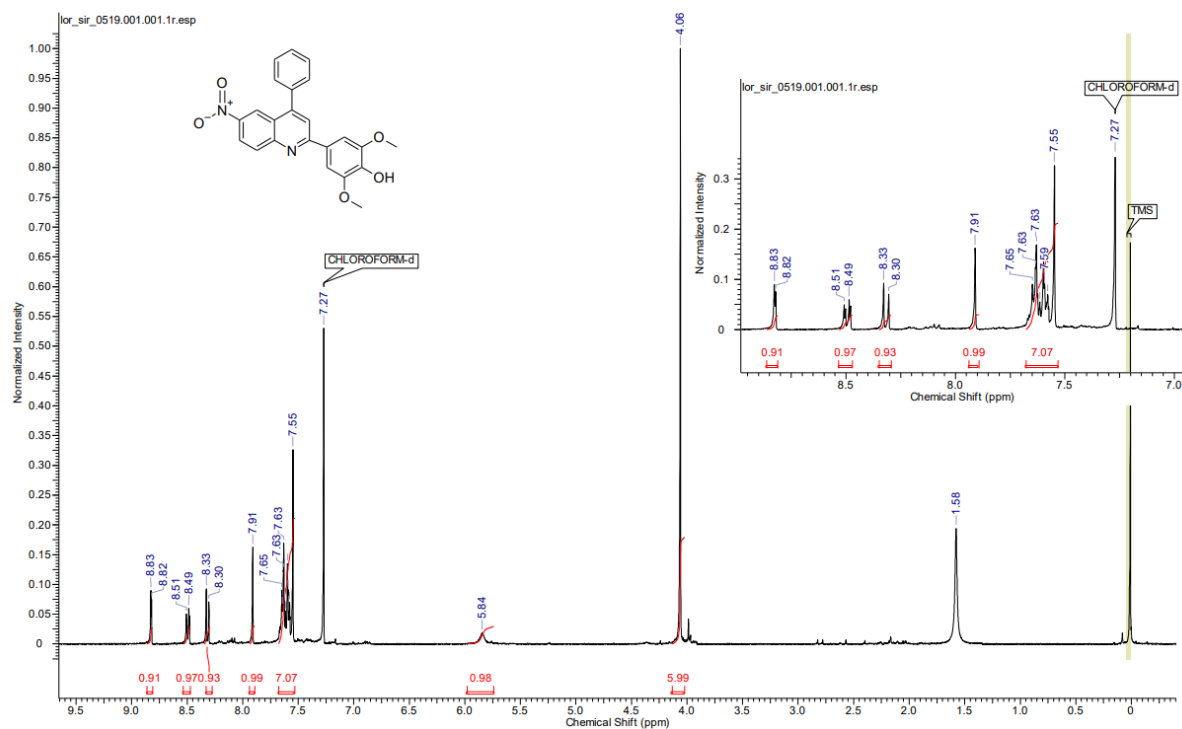


This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

Acquisition Time (sec)	1.3664				
Nucleus	^{13}C	Number of Transients	8192	Origin	spect
Owner	nmrsu	Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg30
SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	10060.8027
Sweep Width (Hz)	23980.08	Temperature (degree C)	23.800	Frequency (MHz)	100.61
				Original Points Count	32768
				Receiver Gain	2896.30
				Spectrum Type	STANDARD



^1H e ^{13}C : 1.10.a

^1H e ^{13}C : 1.11.a

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

AA_39.015.001.1R.esp VerticalScaleFactor = 1

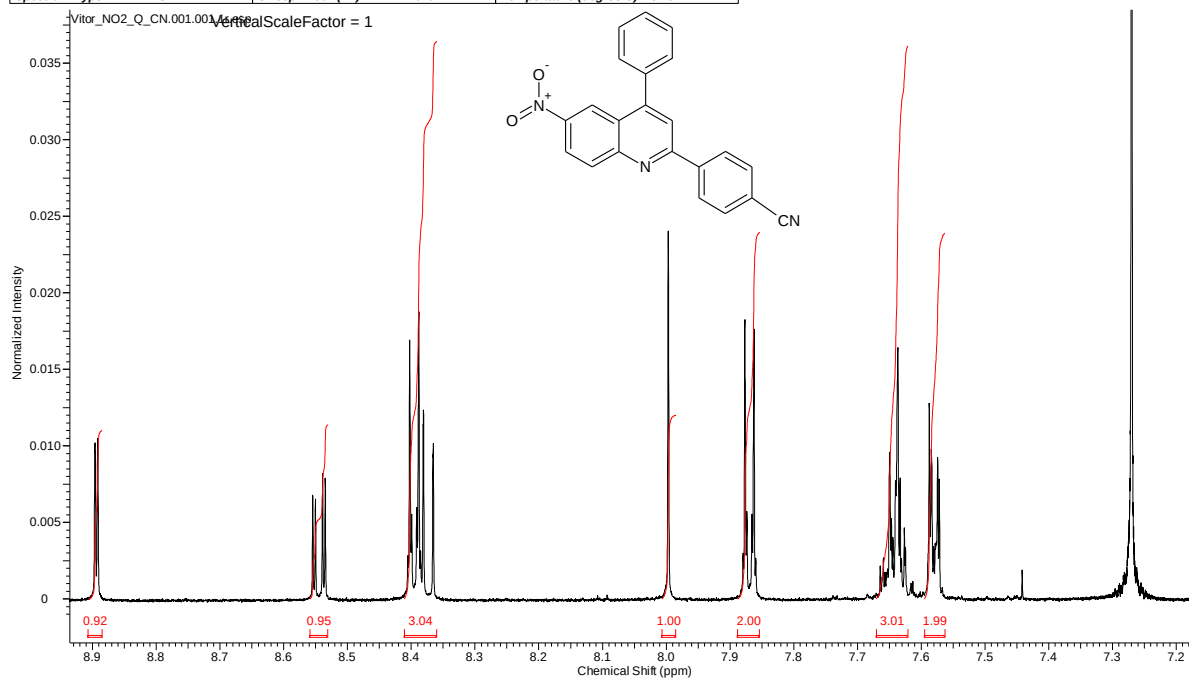
Normalized Intensity

Chemical Shift (ppm)

160.09, 151.31, 151.07, 145.39, 138.51, 136.88, 131.79, 129.48, 129.09, 127.86, 124.83, 123.12, 122.98, 120.79, 77.35, 77.04, 76.72, 0.02

¹H:1.13.aThis report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

Acquisition Time (sec)	2.7263	Comment	1H	Date	27 Jul 2023 09:37:20
Date Stamp	27 Jul 2023 09:37:20				
File Name	C:\Users\vitor\OneDrive - Unesp\Área de Trabalho\Doutorado\Análises\RMN\1H\1H\data\11r			Frequency (MHz)	600.13
Nucleus	1H	Number of Transients	64	Origin	spect
Owner	nmr	Points Count	131072	Pulse Sequence	zg30
SW(cyclical) (Hz)	12019.23	Solvent	CHLOROFORM-d	Receiver Gain	189.25
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	12019.14	Temperature (degree C)	25.154
				Spectrum Offset (Hz)	5092.0928



The figure displays four NMR spectra of compound 10, which is 2-(4-nitrophenyl)-6-phenylpyridine. The chemical structure is shown in the center of the top row.

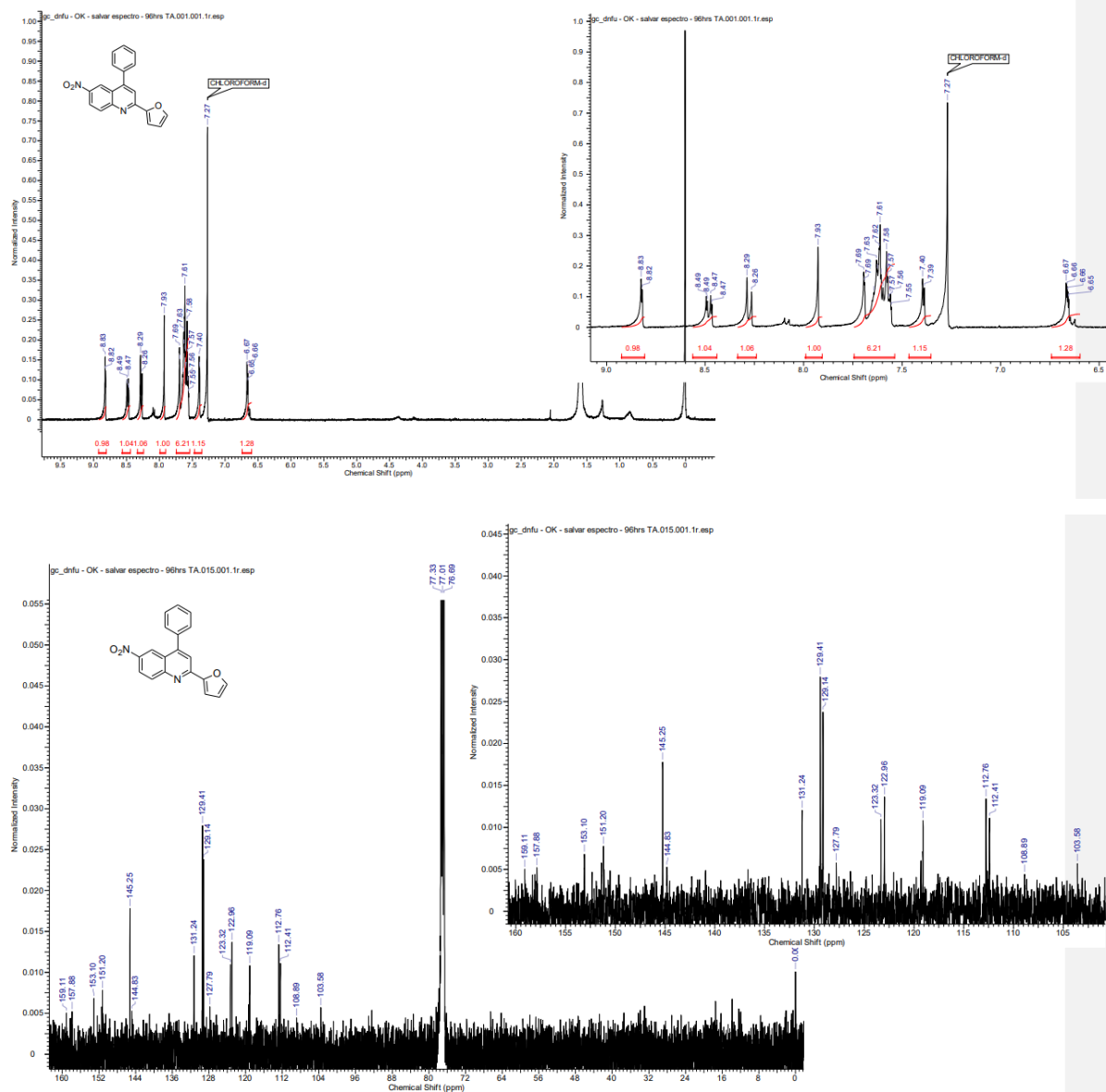
Top Row:

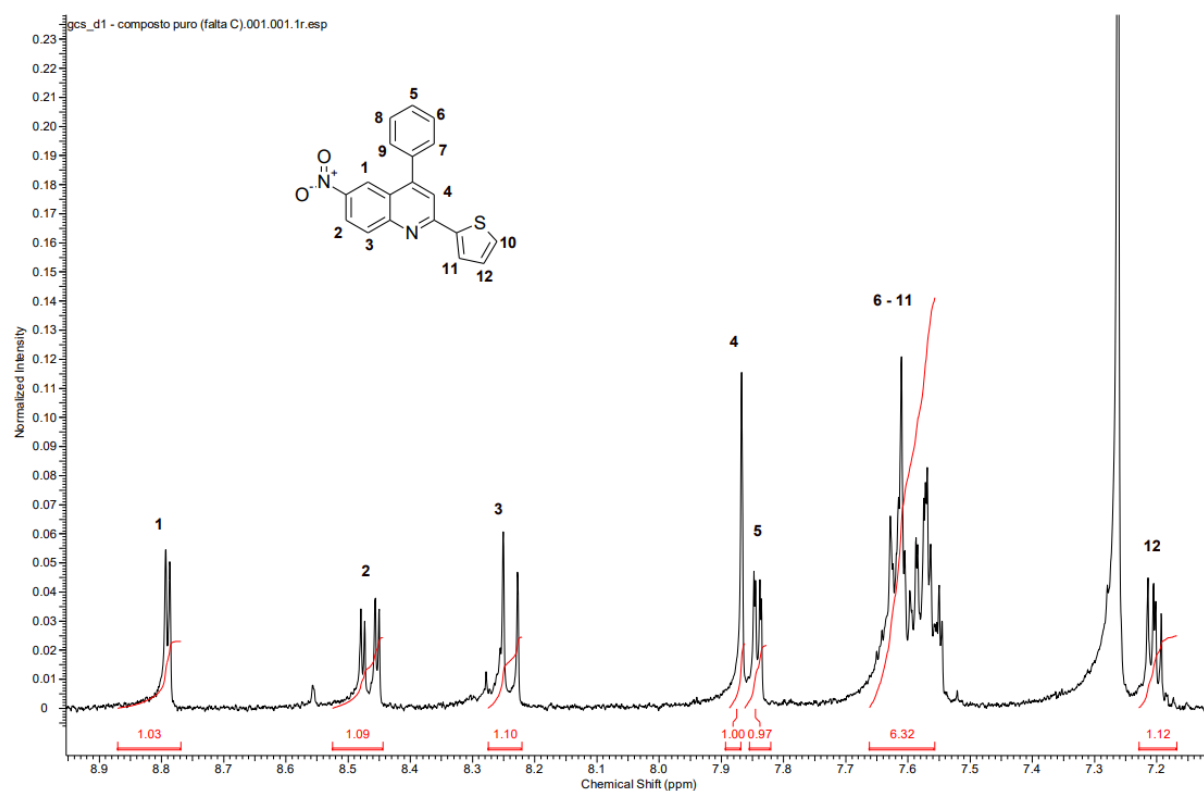
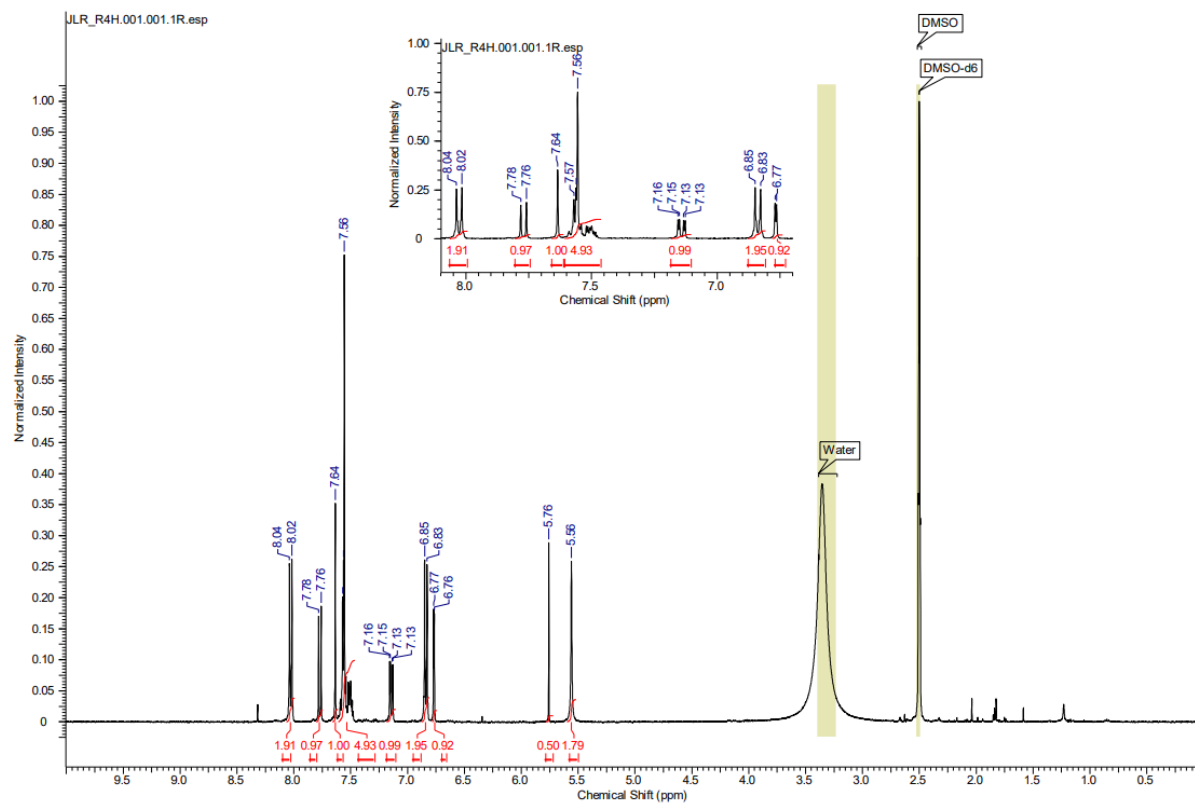
- Left:** ^1H NMR spectrum (CDCl₃) showing peaks at 8.91, 8.90, 8.86, 8.84, 8.41, 8.15, 8.01, 7.64, 7.59, 7.50, 7.06, 7.27 (CHLOROFORM-d), and 7.00 ppm. Integration values are provided below the peaks.
- Right:** ^{13}C NMR spectrum (CDCl₃) showing peaks at 157.35, 152.11, 150.78, 146.06, 145.52, 136.49, 132.18, 129.63, 129.45, 129.28, 125.54, 123.46, 122.96, 121.70, 120.27, 112.06, 77.33, 77.02, 76.70, and 1.03 ppm.

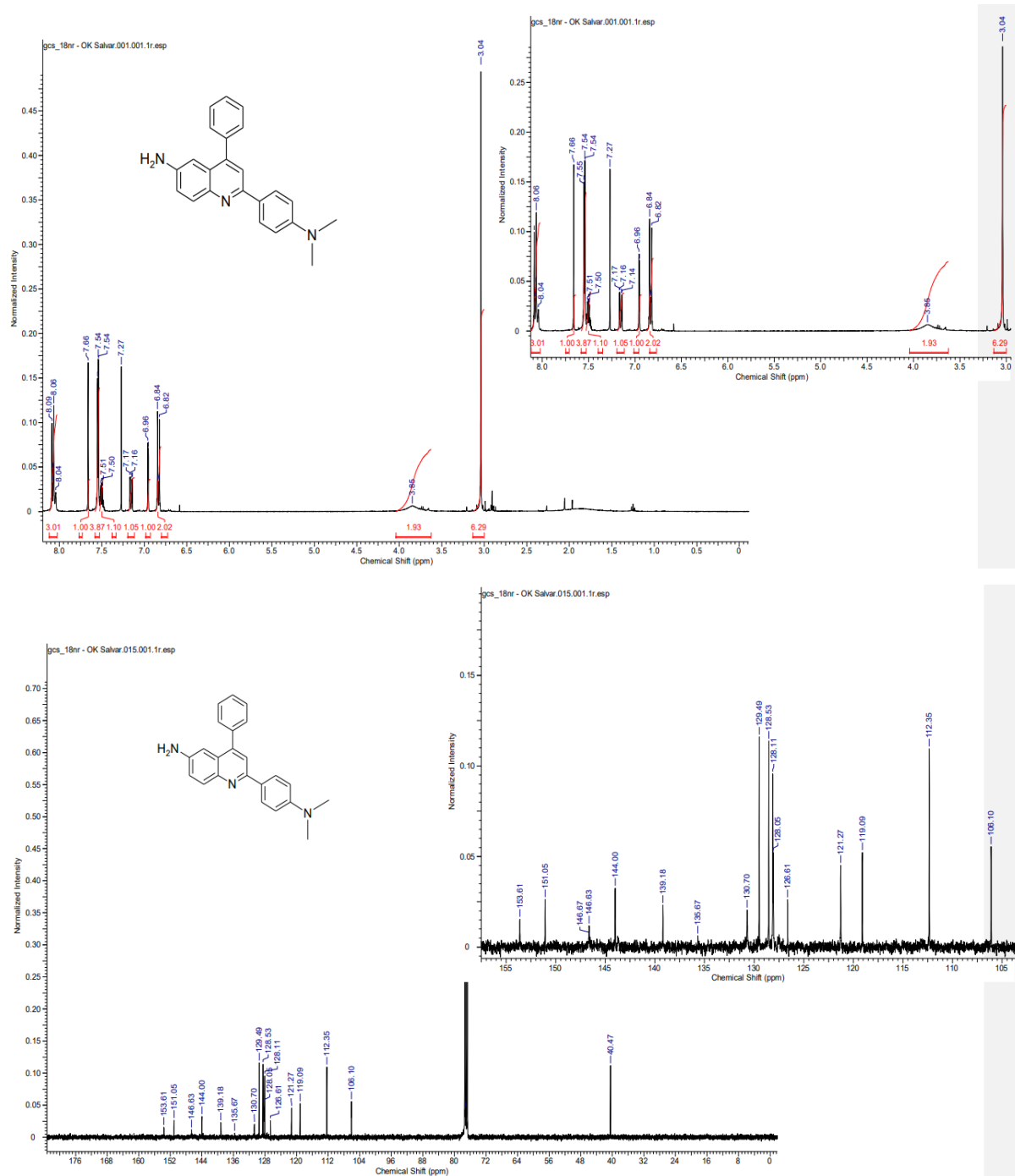
Bottom Row:

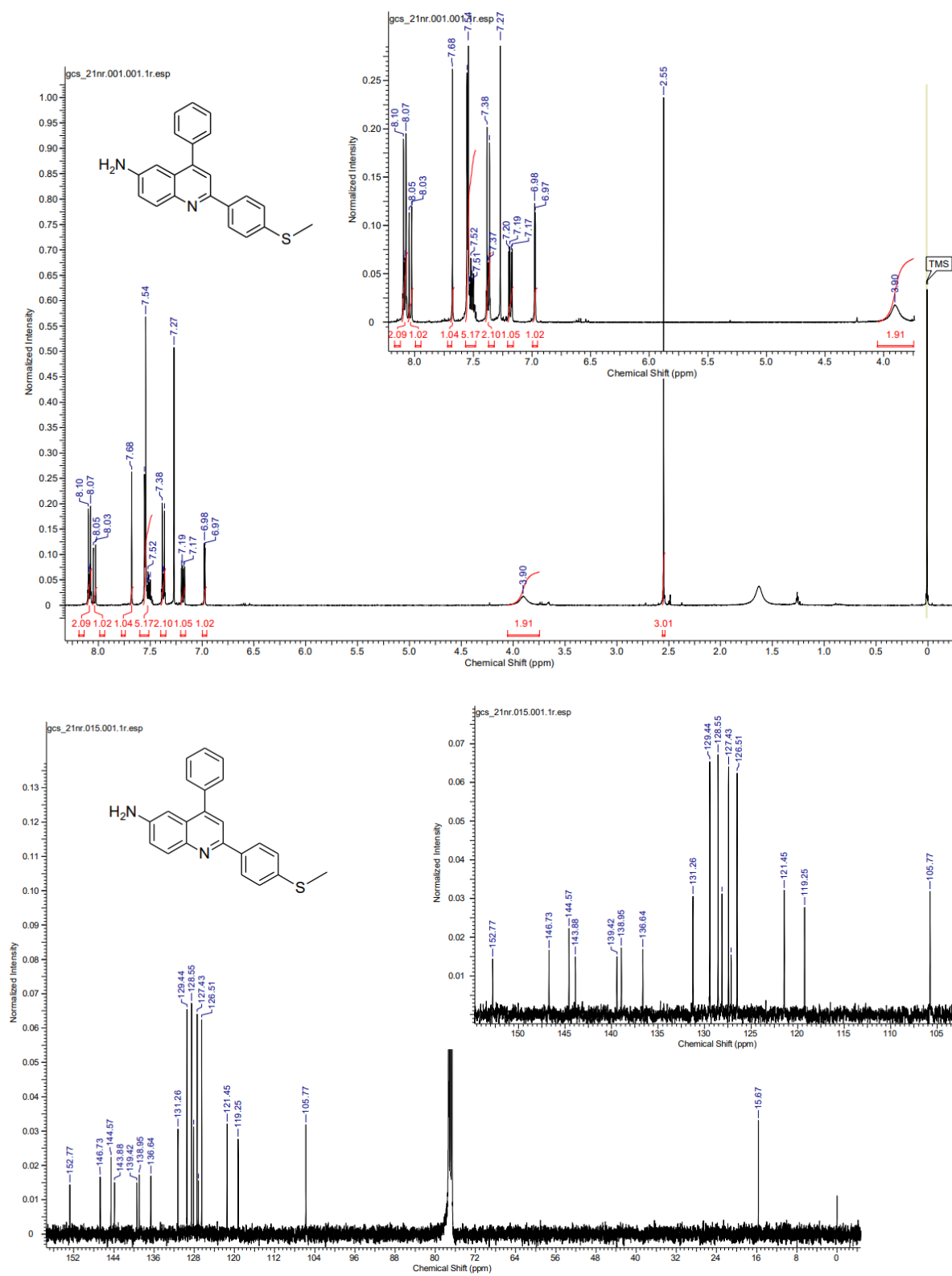
- Left:** ^1H NMR spectrum (CDCl₃) showing peaks at 8.91, 8.90, 8.86, 8.84, 8.41, 8.15, 8.01, 7.64, 7.59, 7.50, 7.06, 7.27 (CHLOROFORM-d), and 7.00 ppm. Integration values are provided below the peaks.
- Right:** ^{13}C NMR spectrum (CDCl₃) showing peaks at 157.35, 152.11, 150.78, 146.06, 145.52, 136.49, 132.18, 129.63, 129.45, 129.28, 125.54, 123.46, 122.96, 121.70, 120.27, 112.06, 77.33, 77.02, 76.70, and 1.03 ppm.

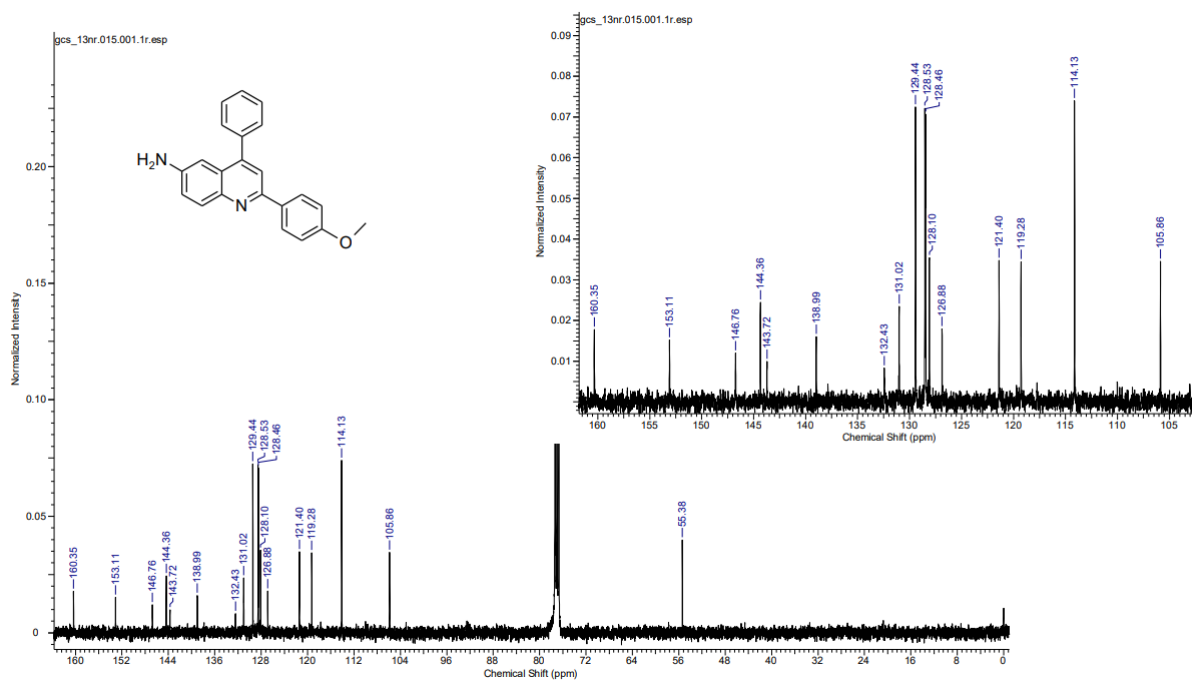
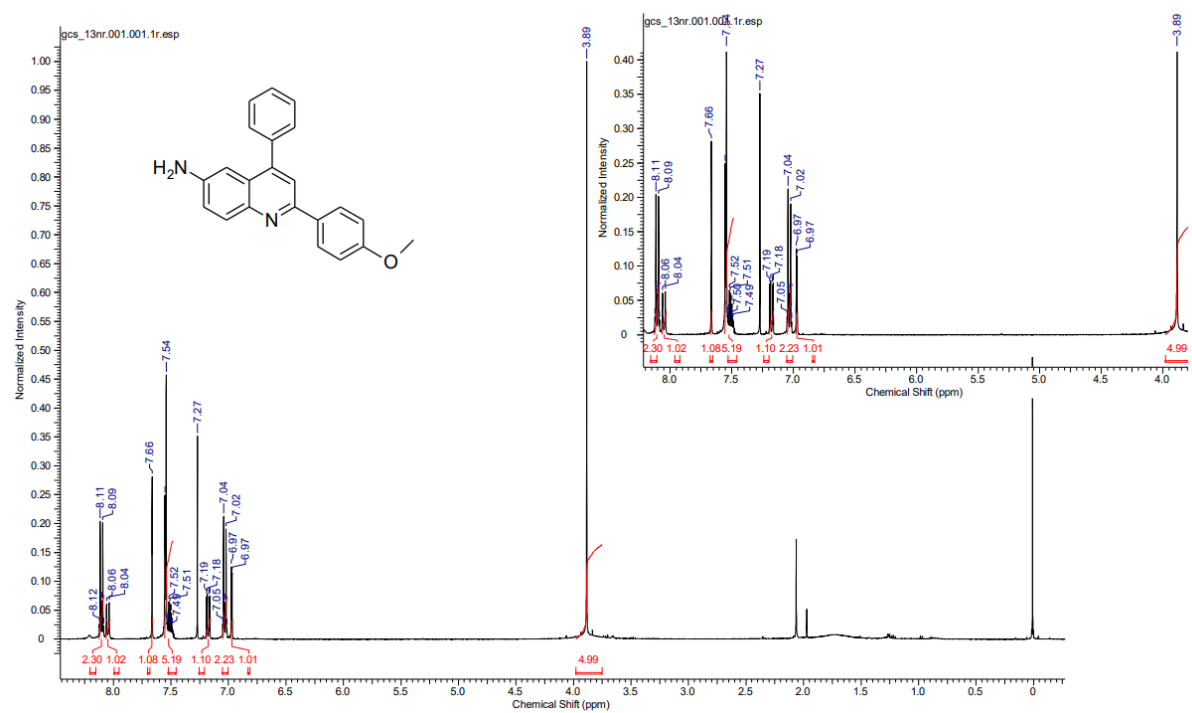
[illegible]

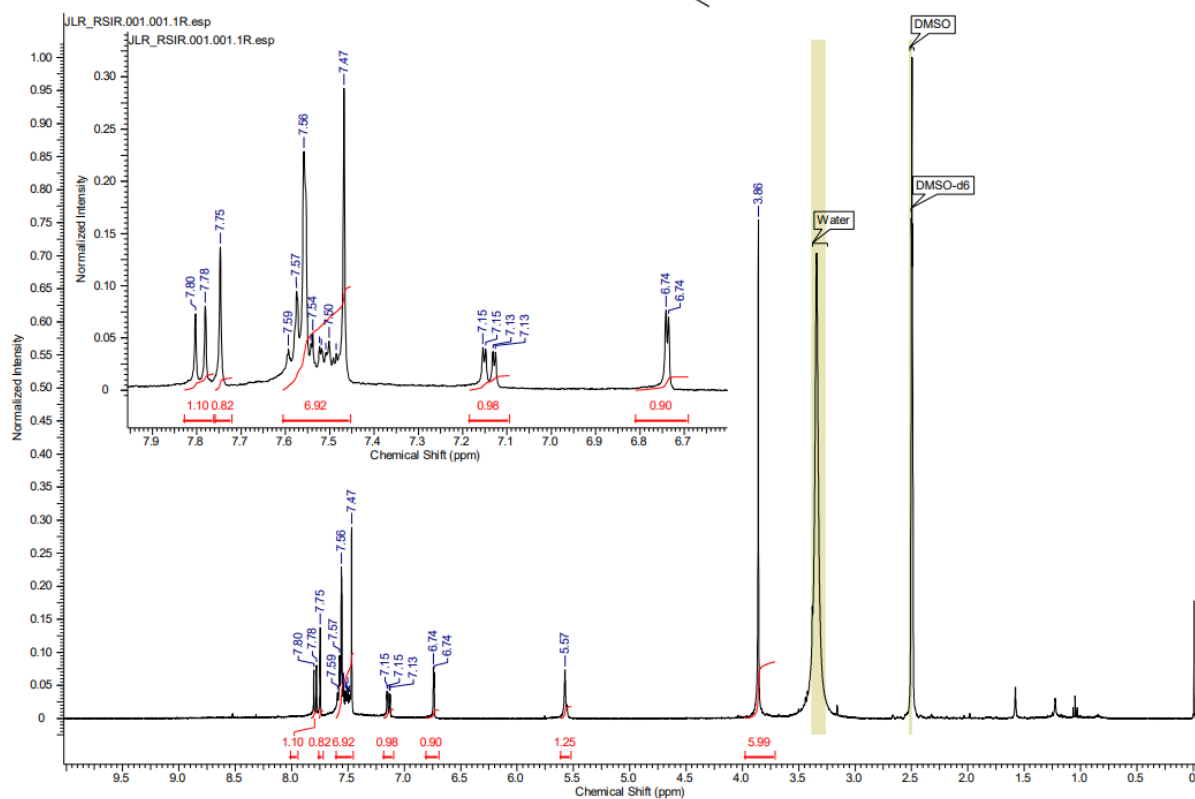
^1H e ^{13}C : 1.19.a

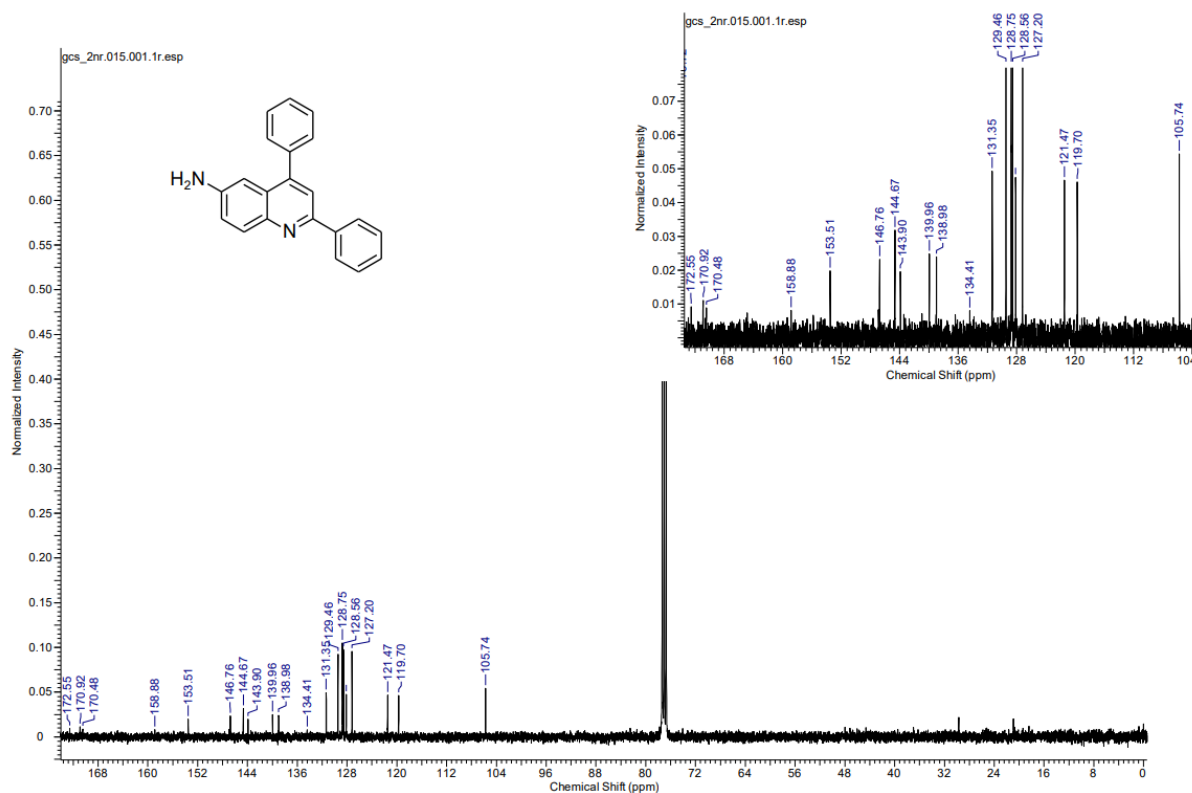
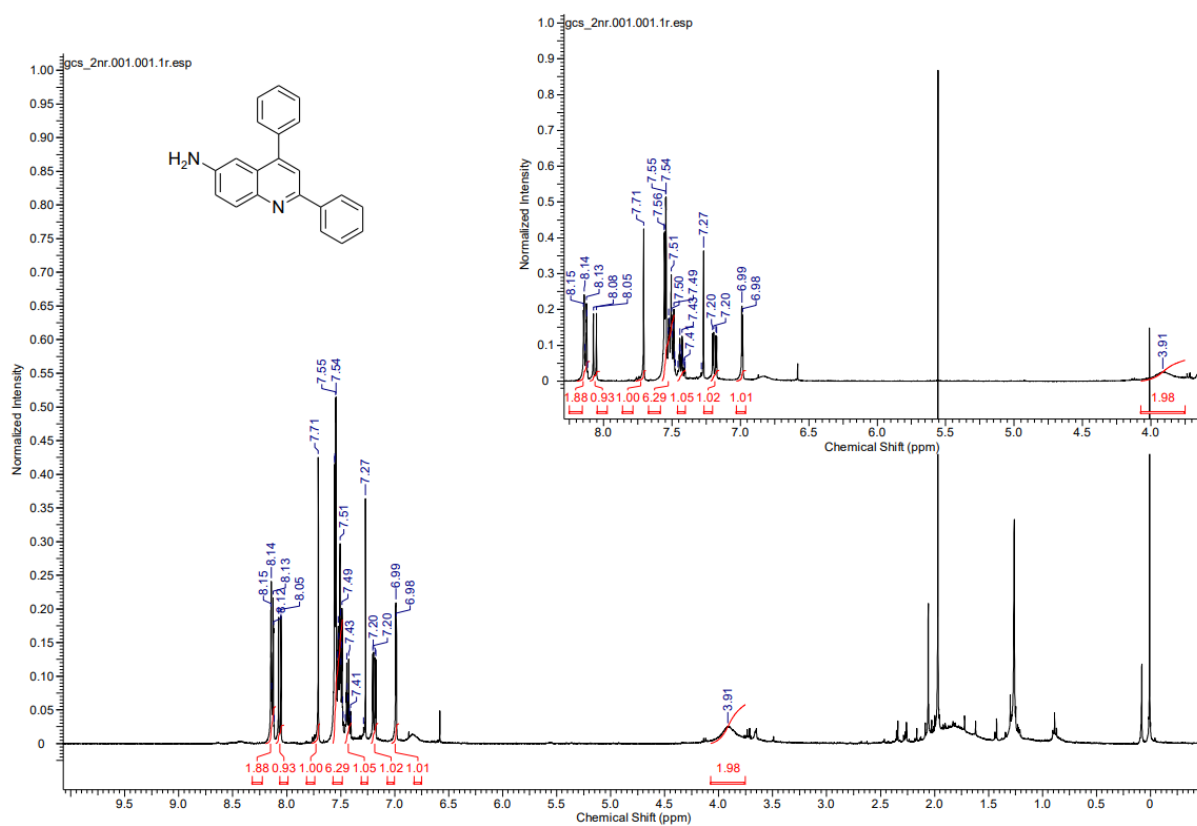
¹H: 1.20.a**¹H: AM.3.a**

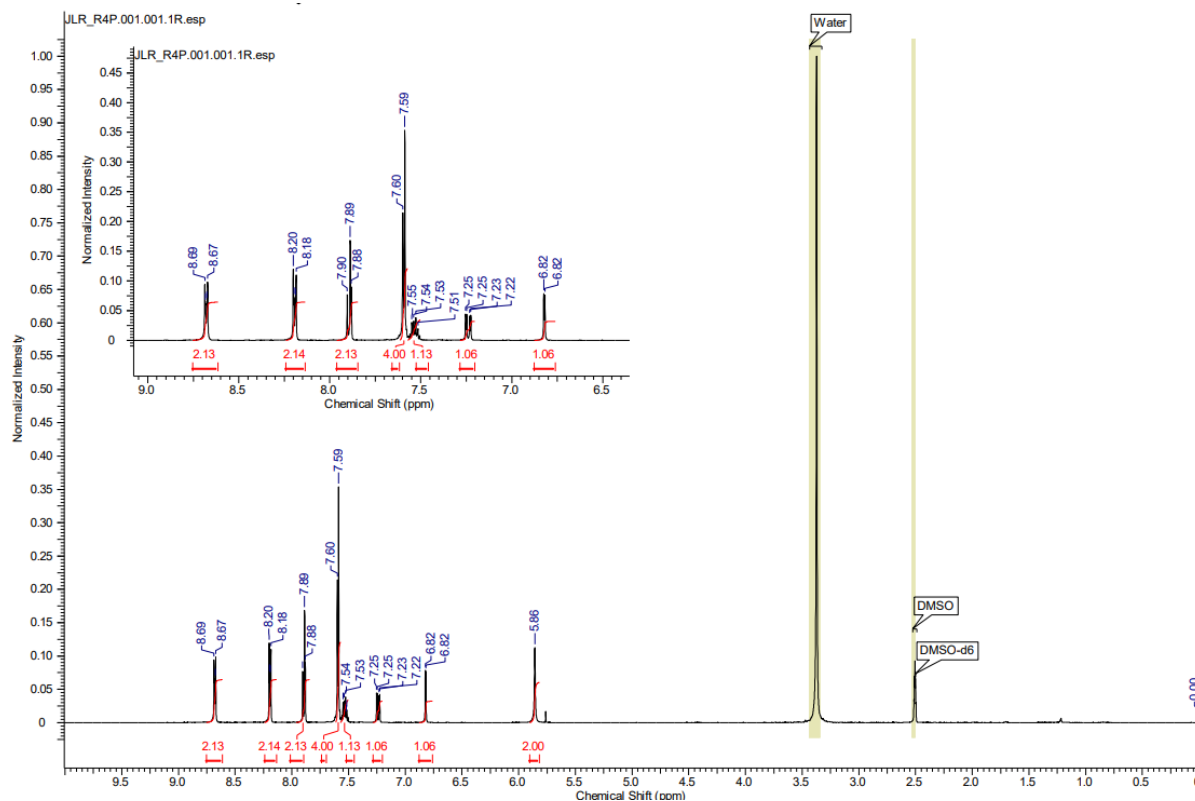
^1H e ^{13}C : AM.8.a

^1H e ^{13}C : AM.9.a

^1H e ^{13}C : AM.10.a

¹H: AM.11.a

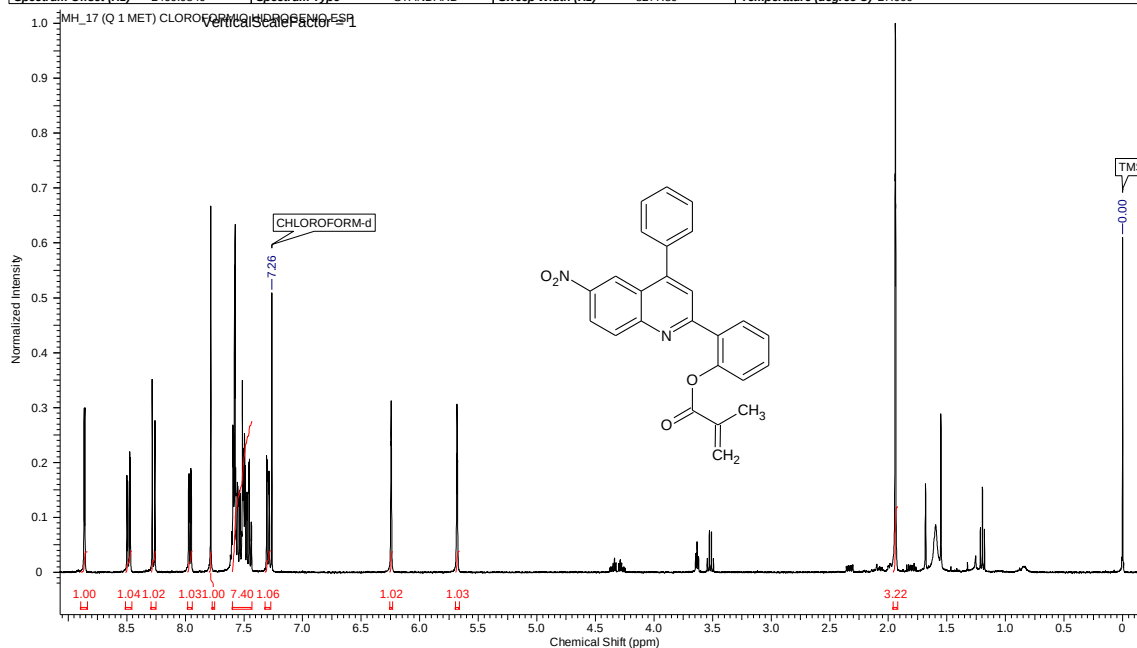
^1H e ^{13}C : AM.12.a

¹H: AM.17.a¹H: 1.1.a - mtc

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

15/06/2021 23:36:00

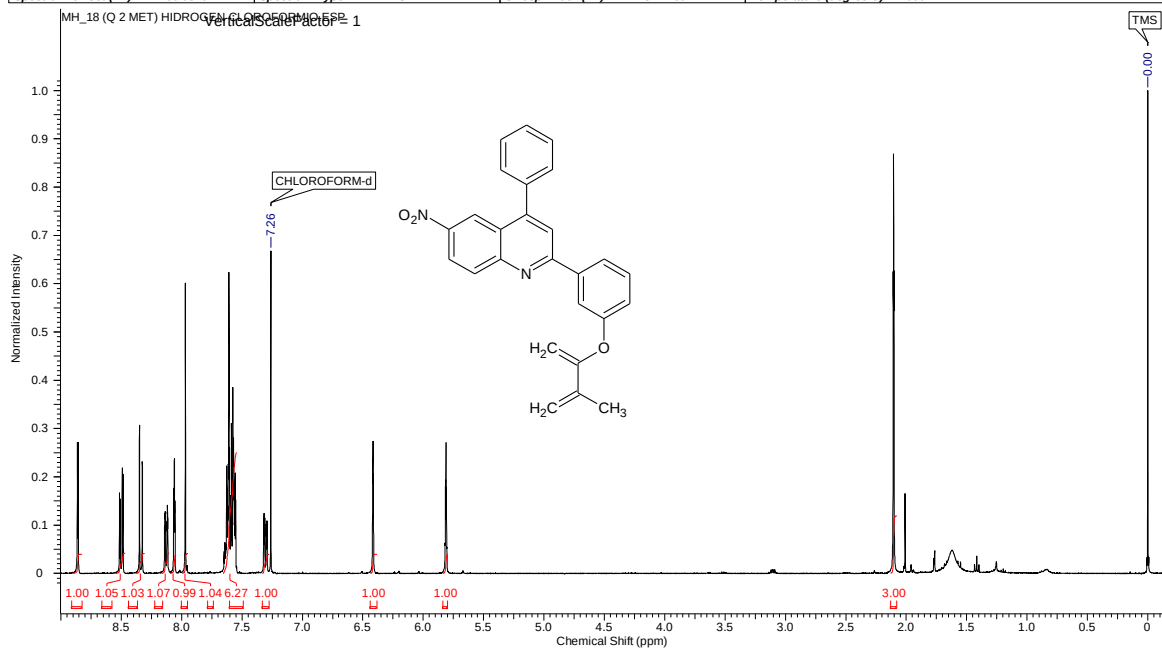
Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C13) Bruker (TOPSPIN) lcsf 5	Date	23 Apr 2021 11:43:12
Date Stamp	23 Apr 2021 11:43:12	Nucleus	1H	File Name	C:\USERS\MARCELO\DESKTOP\AREA DE TRABALHO\SPECT. RMN\1H_17\1\UPDATE\1\1R
Frequency (MHz)	400.13	Owner	nimsu	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	SW (cyclical) (Hz)	8278.15	Points Count	32768
Receiver Gain	9195.20	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2460.9849			Sweep Width (Hz)	8277.89
				Temperature (degree C)	27.000



¹H:1.2.a - mtcThis report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

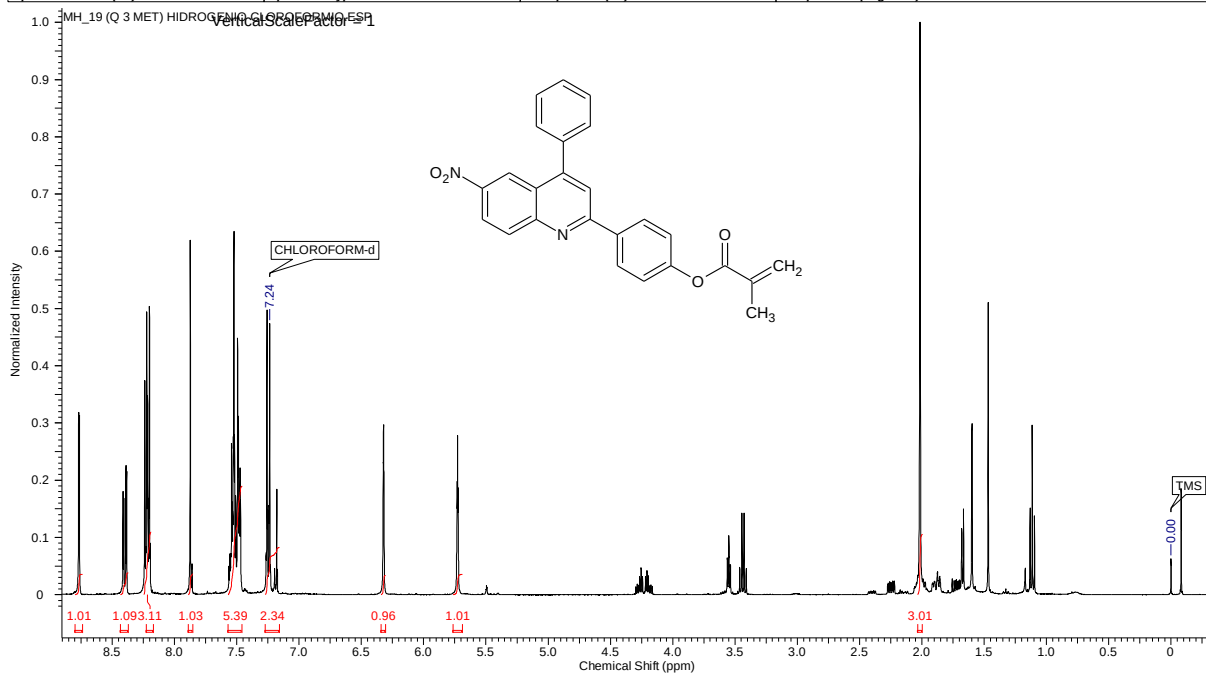
15/06/2021 23:38:51

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 38	Date	25 Apr 2021 17:13:52
Date Stamp	25 Apr 2021 17:13:52	Nucleus	1H	File Name	C:\USERS\MARCE\DESKTOP\PIAREA DE TRABALHO\ESPCT. RMN1H_18\1\PDAT\1\1R
Frequency (MHz)	400.13	Owner	nmrsu	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Points Count	32768
Receiver Gain	3251.00	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2460.9849	Sweep Width (Hz)	8277.89	Pulse Sequence	zg30
		Temperature (degree C)	27.000		

¹H:1.3.a - mtcThis report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

15/06/2021 23:44:49

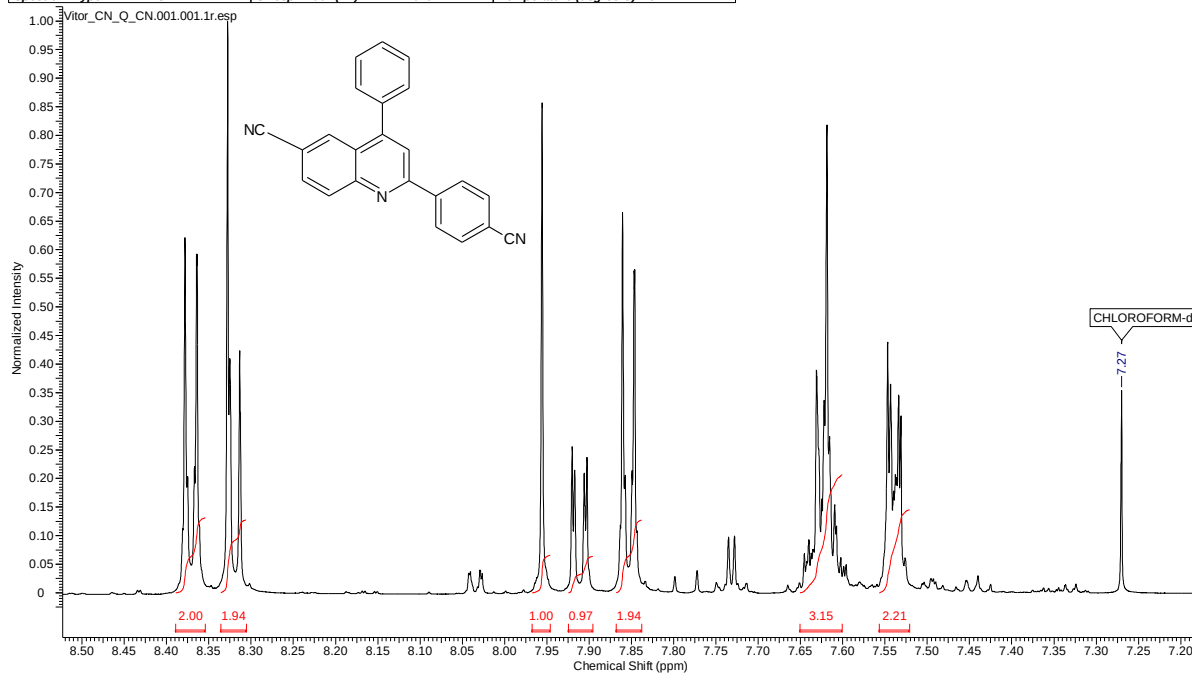
Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 (C:\Bruker\TOPSPIN) lcsf 39	Date	25 Apr 2021 20:21:36
Date Stamp	25 Apr 2021 20:21:36	Nucleus	1H	File Name	C:\USERS\MARCE\DESKTOP\PIAREA DE TRABALHO\ESPCT. RMN1H_19\1\PDAT\1\1R
Frequency (MHz)	400.13	Owner	nmrsu	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Points Count	32768
Receiver Gain	1290.20	Spectrum Type	STANDARD	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2427.6379	Sweep Width (Hz)	8277.89	Pulse Sequence	zg30
		Temperature (degree C)	27.000		



^1H : 2.13.a

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

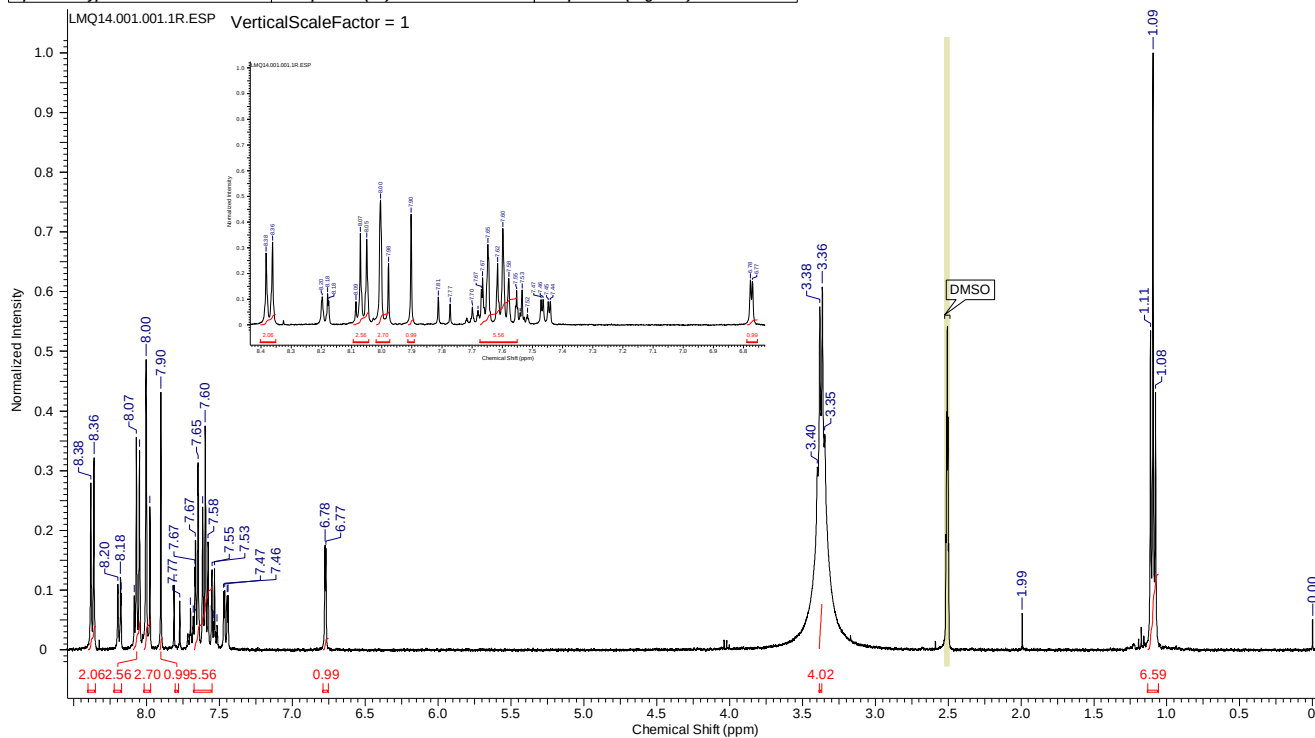
Acquisition Time (sec)	2.7263	Comment	1H	Date	27 Jul 2023 09:56:32
Date Stamp	27 Jul 2023 09:56:32				
File Name	C:\Users\vitor\OneDrive - Unesp\Área de Trabalho\Doutorado\Análises\RMN\1H\1r			Frequency (MHz)	600.13
Nucleus	1H	Number of Transients	64	Origin	spect
Owner	nmr	Points Count	131072	Pulse Sequence	zg30
SW(cyclical) (Hz)	12019.23	Solvent	CHLOROFORM-d	Receiver Gain	189.25
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	12019.14	Temperature (degree C)	25.147
				Spectrum Offset (Hz)	5092.5518



^1H e ^{13}C : 5.7.a

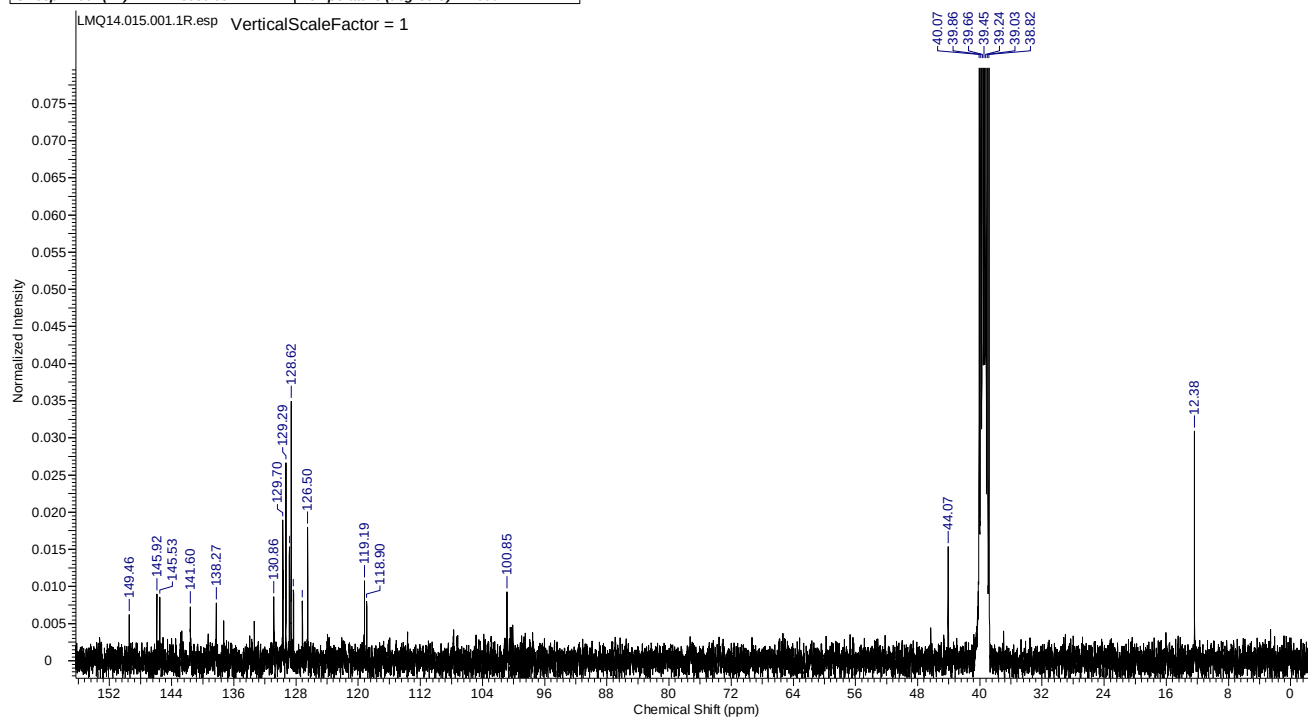
This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

Acquisition Time (sec)	3.9584				
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	^1H	Number of Transients	16
Original Points Count	32768	Owner	nimsu	Points Count	32768
Receiver Gain	11585.20	SW(cyclical) (Hz)	8278.15	Solvent	DMSO-d6
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8277.89	Temperature (degree C)	27.000
				Pulse Sequence	zg30
				Spectrum Offset (Hz)	2467.8215



This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

Acquisition Time (sec)	1.3664				
Nucleus	^{13}C	Number of Transients	2560	Origin	spect
Owner	nimsu	Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg30
SW(cyclical) (Hz)	23980.81	Solvent	DMSO-d6	Spectrum Offset (Hz)	10010.4971
Sweep Width (Hz)	23980.08	Temperature (degree C)	27.000	Spectrum Type	STANDARD
				Frequency (MHz)	100.61
				Original Points Count	32768
				Receiver Gain	1625.50



VÍDEOS

1 - Fotopolimerização



2 - DSC visual – QNMA



3 - DSC visual – QNOH

