

## RESSALVA

Atendendo a solicitação da autora, o texto completo deste documento será disponibilizado somente a partir de 26/10/2025.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**JÚLIO DE MESQUITA FILHO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**(POSMAT)**

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE FOTOINICIADORES  
QUINOLÍNICOS EM REAÇÕES DE  
FOTOPOLIMERIZAÇÃO**

**ILANA SGANZERLA ROSÁRIO**

**Bauru**

**2025**

**ILANA SGANZERLA ROSÁRIO**

**“Síntese e aplicação de fotoiniciadores quinolínicos em reações de fotopolimerização”**

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

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

**Bauru**

**2025**

---

R789s

Rosário, Ilana Sganzerla

Síntese e aplicação de fotoiniciadores quinolínicos em reações de fotopolimerização / Ilana Sganzerla Rosário. -- Bauru, 2025  
82 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),  
Faculdade de Ciências, Bauru


Orientador: Luiz Carlos da Silva Filho

1. Derivados quinolínicos. 2. Fotopolimerização. 3. Fotoiniciadores.  
4. Síntese orgânica. 5. Reação multicomponente. I. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ILANA SGANZERLA ROSÁRIO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 25 dias do mês de abril do ano de 2025, às 14h30min, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ILANA SGANZERLA ROSÁRIO, intitulada **Síntese e aplicação de fotoiniciadores quinolínicos em reações de fotopolimerização**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Profa. Dra. CARLA CRISTINA SCHMITT CAVALHEIRO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Físico-Química / Universidade de São Paulo - São Carlos, Profa. Dra. BEATRIZ ELEUTERIO GOI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/ Câmpus de Presidente Prudente. Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: APROVADA. 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: 25/04/2025 17:14:54-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a André e Érika, meus pais, que me educaram e me tornaram a pessoa que sou hoje; que nunca mediram esforços para me proporcionar a melhor educação possível; sempre me apoiaram, me deram amor e acolhimento em momentos difíceis, sempre me ouviram e fizeram o possível pra me mostrar que eu era capaz, sou extremamente grata e por tudo isso lhes dedico este trabalho. Amo vocês!

Ao meu noivo, Lucas Ferreira Neto, por todo amor e companheirismo, pelo carinho e suporte, por dividir a vida e os lanches comigo, por sempre estar aqui nos momentos bons e nos momentos de angústia, por tudo, amo você mais do que tudo.

Ao meu professor Luiz Carlos da Silva Filho, tem sido uma honra aprender com você, obrigada por toda a dedicação, paciência e pela oportunidade de fazer parte do LSOP, pude crescer e aprender com um grupo incrível. Obrigada pela sua confiança e por sempre manter suas portas abertas para mim. Ao grupo do LSOP, muito obrigada! Principalmente aos meus amigos LSOPers Carol, Emily, João, José, Leticia, Paula e Vinicius e aos Greensepers, Gabi, Mirella e Kowas pelos pastéis da feirinha, os lanches da feb, os centos de salgado e cafézinho com fofoca que tornam a rotina mais leve.

Gostaria de expressar minha sincera gratidão ao professor Gilbert Bannach, pela sua disponibilidade e paciência nas discussões dos resultados. Agradeço também a todo o grupo de pesquisa LAMP, sob sua orientação, pelo apoio constante e pelo fornecimento dos equipamentos essenciais para a realização deste trabalho. Além disso, agradeço ao professor Daniel Rinaldo, orientador do grupo de pesquisa GreenBiotech Network, pela disponibilidade em discutir os resultados e por disponibilizar os equipamentos necessários para a execução do projeto.

Não posso deixar de agradecer também ao Departamento de Química da USP-Ribeirão Preto pelas análises de RMN, a CAPES por me conceder bolsa de mestrado acadêmico.

*Agradeço a FAPESP, CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro ao laboratório e a CBMM pelo  $NbCl_5$ .*

---

## RESUMO

Os polímeros são materiais amplamente presentes em nossa rotina, desde roupas compostas por fibras naturais e sintéticas até biomateriais como válvulas cardíacas de silicone. Mesmo sendo de extrema relevância devido a ampla aplicação, a síntese tradicional de polímeros demanda processos complexos, potencialmente tóxicos e demorados, que acabam dificultando a produção deste material imprescindível em nosso cotidiano. Neste sentido a fotopolimerização surge como uma alternativa interessante, rápida, econômica e com baixa demanda energética para a produção de polímeros, uma vez que se baseia na aplicação de luz em determinado comprimento de onda que desencadeia a polimerização do sistema. Para este tipo de reação são necessários ao menos dois componentes: o fotoiniciador e o monômero; em muitos casos também são utilizados coiniciadores que tem o intuito de acelerar o processo reacional. Este projeto tem o objetivo de sintetizar e investigar derivados quinolínicos com diversas variações estruturais de modo a aproveitar suas propriedades óticas, tornando-os potencialmente aplicáveis como fotoiniciadores. A principal investigação do trabalho é a síntese de derivados quinolínicos fotossensíveis aplicados como fotoiniciadores em reações de polimerização, utilizando como monômeros resinas comerciais. Tanto os fotoiniciadores quanto os polímeros obtidos serão caracterizados química e fisicamente pelas seguintes técnicas:  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, UV-Vis, TG, DTG, TG-DTA, DSC, Foto-DSC, DMA, MIR, MEV, RPE, FRT.

---

## ABSTRACT

Polymers are materials that are widely present in our daily lives, from clothing made of natural and synthetic fibers to biomaterials such as silicone heart valves. Despite being extremely relevant due to their wide application, traditional polymer synthesis requires complex, potentially toxic and time-consuming processes, which end up making it difficult to produce this essential material in our daily lives. In this sense, photopolymerization emerges as an interesting, fast, economical and low-energy alternative for the production of polymers, since it is based on the application of light at a certain wavelength that triggers the polymerization of the system. For this type of reaction, at least two components are necessary: the photoinitiator and the monomer; in many cases, co-initiators are also used to accelerate the reaction process. This project aims to synthesize and investigate quinoline derivatives with several structural variations in order to take advantage of their optical properties, making them potentially applicable as photoinitiators. The main investigation of the work is the synthesis of photosensitive quinoline derivatives applied as photoinitiators in polymerization reactions, using commercial resins as monomers. Both the photoinitiators and the polymers obtained will be characterized chemically and physically by the following techniques:  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , UV-Vis, TG, DTG, TG-DTA, DSC, Photo-DSC, DMA, MIR, SEM, EPR, TRF.

---

## EPÍGRAFE

“Há verdadeiramente duas coisas diferentes: saber e crer que se sabe. A ciência consiste em saber; em crer que se sabe reside a ignorância.”

**Hipócrates**

---

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1:</b> Estrutura moléculas dos monômeros (a) UDMA, (b) Bis-EMA, (c) Bis-GMA e (d) TEGDMA.....  | 16 |
| <b>Figura 2:</b> Estrutura do núcleo quinolínico.....  | 18 |
| <b>Figura 3:</b> Derivados de benzaldeído ( <b>2a-g</b> ) utilizados na RMC do Esquema 10 e 11.....  | 23 |
| <b>Figura 4:</b> Sistema utilizado para medidas in situ do grau de conversão (DC%).....  | 29 |
| <b>Figura 5:</b> Sistema utilizado para síntese de polímeros no molde de teflon.....   | 30 |
| <b>Figura 6:</b> Orbitais HOMO e LUMO do dieno e do dienófilo nas reações de demanda direta e inversa de elétrons.....   | 33 |
| <b>Figura 7:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do derivado quinolínico <b>4f</b> em CDCl <sub>3</sub> .....   | 35 |
| <b>Figura 8:</b> Espectro de reflectância dos derivados quinolínicos <b>4a-g</b> no estado sólido.....   | 37 |
| <b>Figura 9:</b> Espectros de absorção dos derivados quinolínicos <b>4a-g</b> em metanol.....  | 38 |
| <b>Figura 10:</b> DC% para o derivado <b>4a</b> + UDMA + 4-etilaminobenzoato na luz UV e na luz Azul.....  | 40 |
| <b>Figura 11:</b> DC% para o derivado <b>4b</b> + UDMA + 4-etilaminobenzoato na luz UV e na luz Azul.....  | 41 |
| <b>Figura 12:</b> DC% para o derivado <b>4c</b> + UDMA + 4-etilaminobenzoato na luz UV e na luz Azul.....  | 42 |
| <b>Figura 13:</b> DC% para o derivado <b>4d</b> + UDMA + 4-etilaminobenzoato na luz UV e na luz Azul.....  | 43 |
| <b>Figura 14:</b> DC% para o derivado <b>4e</b> + UDMA + 4-etilaminobenzoato na luz UV e na luz Azul.....  | 44 |
| <b>Figura 15:</b> DC% para o derivado <b>4f</b> + UDMA + 4-etilaminobenzoato na luz UV e na luz Azul.....  | 45 |
| <b>Figura 16:</b> DC% para o derivado <b>4g</b> + UDMA + 4-etilaminobenzoato na luz UV e na luz Azul.....  | 46 |
| <b>Figura 17:</b> GC% para os sistemas que apresentaram melhores DC%.....  | 50 |
| <b>Figura 18:</b> a) Derivado quinolínico <b>4c</b> e b) Derivado quinolínico <b>4d</b> , e dos polímeros de UDMA obtidos por fotopolimerização sob luz azul utilizando: c) <b>4c</b> como Tipo I (P1), d) <b>4c</b> como Tipo II (P2), e) <b>4d</b> como Tipo I (P3), f) <b>4d</b> como Tipo II (P4)..... | 53 |
| <b>Figura 19:</b> Curvas DSC das quinolinas: a) <b>4c</b> e b) <b>4d</b> .....   | 55 |

---

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 20:</b> Curvas TG/DTG-DTA do derivado quinolínico <b>4d</b> após aquecimento até 220 °C.....   | 56 |
| <b>Figura 21:</b> Espectros MIR da quinolina <b>4d</b> : <i>a)</i> após a síntese, <i>b)</i> após aquecimento até 220 °C, e <i>c)</i> após análise DSC.....  | 56 |
| <b>Figura 22:</b> Curvas DSC dos polímeros obtidos por fotopolimerização sob luz azul utilizando: <i>a)</i> Derivado quinolínico <b>4c</b> como Tipo I, <i>b)</i> Derivado quinolínico <b>4c</b> como Tipo II, <i>c)</i> Derivado quinolínico <b>4d</b> como Tipo I, e <i>d)</i> Derivado quinolínico <b>4d</b> como Tipo II....         | 57 |
| <b>Figura 23:</b> Micrografias (x300) dos polímeros obtidos dos melhores sistemas de polimerização, sendo <i>a)</i> Derivado quinolínico <b>4c</b> como Tipo I, <i>b)</i> Derivado quinolínico <b>4d</b> como Tipo I, <i>c)</i> Derivado quinolínico <b>4c</b> como Tipo II e <i>d)</i> Derivado quinolínico <b>4d</b> como Tipo II..... | 58 |
| <b>Figura 24:</b> Imagem de <i>(a)</i> P1, <i>(b)</i> P2, <i>(c)</i> P3 e <i>(d)</i> P4 sob luz natural e luz UV de 365 nm..   | 59 |
| <b>Figura 25:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do derivado quinolínico <b>4a</b> em CDCl <sub>3</sub> .....  | 63 |
| <b>Figura 26:</b> Espectro de MS para o derivado quinolínico <b>4a</b> em metanol.....   | 64 |
| <b>Figura 27:</b> Espectro de FTIR para o derivado quinolínico <b>4a</b> .....   | 64 |
| <b>Figura 28:</b> Espectro de reflectância do derivado quinolínico <b>4a</b> no estado sólido.....   | 65 |
| <b>Figura 29:</b> Espectro de absorvância do derivado quinolínico <b>4a</b> em metanol com concentração 10 <sup>-5</sup> M.....  | 65 |
| <b>Figura 30:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do derivado quinolínico <b>4b</b> em CDCl <sub>3</sub> .....  | 66 |
| <b>Figura 31:</b> Espectro de MS para o derivado quinolínico <b>4b</b> em metanol.....   | 67 |
| <b>Figura 32:</b> Espectro de FTIR para o derivado quinolínico <b>4b</b> .....   | 67 |
| <b>Figura 33:</b> Espectro de reflectância do derivado quinolínico <b>4b</b> no estado sólido.....   | 68 |
| <b>Figura 34:</b> Espectro de absorvância do derivado quinolínico <b>4b</b> em metanol com concentração 10 <sup>-5</sup> M.....  | 68 |
| <b>Figura 35:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do derivado quinolínico <b>4c</b> em CDCl <sub>3</sub> .....  | 69 |
| <b>Figura 36:</b> Espectro de MS para o derivado quinolínico <b>4c</b> em metanol.....   | 70 |
| <b>Figura 37:</b> Espectro de FTIR para o derivado quinolínico <b>4c</b> .....   | 70 |
| <b>Figura 38:</b> Espectro de reflectância do derivado quinolínico <b>4c</b> no estado sólido.....   | 71 |
| <b>Figura 39:</b> Espectro de absorvância do derivado quinolínico <b>4c</b> em metanol com concentração 10 <sup>-5</sup> M.....  | 71 |
| <b>Figura 40:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do derivado quinolínico <b>4d</b> em CDCl <sub>3</sub> .....  | 72 |

---

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 41:</b> Espectro de MS para o derivado quinolínico <b>4d</b> em metanol.....                                      | 73 |
| <b>Figura 42:</b> Espectro de FTIR para o derivado quinolínico <b>4d</b> .....  | 73 |
| <b>Figura 43:</b> Espectro de reflectância do derivado quinolínico <b>4d</b> no estado sólido.....                          | 74 |
| <b>Figura 44:</b> Espectro de absorbância do derivado quinolínico <b>4d</b> em metanol com<br>concentração $10^{-5}$ M..... | 74 |
| <b>Figura 45:</b> Espectro de RMN $^1$ H do derivado quinolínico <b>4e</b> em $CDCl_3$ .....                                | 75 |
| <b>Figura 46:</b> Espectro de MS para o derivado quinolínico <b>4e</b> em metanol.....                                      | 76 |
| <b>Figura 47:</b> Espectro de FTIR para o derivado quinolínico <b>4e</b> .....  | 76 |
| <b>Figura 48:</b> Espectro de reflectância do derivado quinolínico <b>4e</b> no estado sólido.....                          | 77 |
| <b>Figura 49:</b> Espectro de absorbância do derivado quinolínico <b>4e</b> em metanol com<br>concentração $10^{-5}$ M..... | 77 |
| <b>Figura 50:</b> Espectro de RMN $^1$ H do derivado quinolínico <b>4f</b> em $CDCl_3$ .....                                | 78 |
| <b>Figura 51:</b> Espectro de MS para o derivado quinolínico <b>4f</b> em metanol.....                                      | 79 |
| <b>Figura 52:</b> Espectro de FTIR para o derivado quinolínico <b>4f</b> .....  | 79 |
| <b>Figura 53:</b> Espectro de reflectância do derivado quinolínico <b>4f</b> no estado sólido.....                          | 80 |
| <b>Figura 54:</b> Espectro de absorbância do derivado quinolínico <b>4f</b> em metanol com<br>concentração $10^{-5}$ M..... | 80 |
| <b>Figura 55:</b> Espectro de RMN $^1$ H do derivado quinolínico <b>4g</b> em $CDCl_3$ .....                                | 81 |
| <b>Figura 56:</b> Espectro de MS para o derivado quinolínico <b>4g</b> em metanol.....                                      | 82 |
| <b>Figura 57:</b> Espectro de FTIR para o derivado quinolínico <b>4g</b> .....  | 82 |
| <b>Figura 58:</b> Espectro de reflectância do derivado quinolínico <b>4g</b> no estado sólido.....                          | 83 |
| <b>Figura 59:</b> Espectro de absorbância do derivado quinolínico <b>4g</b> em metanol com<br>concentração $10^{-5}$ M..... | 83 |

---

## Lista de Esquemas

|   |    |
|---|----|
| <b>Esquema 1:</b> Sistema de fotopolimerização do Tipo I e Tipo II.....   | 17 |
| <b>Esquema 2:</b> Síntese de derivado quinolínico por reação multicomponente catalisada por NbCl <sub>5</sub> .....                                   | 19 |
| <b>Esquema 3:</b> Síntese de derivado quinolínico por reação multicomponente catalisada por HCl.....  | 19 |
| <b>Esquema 4:</b> Polímeros obtidos no sistema de fotopolimerização do Tipo II através da aplicação de derivados quinolínicos como fotoiniciador..... | 19 |
| <b>Esquema 5:</b> Modelo esquemático de reação multicomponente.....   | 20 |
| <b>Esquema 6:</b> Modelo de substituição de reagente em uma reação multicomponente.....   | 21 |
| <b>Esquema 7:</b> Modelo de sequência de reações modulares.....   | 21 |
| <b>Esquema 8:</b> Modelo de reação multicomponente em condições variadas.....   | 22 |
| <b>Esquema 9:</b> Modelo de combinação de reações multicomponentes.....   | 22 |
| <b>Esquema 10:</b> Reação multicomponente catalisada por NbCl <sub>5</sub> para síntese dos derivados quinolínicos nitrados.....                      | 24 |
| <b>Esquema 11:</b> Reação multicomponente catalisada por HCl para síntese dos derivados quinolínicos nitrados.....                                    | 25 |
| <b>Esquema 12:</b> Síntese da Base de Schiff catalisada por Ácido de Lewis.....   | 31 |
| <b>Esquema 13:</b> Reação de aza-Diels-Alder entre a imina (dieno) e o fenilacetileno (dienófilo).....  | 32 |
| <b>Esquema 14:</b> Mecanismo de rearranjo para formação de radicais no sistema Tipo II com o derivado quinolínico <b>4d</b> .....                     | 48 |

---

## Lista de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1:</b> Monômeros comerciais mais comuns na síntese de fotopolímeros.....   | 15 |
| <b>Tabela 2:</b> Reagentes utilizados nas sínteses dos fotoiniciadores quinolínicos e suas respectivas estruturas e especificações.....  | 26 |
| <b>Tabela 3:</b> Reagentes utilizados nas sínteses dos polímeros e suas respectivas estruturas e especificações.....   | 29 |
| <b>Tabela 4:</b> Rendimentos dos derivados quinolínicos <b>4a-g</b> utilizando NbCl <sub>5</sub> e HCl como catalisador.....   | 33 |
| <b>Tabela 5:</b> Estrutura dos derivados quinolínicos com sua respectiva fotografia.....   | 34 |
| <b>Tabela 6:</b> Dados espectrais do espectro de RMN de <sup>1</sup> H do derivado <b>4f</b> em CDCl <sub>3</sub> .....  | 36 |
| <b>Tabela 7:</b> $\lambda_{\text{máx}}$ aproximados dos derivados quinolínicos <b>4a-g</b> .....   | 37 |
| <b>Tabela 8:</b> Graus de conversão (DC%) dos ensaios de fotopolimerização com o derivado nitrado <b>4a-g</b> .....  | 47 |
| <b>Tabela 9:</b> Resultados obtidos no teste de GC% utilizando fotoiniciadores quinolínicos <b>4a-g</b> nos melhores sistemas.....   | 51 |
| <b>Tabela 10:</b> Intervalos de temperatura ( $\theta$ ), perdas de massa ( $\Delta m$ ), temperaturas dos picos (TP), taxas máximas de degradação (MDR) e temperaturas da taxa máxima de degradação (TMDR) observadas para cada etapa nas curvas TG/DTG-DTA das quinolinas e dos polímeros..... | 54 |

---

## Lista de Abreviaturas e siglas

- $\lambda_{\text{Máx}}$  – Comprimento de onda de máxima absorção  
 **$\mu\text{L}$**  - Microlitro  
**AL** - Ácido de Lewis  
**Bis-EMA** - Bisfenol A dimetacrilato etoxilado  
**Bis-GMA** - Bisfenol A dimetacrilato glicerolado  
**CCD** - Cromatografia em camada delgada  
 **$\text{CDCl}_3$**  - Clorofórmio deuterado  
**CQ** - Canforquinona  
**d** - Duplete  
**dd** - Duplo duplete  
**eq** – Mol equivalente  
**GDE** - Grupo Doador de Elétrons  
**GRE** - Grupo Retirador de Elétrons  
**HOMO** - Orbital ocupado de maior energia  
**HCl** - Ácido clorídrico  
**IV** - Infravermelho  
***J*** - Constante de acoplamento  
**LED** - Diodo Emissor de Luz  
**LSOP** - Laboratório de síntese orgânica e processos  
**LUMO** - Orbital ocupado de menor energia  
**m** - Multiplete  
**mL** - Mililitro  
**mmol** - Milimol  
**NF** - Não formou  
**P.F.** - Ponto de Fusão  
**RMC** - Reação multicomponente  
**RMN** - Ressonância Magnética Nuclear  
**RMN  $^1\text{H}$**  - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio 1  
**RMN  $^{13}\text{C}$**  - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13  
**s** - Singleto  
**t** - Tripleto  
**t.a.** - Temperatura ambiente  
**TEGDMA** - Dimetacrilato de trietilenoglicol  
**THF** - Tetraidrofurano  
**UDMA** - Uretano dimetacrilato  
**UV-Vis** – Ultravioleta visível
-

## Sumário

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>14</b> |
| 1.1.Polímeros e fotopolimerização.....                                 | 14        |
| 1.2.Derivados quinolínicos como fotoiniciadores.....                   | 17        |
| 1.3.Reação multicomponente.....  | 20        |
| <b>2. OBJETIVO.....</b>  | <b>22</b> |
| 2.1. Objetivos específicos.....  | 22        |
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                     | <b>23</b> |
| 3.1.Síntese dos derivados quinolínicos nitrados.....                   | 23        |
| 3.1.1. Reagentes de processos cromatográficos.....                     | 25        |
| 3.2.Caracterização de fotoiniciadores quinolínicos.....                | 27        |
| 3.3.Obtenção de polímeros.....   | 28        |
| 3.3.1. Reagentes e equipamentos.....                                   | 28        |
| 3.4.Caracterização dos polímeros obtidos.....                          | 29        |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                  | <b>31</b> |
| 4.1.Síntese e caracterização dos derivados quinolínicos nitrados.....  | 31        |
| 4.2.Obtenção dos polímeros e caracterização dos polímeros obtidos..... | 39        |
| <b>5. CONCLUSÃO.....</b>   | <b>59</b> |
| <b>6. REFERÊNCIAS.....</b>   | <b>60</b> |
| <b>7. ANEXOS.....</b>  | <b>63</b> |

---

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Polímeros e fotopolimerização

Os polímeros são materiais amplamente presentes em nossa rotina, desde roupas compostas por fibras sintéticas até biomateriais como válvulas cardíacas de silicone.<sup>1</sup> Esse tipo de material pode ser classificado de acordo com sua estrutura química, método de preparação ou até mesmo comportamento e desempenho mecânico.<sup>2</sup> O termo "polímero" deriva da união de duas palavras gregas: "poli" e "mero", que significam respectivamente "muitas" e "partes". A razão para esse nome advém da composição dessas macromoléculas, formadas por várias unidades menores repetidas.<sup>3</sup> A síntese dos polímeros é realizada por meio de um processo denominado polimerização. Essa reação consiste na formação de ligações covalentes entre os "meros", podendo ser diferentes ou iguais, conferindo diferentes propriedades ao produto final.<sup>3-6</sup> Tradicionalmente, a síntese de polímeros demanda diversos reagentes, o uso de solventes orgânicos geralmente tóxicos (THF, DMSO, NMP, entre outros), atmosferas reacionais inertes, aquecimento, além de ser uma reação demorada, o que torna essencial o uso de catalisadores.<sup>3,7</sup> Todos esses fatores encarecem muito a produção desses materiais, que possuem ampla utilidade e relevância em diferentes domínios da ciência, tecnologia e indústria.<sup>1</sup> Logo, o desenvolvimento de novas técnicas de produção desses materiais se mostra imprescindível.

Devido à grande quantidade de alternativas quanto às aplicações de polímeros, houve um crescente interesse no desenvolvimento de novas reações de polimerização, principalmente visando à economia de reagentes, produção limpa, eficiência e ausência de subprodutos. Nesse contexto, a reação de fotopolimerização se apresenta como uma alternativa viável.<sup>8</sup> O interesse nesta técnica tem aumentado muito nas últimas décadas, não apenas devido à crescente variedade de aplicações, mas também do ponto de vista econômico, técnico e ecológico.<sup>7</sup> Esta técnica se mostra rápida e pode ser realizada em temperatura ambiente, o que também implica em baixo consumo energético, tornando-a vantajosa em comparação a métodos térmicos.<sup>4</sup>

As aplicações dos processos fotoquímicos na produção de polímeros têm três grandes enfoques: aprimoramentos nas reações de síntese, estudos de fotodegradação/fotoestabilização e aperfeiçoamento nos processos de fotopolimerização/fotocura.<sup>8</sup> Este último merece especial atenção, principalmente pela sua ampla e relevante aplicação na área de materiais, incluindo aplicações ópticas, como diversos tipos de lentes de contato, artes gráficas em tintas, vernizes e adesivos de secagem

---

rápida, eletricidade e eletrônica na fabricação de circuitos impressos, além de aplicações odontológicas.<sup>9</sup>

Nessas fotoreações, de forma geral, a luz na região do visível é absorvida por um iniciador que contém um grupo cromóforo capaz de absorver energia luminosa. Após ser ativado, ele reage produzindo radicais livres que dão início ao processo de polimerização.<sup>4,8</sup> A partir desse ponto, esses radicais reagem com iniciadores ou diretamente com monômeros, formando uma matriz polimérica de ligações cruzadas.<sup>9</sup>

A fotopolimerização de dimetacrilatos tem sido amplamente empregada no campo odontológico como material de restauração, selamento de fissuras, cimentação, e como adesivos dentários, além de outras muitas aplicações.<sup>4,10</sup> Os monômeros dimetacrilados são os mais aplicados em resinas adesivas, pois são mais resistentes, tem melhores propriedades mecânicas quando comparados a polímeros lineares, além de não serem solúveis em água, devido a formação de reticulação das cadeias poliméricas.<sup>4</sup>

Os monômeros dimetacrilados mais utilizados para a síntese de fotopolímeros são mostrados na Tabela 1.<sup>11</sup>

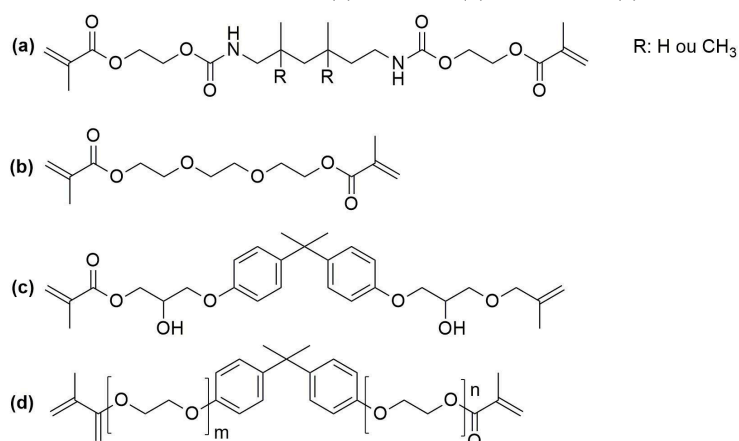
**Tabela 1** – Monômeros comerciais mais comuns na síntese de fotopolímeros

| <b>Abreviação</b> | <b>Nomenclatura</b>   | <b>Nome usual</b>                       |
|-------------------|---|---|
| <b>UDMA</b>       | 7,7,9-Trimetil-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecano-1,16-dibis(2-metilacrilato) | Uretano dimetacrilato                   |
| <b>Bis-EMA</b>    | 2,2 – propanedibisb<br>(4,1-fenileneoxi-2,1-etanil) bis(2-metacrilato)                | Bisfenol A dimetacrilato<br>etoxilado   |
| <b>Bis-GMA</b>    | 2,2 – propanedibisb<br>(4,1-fenileneoxi-2,1-etanil) bis(2-metacrilato)                | Bisfenol A dimetacrilato<br>glicerolado |
| <b>TEGDMA</b>     | 1,2-Etanedibis(oxy-2,1-etanedil)<br>bis(2-metilacrilato)                              | Dimetacrilato de<br>trietilenoglicol    |

Fonte: Elaborado pelo autor

As estruturas moleculares dos monômeros UDMA, Bis-EMA, Bis-GMA e TEGDMA estão presentes na Figura 1.<sup>11</sup>

**Figura 1** – Estrutura moléculas dos monômeros (a) UDMA, (b) Bis-EMA, (c) Bis-GMA e (d) TEGDMA.



Fonte: Elaborado pelo autor

Estes monômeros empregados juntamente com um sistema fotoiniciador e co-iniciador são os componentes necessários para a fotopolimerização, que segue principalmente dois mecanismos. Seguindo a classificação estabelecida por Norrish<sup>12</sup>, o sistema fotoiniciador do Tipo I é caracterizado pela interação entre os monômeros e o fotoiniciador sensível à luz. Quando o fotoiniciador é excitado por radiação luminosa, ele alcança um estado excitado chamado *tripleto*, o qual está predisposto a realizar uma cisão homolítica intramolecular. Esse processo resulta na geração de radicais altamente reativos, desencadeando assim a reação de fotopolimerização radicalar.<sup>13</sup> É importante notar que esse tipo de sistema fotoiniciador é particularmente eficaz em moléculas que não apresentam ressonância eletrônica.<sup>13</sup>

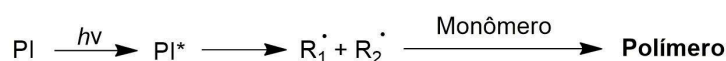
O sistema fotoiniciador do Tipo II, ou sistema de dois componentes, é amplamente adotado na fotopolimerização sendo composto por três elementos-chave: o fotoiniciador, o co-iniciador e o monômero. A reação tem início quando o cromóforo do fotoiniciador é excitado pela luz, atingindo um estado *singlete* o qual, por cruzamento intersistemas, é convertido a *tripleto*. No estado tripleto o fotoiniciador excitado possui energia suficiente para abstrair um próton do co-iniciador gerando um radical livre que propaga a reação de polimerização, enquanto os radicais provenientes do fotoiniciador tendem a retornar ao seu estado fundamental.<sup>4</sup>

Tanto na fotopolimerização do Tipo I quanto na do Tipo II, o mecanismo essencialmente se desenrola em três eventos consecutivos. Primeiro, temos a etapa de iniciação, onde a substância fotossensível absorve a energia da luz necessária para gerar radicais livres que são espécies extremamente reativas. Em seguida, ocorre a etapa de propagação, na qual as cadeias poliméricas crescem à medida que os radicais livres

formados na etapa anterior reagem com os monômeros. Por fim, na etapa de terminação, ocorre uma reação bimolecular entre dois macrorradicais.<sup>3,9,12</sup> Essa sequência de eventos é fundamental para a compreensão da fotopolimerização e desempenha um papel central na produção de materiais poliméricos sob medida para diversas aplicações, como sintetizado no Esquema 1.<sup>3-5</sup>

**Esquema 1** – Sistema de fotopolimerização do Tipo I e Tipo II

**Tipo I**



**Tipo II**



Fonte: Elaborado pelo autor

A fotopolimerização está intrinsecamente associada ao controle espacial da reação, uma característica altamente vantajosa decorrente da capacidade da técnica em direcionar e iniciar a formação de polímeros em regiões especificamente designadas dentro de um sistema. Isso é viabilizado por meio da utilização de fontes de luz altamente energéticas, como lasers ou lâmpadas de alta intensidade, que conferem energia suficiente para iniciar a reação apenas nos locais onde a luz incide de maneira direta.<sup>11</sup> Esse controle espacial preciso é altamente atrativo e de grande relevância em diversas aplicações, uma vez que possibilita a criação de padrões intrincados, estruturas tridimensionais complexas e dispositivos micro e nanoestruturados, contribuindo significativamente para avanços tecnológicos em áreas como microfabricação, óptica e biomateriais.<sup>11</sup>

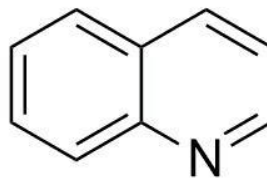
Além disso, a técnica de fotopolimerização tem experimentado uma crescente adoção em diversos domínios, incluindo dispositivos holográficos, biomateriais e produtos de revestimento.<sup>14-19</sup> Atualmente, observamos que essa tecnologia vai além dessas aplicações já mencionadas, estendendo-se também ao campo da impressão 3D. Essa abordagem inovadora tem a capacidade de fabricar objetos, independentemente de sua complexidade, em um tempo incrivelmente curto, muitas vezes na faixa de minutos ou até segundos.<sup>20-24</sup>

## 1.2. Derivados quinolínicos como fotoiniciadores

As quinolinas são caracterizadas como compostos aromáticos bicíclicos que apresentam nitrogênio em sua composição, conforme apresentado na Figura 2. Sendo um

aza-heterocíclico fortemente aceptor de elétrons, os derivados quinolínicos possuem alta estabilidade térmica e oxidativa, além de propriedades optoeletrônicas interessantes.<sup>25</sup>

**Figura 2** – Estrutura do núcleo quinolínico



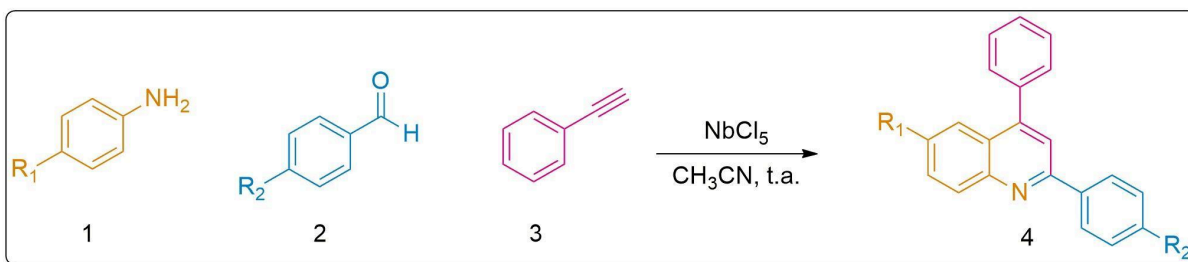
Fonte: Elaborado pelo autor

O núcleo quinolínico apresenta em sua estrutura uma combinação das propriedades presentes na piridina e no naftaleno. É miscível na maioria dos solventes orgânicos, sua temperatura de ebulição é 237°C, portanto é líquido à temperatura ambiente, é incolor e possui um forte odor característico. Devido ao alto ponto de ebulição pode ser utilizado como solvente em ensaios realizados em altas temperaturas.<sup>26</sup>

Os derivados quinolínicos recebem um grande interesse por parte da comunidade científica, inicialmente devido a suas propriedades medicinais, podendo citar, sua utilização no tratamento contra Alzheimer,<sup>27</sup> agente antimicrobiano,<sup>28</sup> anti-inflamatório e analgésico,<sup>29</sup> antileishmaniose,<sup>30</sup> anticancerígenos,<sup>31,32</sup> anticonvulsante e anti-hipertensivo,<sup>33</sup> inibidores da enzima integrase do vírus HIV-1,<sup>34</sup> agente imunossupressor no controle da rejeição de órgãos,<sup>35</sup> atuação da atividade anti-Zika vírus,<sup>36</sup> etc. Além do emprego na indústria farmacêutica, os derivados quinolínicos tem sido amplamente utilizado como inibidores de corrosão,<sup>37</sup> fibras ópticas, fotônica, diodos emissores de luz, optoeletrônica orgânica<sup>38,39</sup> e na química dos polímeros.<sup>40</sup>

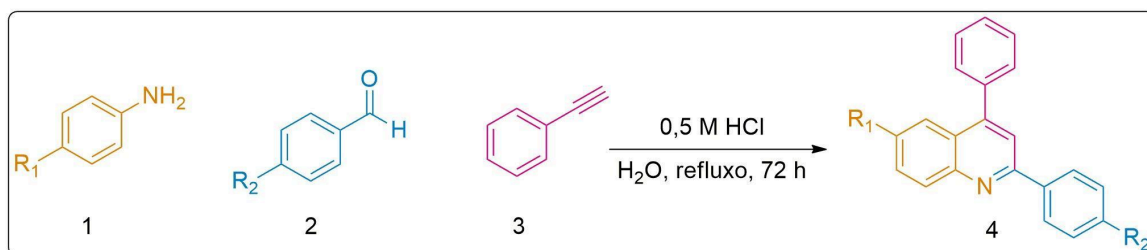
Além de todas as propriedades medicinais citadas acima, recentemente houveram estudos onde foram exploradas uma possível aplicação das cloroquinolinas como agente inibidor do vírus da SARS-CoV-2/2019-nCoV comumente conhecido como coronavírus, apesar de não ter tido sua eficácia comprovada para este fim.

Nosso grupo de pesquisa vem demonstrando há alguns anos a eficiência na utilização do NbCl<sub>5</sub> como catalisador de reações multicomponente (RMC) entre derivados de benzaldeído, anilina e fenilacetileno promovendo a síntese de derivados quinolínicos, com excelentes rendimentos, com bons tempos reacionais e em condições reacionais brandas, como mostrado no Esquema 2.

**Esquema 2** – Síntese de derivado quinolínico por reação multicomponente catalisada por NbCl<sub>5</sub>

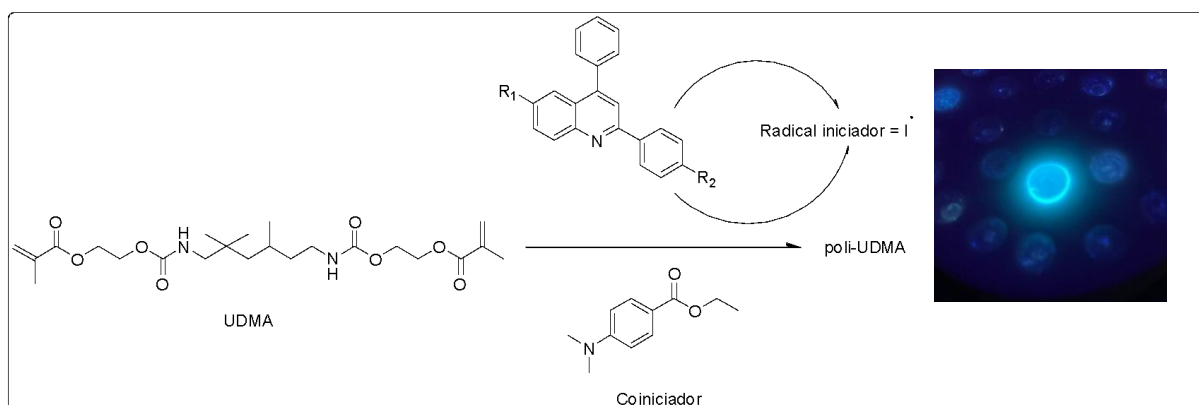
Fonte: Elaborado pelo autor

Estudos recentes demonstraram a possibilidade de também realizar a síntese utilizando HCl como catalisador da reação em meio aquoso (Esquema 3).<sup>37-38, 41-43</sup>

**Esquema 3** – Síntese de derivado quinolínico por reação multicomponente catalisada por HCl

Fonte: Elaborado pelo autor

Recentemente, nosso grupo de pesquisa publicou excelentes resultados relacionados ao uso de derivados quinolínicos como fotoiniciadores do Tipo II na fotopolimerização do UDMA.<sup>44</sup> Essa investigação levou à formação de polímeros com propriedades luminescentes, conforme ilustrado no Esquema 4.

**Esquema 4** – Polímeros obtidos no sistema de fotopolimerização do Tipo II através da aplicação de derivados quinolínicos como fotoiniciador

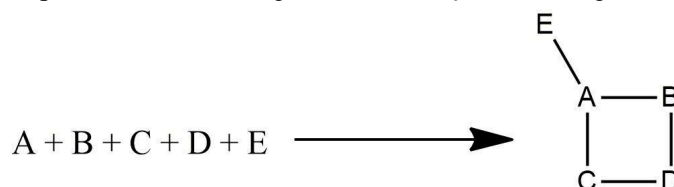
Fonte: Adaptado de Alarcon, 2019

Os resultados foram promissores, com observação de altas velocidades reacionais, concluindo-se a reação em apenas 30 segundos. Além disso, alcançamos níveis significativos de conversão, atingindo um grau de conversão de quase 70%. Esses resultados destacam o potencial desses fotoiniciadores quinolínicos para aplicações em fotopolimerização e fornecem uma base sólida para a investigação deste trabalho.

### 1.3. Reação multicomponente

Um dos maiores desafios de químicos sintéticos é o desenvolvimento de rotas sintéticas que sejam econômicas e eficazes, assim, busca-se minimizar cada vez mais o número de etapas<sup>45</sup> tendo em vista que as perdas de rendimento são acumulativas entre as etapas.<sup>46</sup> Como alternativa temos as reações multicomponentes que ocorrem entre três ou mais reagentes em um mesmo “pot” reacional, onde o produto obtido tem características estruturais semelhantes dos reagentes, como mostrado no Esquema 5.<sup>47,48</sup>

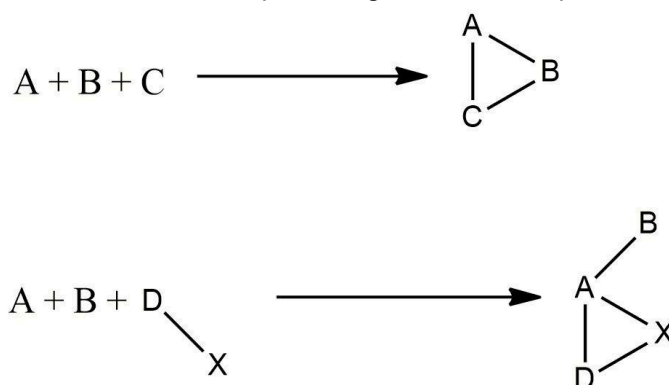
Esquema 5 – Modelo esquemático de reação multicomponente.



Fonte: Adaptado de Martins, 2018

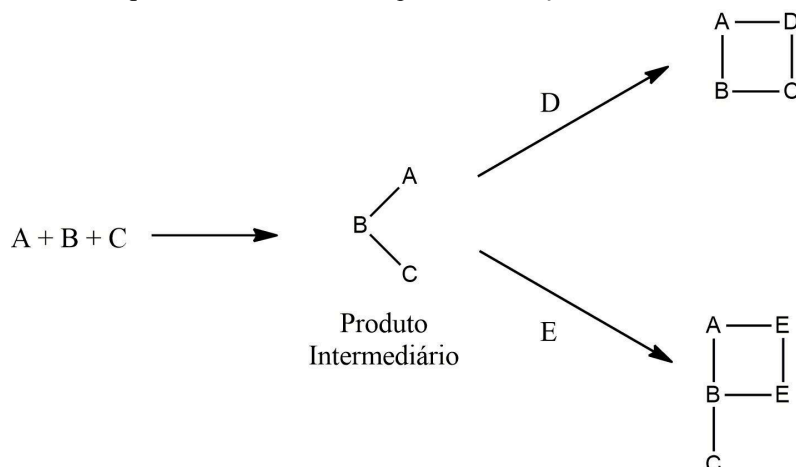
Reações multicomponentes tendem a apresentar bons rendimentos e baixa complexidade no procedimento, principalmente devido a ausência de múltiplas etapas o que reduz a necessidade de purificação.<sup>48</sup> Este tipo de reação é muito útil para obter um produto complexo a partir de uma única reação experimental poupando tempo e recursos, além de obter um melhor rendimento do que executando uma etapa de cada vez.<sup>47</sup>

Existem maneiras de tornar RMCs ainda mais versáteis em sínteses de moléculas complexas, como por exemplo, mudar um reagente que tem a capacidade de reagir nas mesmas condições para obter um produto novo, como exemplificado no Esquema 6.<sup>46-48</sup>

**Esquema 6** – Modelo de substituição de reagente em uma reação multicomponente

Fonte: Adaptado de Martins, 2018

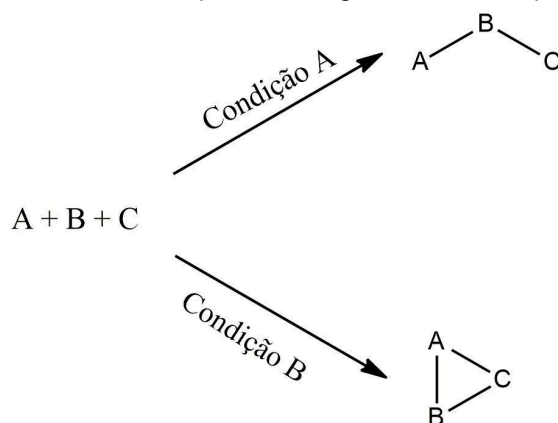
Ainda é possível uma sequência de reações modulares, como mostrado no Esquema 7, onde reagem três ou mais componentes, obtendo um produto intermediário, que adicionando um novo componente, obtemos um novo produto final e variando este novo componente, obtemos outro produto final.<sup>46-48</sup>

**Esquema 7** – Modelo de sequência de reações modulares.

Fonte: Adaptado de Martins, 2018

Há também como alterar o produto a partir dos mesmos reagentes modificando as condições reacionais (Esquema 8), como por exemplo, temperatura, solvente, catalisador, atmosfera, etc.<sup>48</sup>

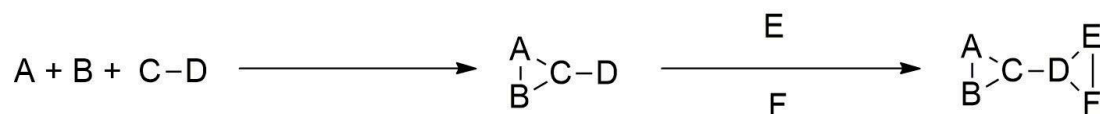
**Esquema 8** – Modelo de reação multicomponente em condições variadas.



Fonte: Adaptado de Martins, 2018

Por fim, ainda podemos variar a RMC combinando reações multicomponentes, que consiste em realizar uma sequência de RMCs podendo pular a etapa de purificação entre uma reação e outra, como mostrado no Esquema 9. Uma vantagem deste método é a economia de tempo e reagentes, mas há a necessidade de grupos funcionais aptos a reagir novamente que sejam produto da primeira RMC para reagir na segunda.<sup>48</sup>

**Esquema 9** – Modelo de combinação de reações multicomponentes.



Fonte: Adaptado de Martins, 2018

## 5. CONCLUSÃO

Conclui-se que a síntese de diferentes derivados quinolínicos por meio de reações multicomponentes mostrou-se uma abordagem eficiente para a obtenção de compostos com variações estruturais, viabilizadas pela modificação dos materiais de partida e pela substituição de grupos funcionais. Esses derivados demonstraram a capacidade para atuação como fotoiniciadores dos Tipos I e II em reações de fotopolimerização, contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais funcionais. O sucesso das sínteses e as propriedades fotoiniciadoras dos derivados quinolínicos sugerem que essa classe de compostos pode ser explorada ainda mais para otimizar sua eficiência e expandir seu uso em diferentes aplicações.

Os resultados de fotopolimerização demonstraram uma clara distinção entre a eficiência dos sistemas de fotoiniciação Tipo I e Tipo II, bem como a influência do comprimento de onda de excitação no desempenho da polimerização. Os sistemas fotopolimerizados sob luz azul exibiram graus de conversão significativamente mais altos em comparação com os expostos à luz UV. A comparação entre os sistemas Tipo I e Tipo II destacou ainda mais o papel dos co-iniciadores em acelerar a cinética de polimerização e melhorar a conversão geral dos monômeros. Os resultados de TG/DTG-DTA demonstraram que ambos os derivados de quinolina apresentaram comportamentos térmicos distintos, com o Q-OMe mostrando maior estabilidade térmica (270 °C) em comparação com o Q-SMe (180 °C). Apesar dessas diferenças, quando incorporados nos sistemas poliméricos, ambos os fotoiniciadores resultaram em polímeros com propriedades térmicas, perfis de

---

decomposição e estabilidade semelhantes em torno de 230 °C. Esses valores não foram afetados pelo fato de serem usados como Tipo I ou Tipo II.

## 6. REFERÊNCIAS

1. NAMAZI, H. **Polímeros in our daily life**. Bioimpacts. V.7, n. 2, 2017.
  2. CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos polímeros**. Artliber Editora. 3ª ed, 2010.
  3. CARRAHER Jr, C. E.; **Introduction to Polymer Chemistry**. CRC Press. 4ª ed, 2017.
  4. ALARCON, R. T.; **Desenvolvimento de novas aplicações para o glicerol, visando obtenção de materiais de interesse tecnológico**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Materiais (POSMAT), Universidade Estadual Paulista, Bauru-SP, 2018.
  5. MAGRI, R.; GAGLIERI, C.; ALARCON, R. T.; et al.; **Eco-friendly polymers based on Baru vegetable oil and fumaric acid using photopolymerization**. Journal of Polymer Research, 2023.
  6. NUNES, E.C.D.; LOPES, F.R.S.; **Polímeros: Conceitos, Estrutura Molecular, Classificação e Propriedades**. Editora Érica. 1ª Edição, 2014.
  7. TEJEDA-ALEJANDRE, R.; CHARLES, R.; PATEL, P.; et al.; **The mechanical reliability of vat photopolymerization 3D printing of isosorbide-derived polyester porous tissue engineering scaffolds**. Elsevier, 2022.
  8. KONURAY, O.; MORANCHO, J. M.; FERNÁNDEZ-FRANCOS, X.; et al.; **Curing kinetics of dually-processed acrylate-epoxy 3D printing resins**. Thermochemica Acta, 2021.
  9. RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G.; **Fotopolimerização: Princípios e métodos**. Scielo. 2003.
  10. PIRES, O. A. B.; ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C. et al.; **Synthesis and characterization of a biopolymer of glycerol and macadamia oil**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018.
  11. GOLDBACH, E.; ALLONAS, X.; HALBARDIER, L.; et al.; **RAFT-mediated thermoplastic material by photopolymerization: Controlling liquid–solid transition for vat photopolymerization in 3D DLP printing**. European Polymer Journal, 2023.
  12. NORRISH, R. G. W.; PORTER, G.; Chemical reactions produced by very high light intensities. *Nature*, v. 164, n. 4172, p. 658-658, 1949.
  13. LALAVÉE, J.; FOUASSIER, J.P. **Dyes and Chromophores in Polymer Science**. Weinhein: Wiley-John Wiley & Sons; 2015.
  14. LIM, K. S.; SCHON, B. S.; MEKHILERI, N. V.; et al.; **New visible-light photoinitiating system for improved print fidelity in gelatin-based bioinks**. ACS biomaterials science & engineering, 2(10), 1752-1762, 2016.
  15. XU, X.; HE, L.; ZHU, B.; et al.; **Advances in polymeric materials for dental applications**. Polymer Chemistry, 8(5), 807-823, 2017.
  16. CHANG P. Y.; YANG, C. H.; **Photopolymerization of electroactive film applied to full polymer electrochromic device**. Express Polymer Letters, 11(3), 176, 2017.
  17. KUMAR, H.; AMBORKAR, P.; FOULDS, I.; et al.; **A kinetic model for predicting imperfections in bioink photopolymerization during visible-light stereolithography printing**. Additive Manufacturing, 2022.
  18. MAHATO, S. K.; GUPTA, V. K.; KUMAR, A.; et al.; **Material selection considerations for 3D printing of electrically conductive polymer composites: A review**. Materials Today: Proceedings, 2023.
  19. ABDALLAH, M.; HIJAZI, A.; GRAFF, B., Fouassier, J. P.; et al; **Coumarin derivatives as versatile photoinitiators for 3D printing, polymerization in water and photocomposite synthesis**. Polymer Chemistry, 10(7), 872-884, 2019.
  20. ABDALLAH, M.; LE, H.; HIJAZI, A.; SCHMITT, M.; et al.; **Acridone derivatives as high performance visible light photoinitiators for cationic and radical photosensitive resins for 3D printing technology and for low migration photopolymer property**. Polymer, 159, 47-58, 2018.
  21. ZHANG, J.; XIAO, P.; **3D printing of photopolymers**. Polymer Chemistry, 9(13), 1530-1540, 2018.
  22. LI, J.; HAO, Y.; ZHONG, M.; et al. **Synthesis of furan derivative as LED light photoinitiator: One-pot, low usage, photobleaching for light color 3D printing**. Dyes and Pigments, 165, 467-473, 2019.
  23. CHEMAT, F.; ABERT-VIAN, M.; FABIANO-TIXIER, A. S.; et al.; **Green extraction of natural products. Origins, current status, and future challenges**. Trends in Analytical Chemistry, 2019.
  24. **25+ Interesting 3D Printing Statistics**. 3D printer geeks, 2019. Disponível em: < <https://3dprintergeeks.com/3d-printing-statistics/>>. Acesso em 23 jan 2023.
-

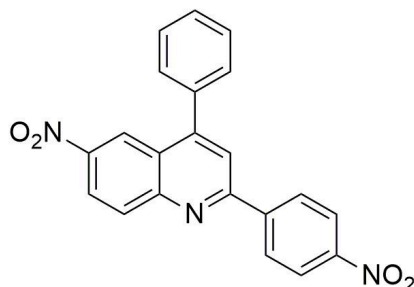
25. NIPATE, A. S.; JADHAV, C. K.; CHATE, A. V.; et al.; **Synthesis and Antimicrobial Activity of New Carbohydrazone Bearing Quinoline Scaffolds in Silico ADMET and Molecular Docking Studies**. Polycyclic Aromatic Compounds, 2023.
  26. ACHESON, R. M. **An introduction to the chemistry of heterocyclic compounds**. 3 ed. Canada: John Wiley & Sons, 1977.
  27. MAZZONI, O.; et al. **Synthesis and Pharmacological Evaluation of Some 4-Oxo-quinoline-2-carboxylic Acid Derivatives as Anti-inflammatory and Analgesic Agents**. Archiv der Pharmazie, p. 561–569, 2010.
  28. SABT, A.; ELDEHNA, W. M.; IBRAHIM, T. M.; et al.; **New antileishmanial quinoline linked isatin derivatives targeting DHFR-TS and PTR1: Design, synthesis, and molecular modeling studies**. European Journal of Medicinal Chemistry, 2023.
  29. ILAKIYALAKSHMI, M.; NAPOLEON, A. A.; **Review on recent development of quinoline for anticancer activities**. Arabian Journal of Chemistry, 2022.
  30. JOSEPH, Roymon, et al. **"Fluorescence switch-on sensor for Cu<sup>2+</sup> by an amide linked lower rim 1, 3-bis (2-picoyl) amine derivative of calix [4] arene in aqueous methanol."** Tetrahedron Letters, p. 2735-2739, 2009.
  31. 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
  32. LUO, Z-G. et al. **Synthesis and biological activities of quinoline derivatives as HIV-1 integrase inhibitors**. Chemical Research in Chinese Universities, v. 25, p. 841-845, 2009.
  33. LIU, G.; XU, J.; HE, C.; et al.; **Synthesis and evaluation of a novel series of quinoline derivatives with immunosuppressive activity**. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2009.
  34. BARBOSA-LIMA, G.; et al. **2, 8-bis (trifluoromethyl) quinoline analogs show improved antiZika virus activity, compared to mefloquine**. European Journal of Medicinal Chemistry, Issy les Moulineaux, v. 127, p. 334-340, 2017.
  35. IBRAHIM, T. M.; ABADA, G.; DAMMANN, M.; et al.; **Tetrahydrobenzo[h]quinoline derivatives as a novel chemotype for dual antileishmanial-antimalarial activity graced with antitubercular activity: Design, synthesis and biological evaluation**. European Journal of Medicinal Chemistry, 2023.
  36. MORENO, V. F.; **Síntese e aplicação de derivados quinolínicos como inibidores de corrosão em aço inoxidável AISI 430**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), Universidade Estadual Paulista, Bauru-SP, 2019.
  37. KOŚCIEN, E.; et al.; **Optical poling of several halogen derivatives of pyrazoloquinoline**. Optics communications, Amsterdam, v. 242, n. 4-6, p. 401-409, 2004.
  38. GONDEK, E. et al. **Optical absorption of 1-H-pyrazolo [3, 4-b] quinoline and its derivatives**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Kidlington, v. 60, n. 13, p. 3101-3106, 2004
  39. SANTOS, G. C., BARTOLOMEU, A. D. A.; Filho, L. C. S.; **Síntese de derivados de quinolinas por reação multicomponente promovida por NbCl<sub>5</sub>**. Blucher Chemistry Proceedings; 2013.
  40. BARTOLOMEU, A. D. A., et.al.; **Multicomponent reactions mediated by NbCl<sub>5</sub> for the synthesis of phthalonitrile-quinoline dyads: Methodology, scope, mechanistic insights and applications in phthalocyanine synthesis**. Dyes and Pigments, 2018.
  41. TALUKDAR H.; SAIKIA, G.; DAS, A.; et. al.; **Organic-solvent-free oxidation of styrene, phenol and sulfides with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over eco-friendly niobium and tantalum based heterogeneous catalysts**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023.
  42. FERNANDES, G. A.; **Resina fotopolimérica Somos 7110 para estereolitografia: condições de pós processamento e caracterização química e térmica**. Dissertação – Curso de Pós-graduação em ciência e engenharia dos materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.
  43. WANG, K.; WANG, Z.; **Shrinkage stress evolution during photopolymerization: Theory and experiments**. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2023.
  44. ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C.; SOUZA, O. A.; RINALDO, D.; BANNACH, G.; **Microwave-Assisted Syntheses of Vegetable Oil-Based Monomer: A Cleaner, Faster, and More Energy Efcient Route**. Journal of Polymers and the Environment, 2020.
  45. WEBER, L.; ILLGEN, K.; ALMSTETTER, M. **Discovery of new multicomponent reactions with combinatorial methods**. Synlett. p 366-374, 1999.
  46. LANGER, P.; **Adventures in the Chemistry of Multicomponent and Domino Reactions**. European Journal of Organic Chemistry, v. 27, 2024.
-

47. BIENAYMÉ, et al. **Maximizing Synthetic Efficiency: Multi-Component Transformations Lead the Way**. Chemistry- A European Journal, n. 18, p. 3321, 2000.
  48. MARTINS, Lucas M. **Estudos sobre a utilização do penta cloreto de nióbio, como ácido de Lewis, visando a síntese de derivados de tetra-aril-1,4-di-hidropirrol[3,2-b] pirroles, com potencial aplicação como corantes sensibilizadores em dispositivos eletrônicos orgânicos**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), Universidade Estadual Paulista, Bauru- SP, 2018.
  49. NEDELTCHEV, A. K.; HAN, H.; BROWMIK, P. K. **Photoactive amorphous molecular materials based on quinoline amines and their synthesis by Friedländer condensation reaction**. Tetrahedron, Oxford, v.66, p.9319, 2010.
  50. MARTINS, L. M.; MORENO, V. F.; ROSARIO, I. S.; et al.; **Bronsted Acid Mediated Facile Greener Multicomponent Synthesis of 2,4-Diaryl-quinoline Derivatives in Water**. Orbital: The electronic journal of chemistry, 2022.
  51. GAGLIERI, C.; ALARCON, R. T.; MAGRI, R.; et. al.; **Development of renewable thermosetting polymers based on grape seed oil derivatives**. Journal of Applied Polymer Science. 2022.
  52. LIU, X.; et. al. **Fully Bio-Based Polyhydroxyurethanes with a Dynamic Network from a Terpene Derivative and Cyclic Carbonate Functional Soybean Oil**. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, v. 9, no. 11, p. 4175–4184, 2021.
  53. ANDRADE, A.; SANTOS, G. C.; SILVA-FILHO, L. C. **Synthesis of quinoline derivatives by multicomponent reaction using niobium pentachloride as lewis acid**. Journal of Heterocyclic Chemistry, p. 273-277, 2015.
  54. SILVA-FILHO, L. C.; **Pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis em Reações de Cicloadição [2+2] e [4+2]**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química , Ribeirão Preto – SP, 2006.
  55. MORENO, V. F.; BARBOZA, B. H.; MARTINS, L. M.; et al. **Novel quinoline photoinitiators for dimethacrylate monomer photopolymerization under UV and blue light**. European Polymer Journal. v. 218, 2024.
  56. ALARCON R.T.; GAGLIERI C.; SANTOS G. C.; et al.; **A deep investigation into the thermal degradation of urethane dimethacrylate polymer**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2021.
  57. WU, Y.; NOON, A.; HAMMOUD, F.; et al. **Multibranched triarylamine end-capped oxime esters as visible-light absorbing type I photoinitiators for free radical photopolymerization**. Polymer Chemistry. v. 14 p. 3421-3432, 2023.
  58. ALARCON, R. T.; SANTOS G. C.; OLIVEIRA A. R.; et al.; **Synthesis of luminescent polymers in the UV light region from dimethacrylate monomer using novel quinoline dyes**. Journal of Applied Polymer Science, 2019.
-

## 7. ANEXOS

### • Derivado quinolínico 4a: 6-nitro-2-(4-nitrofenil)-4-fenilquinolina

Rendimento - HCl: 14%; NbCl<sub>5</sub>: 32%



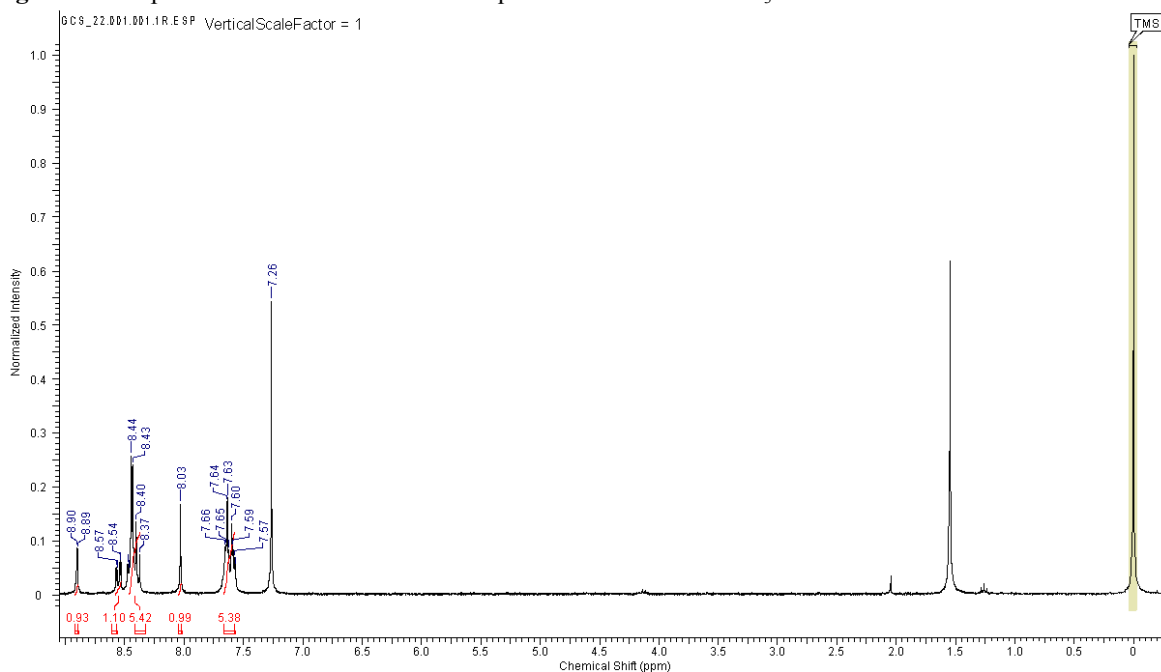
Sólido amarelo-amarronzado. Ponto de fusão (P.F.): 235-238 °C

RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 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 de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 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.

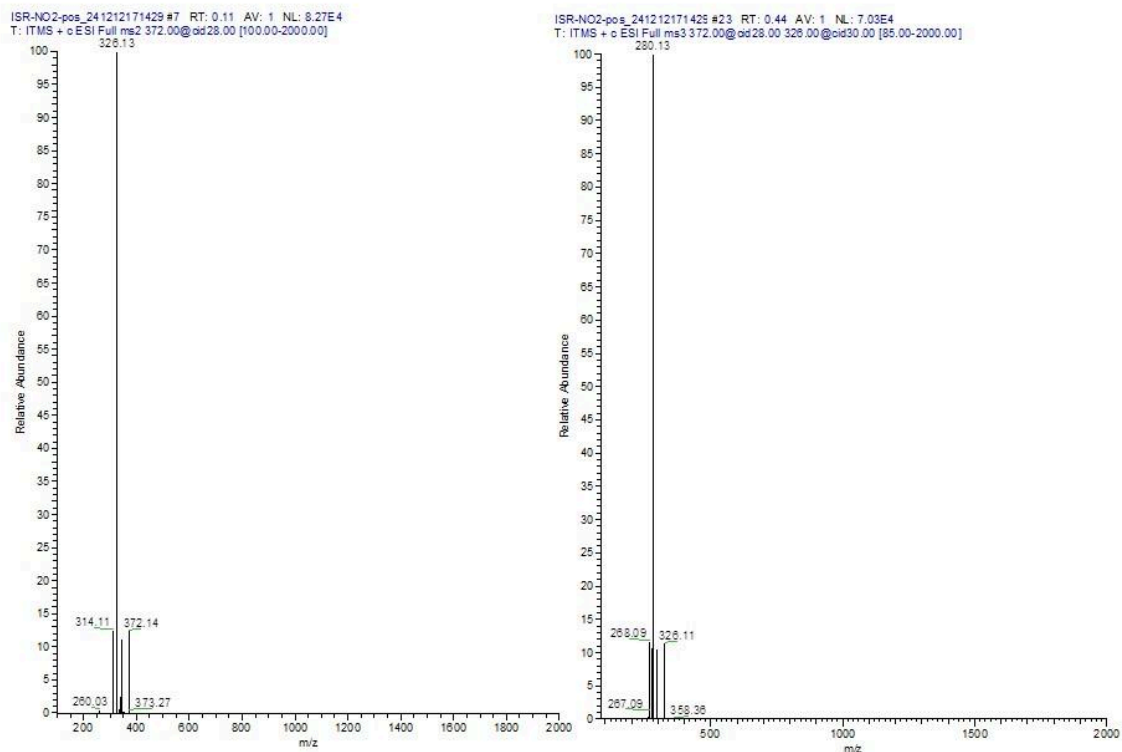
IV: ν<sub>max</sub> = 698, 754, 828, 842, 1440, 1483, 1512, 1556, 1591, 1618, 2343 cm<sup>-1</sup>

MS: m/z calculado para C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 372; encontrado 372.

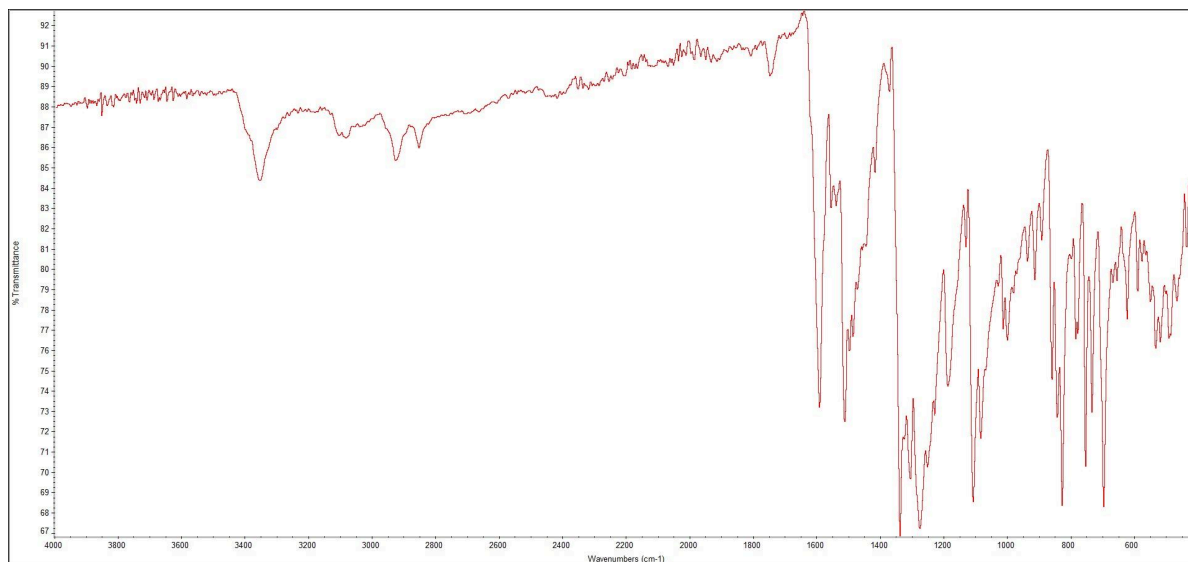
**Figura 25** - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do derivado quinolínico 4a em CDCl<sub>3</sub>



**Figura 26** - Espectro de MS para o derivado quinolínico 4a em metanol



**Figura 27** - Espectro de FTIR para o derivado quinolínico **4a**



**Figura 28** - Espectro de reflectância do derivado quinolínico **4a** no estado sólido

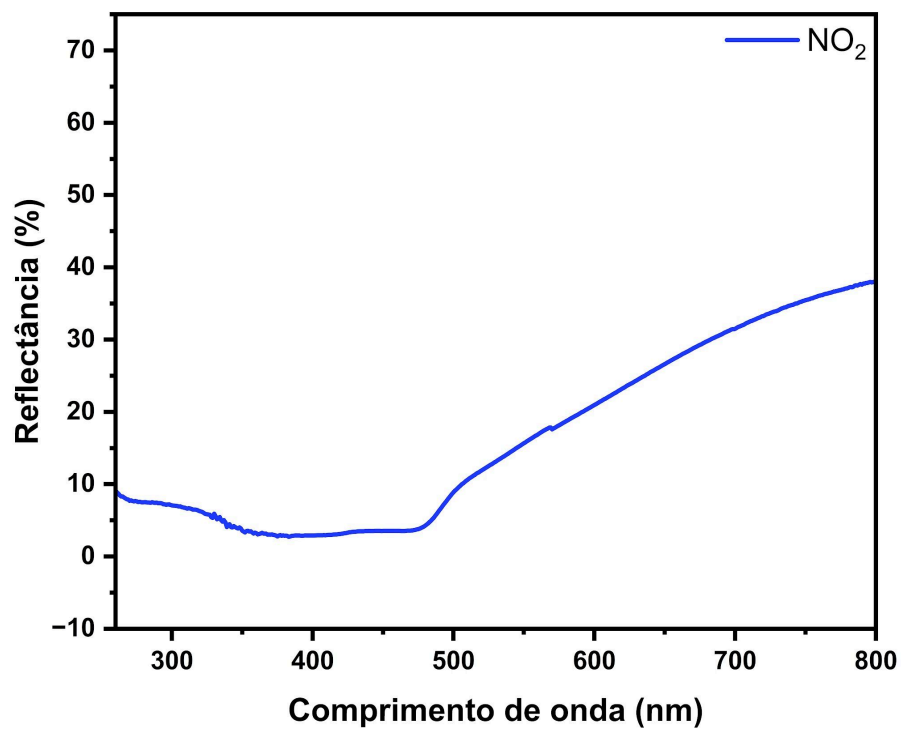
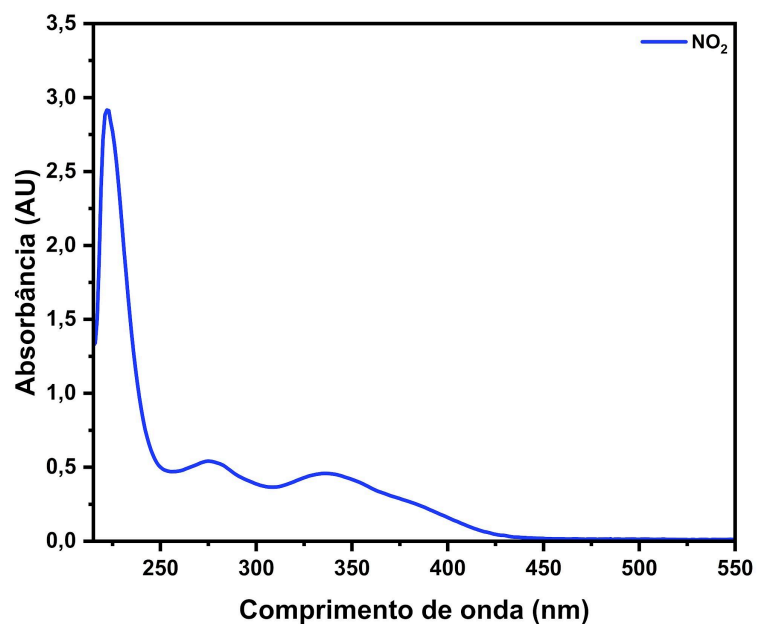
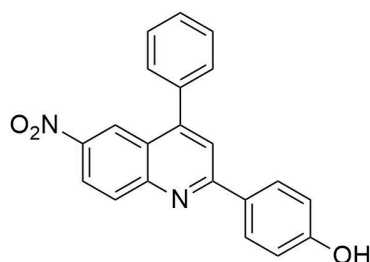


Figura 29 - Espectro de absorvância do derivado quinolínico **4a** em metanol com concentração  $10^{-5}M$



- Derivado quinolínico **4b**: 4-(6-nitro-4-fenilquinolin-2-il)fenol
-

**Rendimento - HCl: 35%; NbCl<sub>5</sub>: 30%**



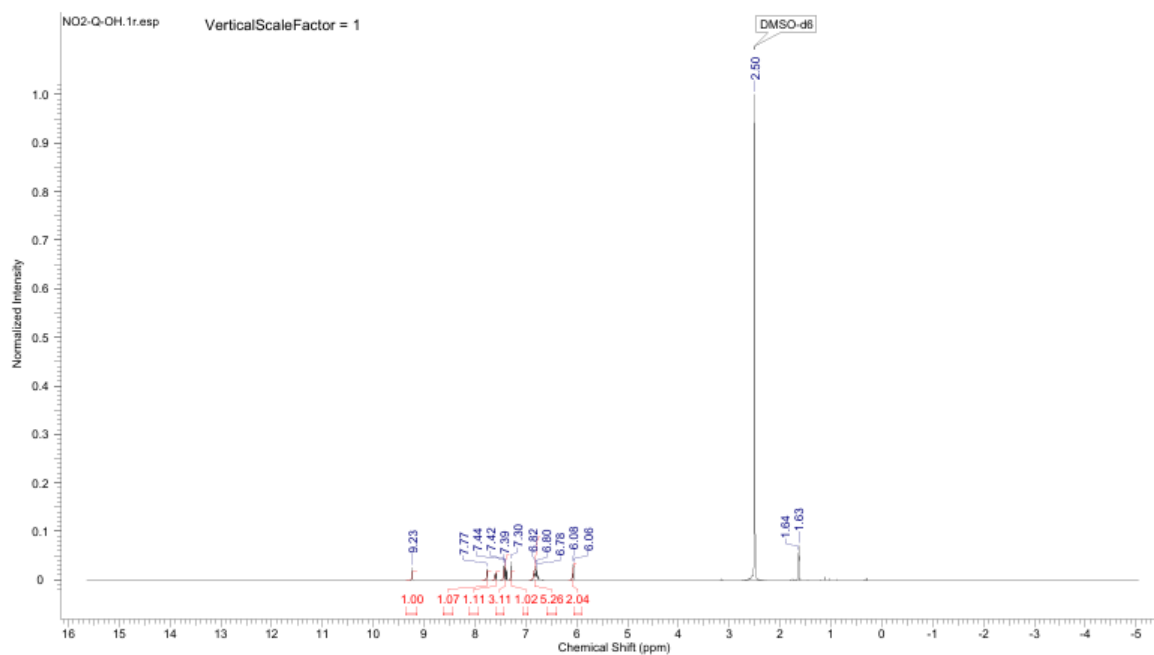
Sólido amarelo escuro. Ponto de fusão (P.F.): 270-273 °C.

RMN de <sup>1</sup>H (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 de <sup>13</sup>C (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 ppm.

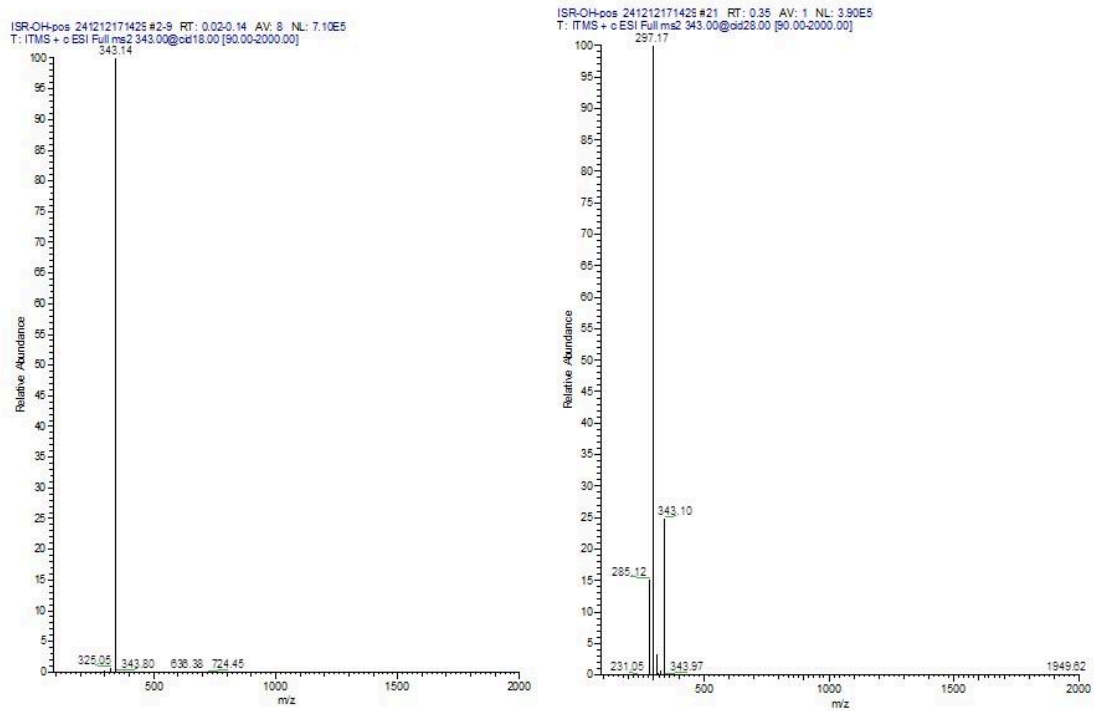
IV: ν<sub>max</sub> = 536, 568, 629, 701, 751, 835, 1088, 1172, 1239, 1283, 1337, 1487, 1551, 1590, 2347, 3308, 3369, 3649 cm<sup>-1</sup>

MS: m/z calculado para C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 343; encontrado 343.

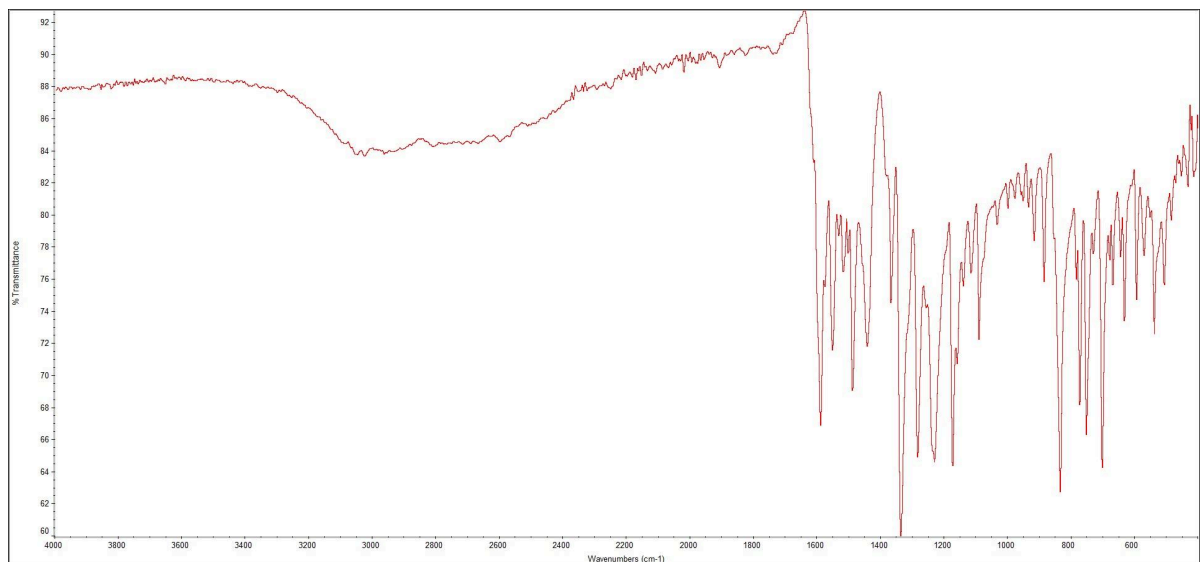
**Figura 30** - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do derivado quinolínico **4b** em DMSO-d<sub>6</sub>



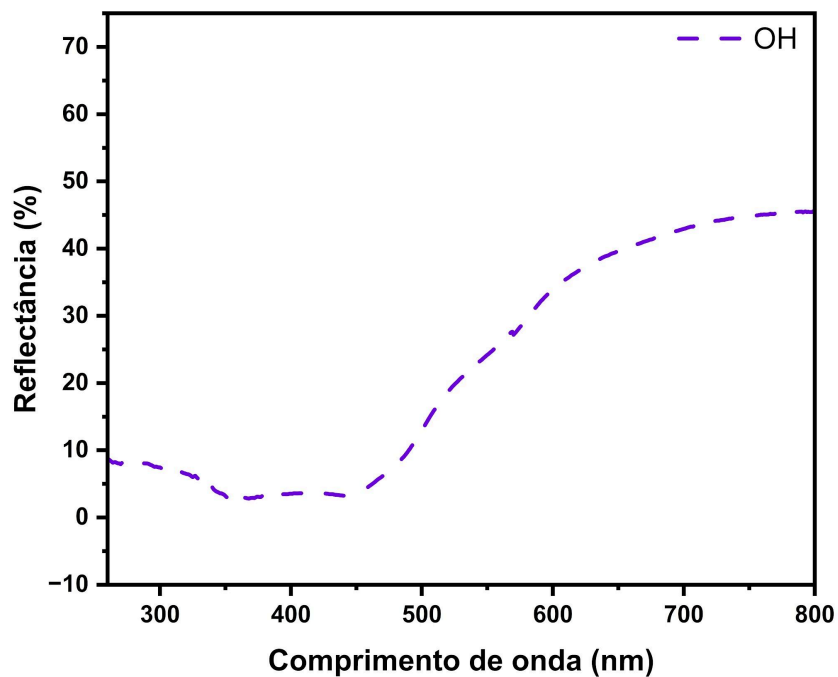
**Figura 31** - Espectro de MS para o derivado quinolínico **4b** em metanol



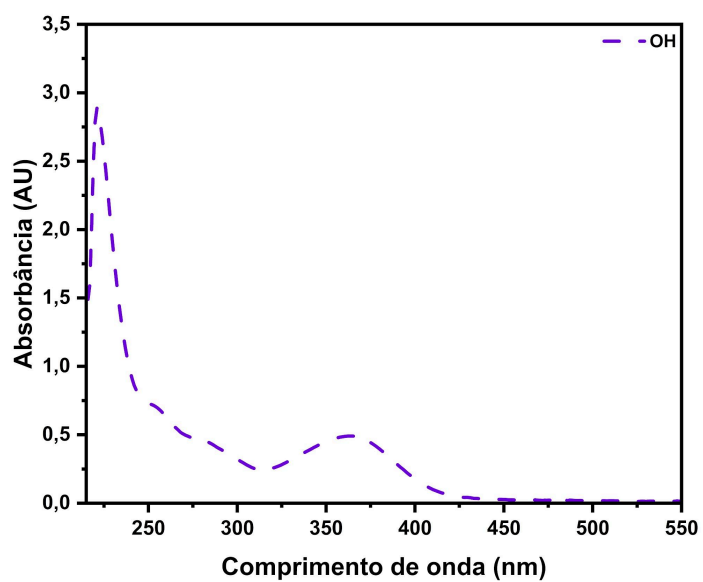
**Figura 32** - Espectro de FTIR para o derivado quinolínico **4b**



**Figura 33** - Espectro de reflectância do derivado quinolínico **4b** no estado sólido

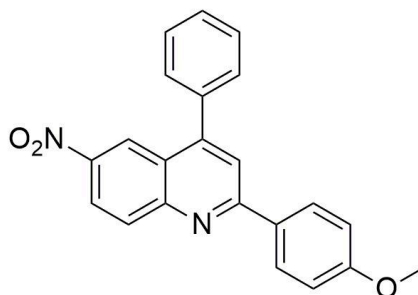


**Figura 34** - Espectro de absorvância do derivado quinolínico **4b** em metanol com concentração  $10^{-5}M$



- Derivado quinolínico **4c**: 2-(4-metoxifenil)-6-nitro-4-fenilquinolina
-

Rendimento - HCl: 33%; NbCl<sub>5</sub>: 41%



Sólido marrom. Ponto de fusão (P.F): 120 - 123 °C.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 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 <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 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: ν<sub>max</sub> = 748, 833, 958, 1031, 1097, 1249, 1305, 117 1467, 1502, 1598, 2829, 2935 cm<sup>-1</sup>

MS: m/z calculada para C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 357; encontrada 357.

Figura 35 - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do derivado quinolínico 4c em CDCl<sub>3</sub>

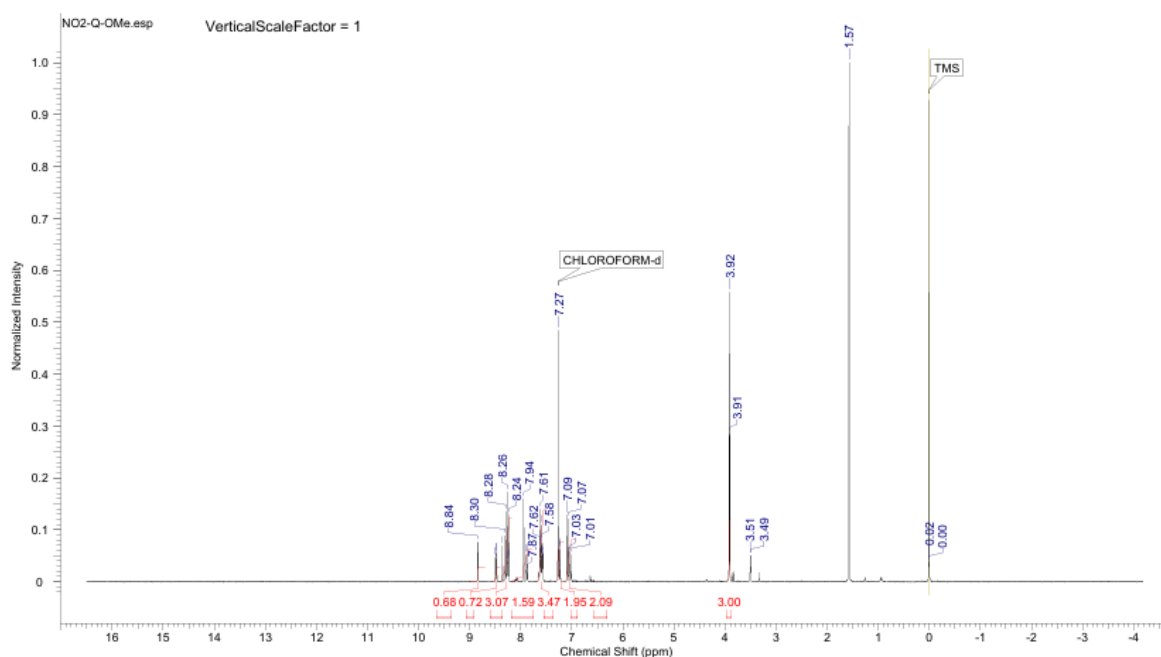
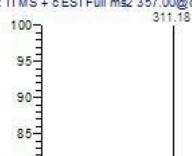
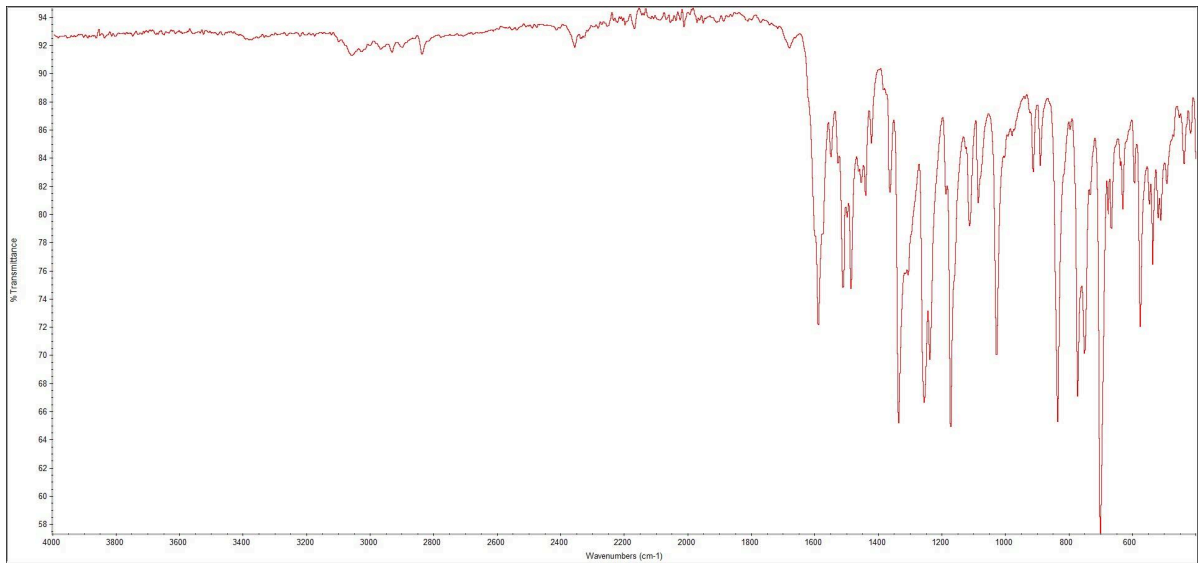


Figura 36 - Espectro de MS para o derivado quinolínico 4c em metanol

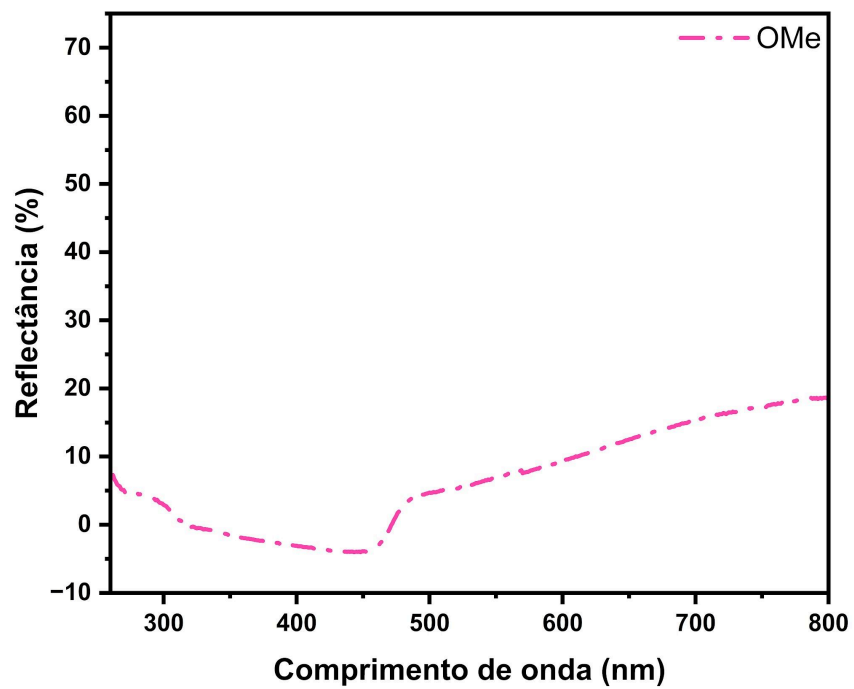
ISR-OME-pos\_MeOH\_241212171425 #1-107 RT: 0.00-1.53 AV: 107 NL: 4.77E4  
T: ITMS + c ESI Full ms2 357.00@cid40.00 [95.00-1000.00]



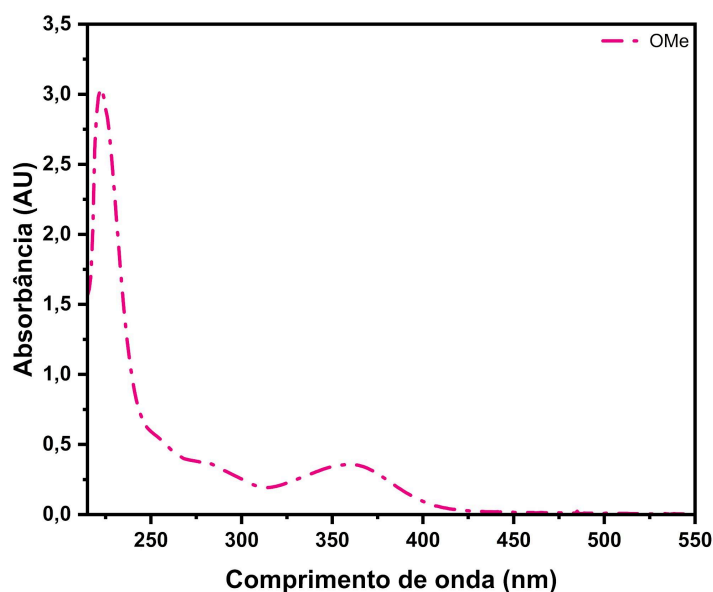
**Figura 37** - Espectro de FTIR para o derivado quinolínico **4c**



**Figura 38** - Espectro de reflectância do derivado quinolínico **4c** no estado sólido

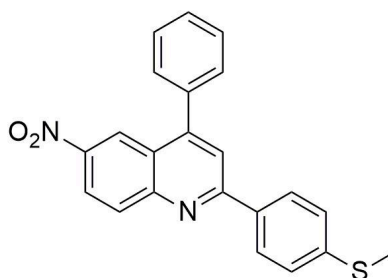


**Figura 39** - Espectro de absorbância do derivado quinolínico **4c** em metanol com concentração  $10^{-5}M$



• **Derivado quinolínico 4d: 2-(4-(metiltio)fenil)-6-nitro-4-fenilquinolina**

**Rendimento - HCl: 36%; NbCl<sub>5</sub>: 44%**



Sólido amarelo. Ponto de fusão (P.F.): 198-200 °C

RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 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 de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 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: ν<sub>max</sub> = 692, 754, 810, 887, 1026, 1091, 1186, 1332, 1479, 1589, 2848, 2919 cm<sup>-1</sup>

MS: m/z calculado para C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S [M+H]<sup>+</sup>: 373; encontrado 373.

**Figura 40** - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do derivado quinolínico **4d** em CDCl<sub>3</sub>

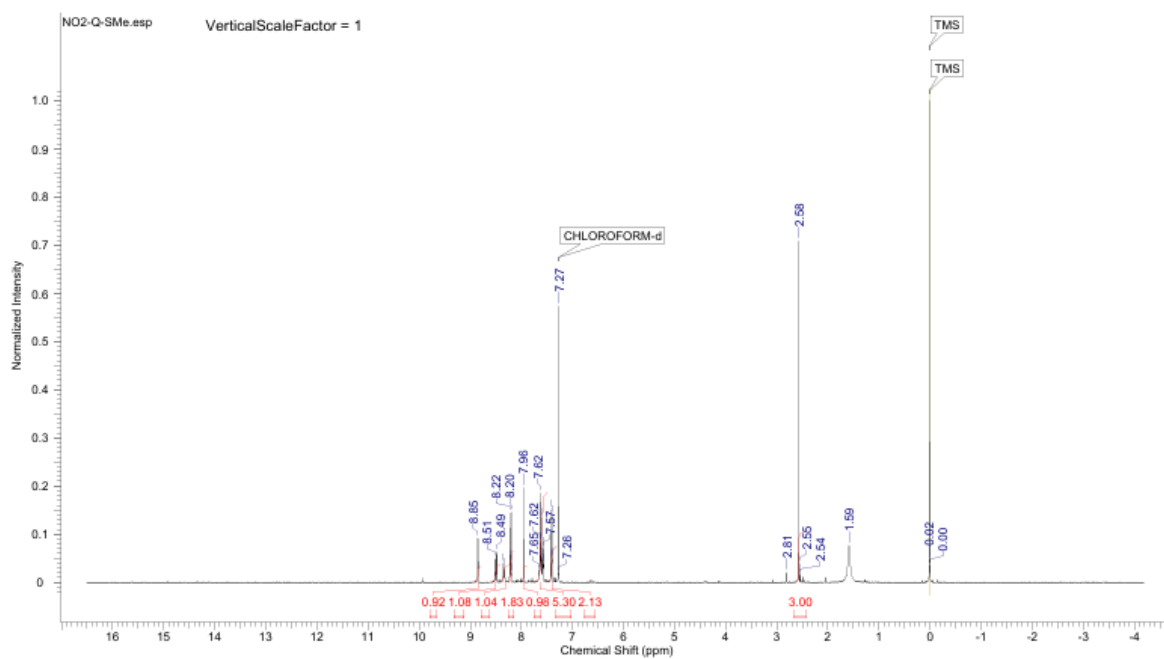
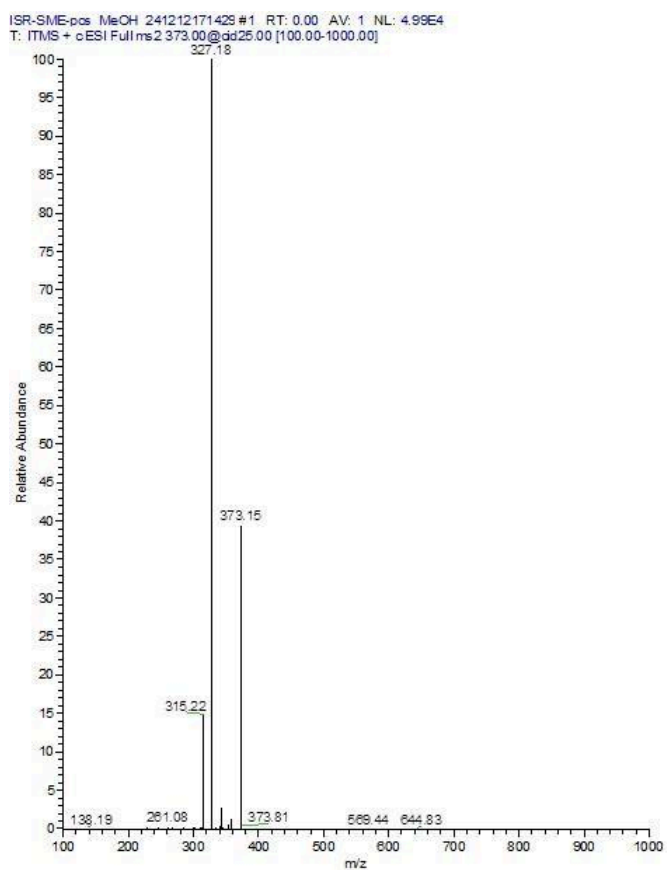
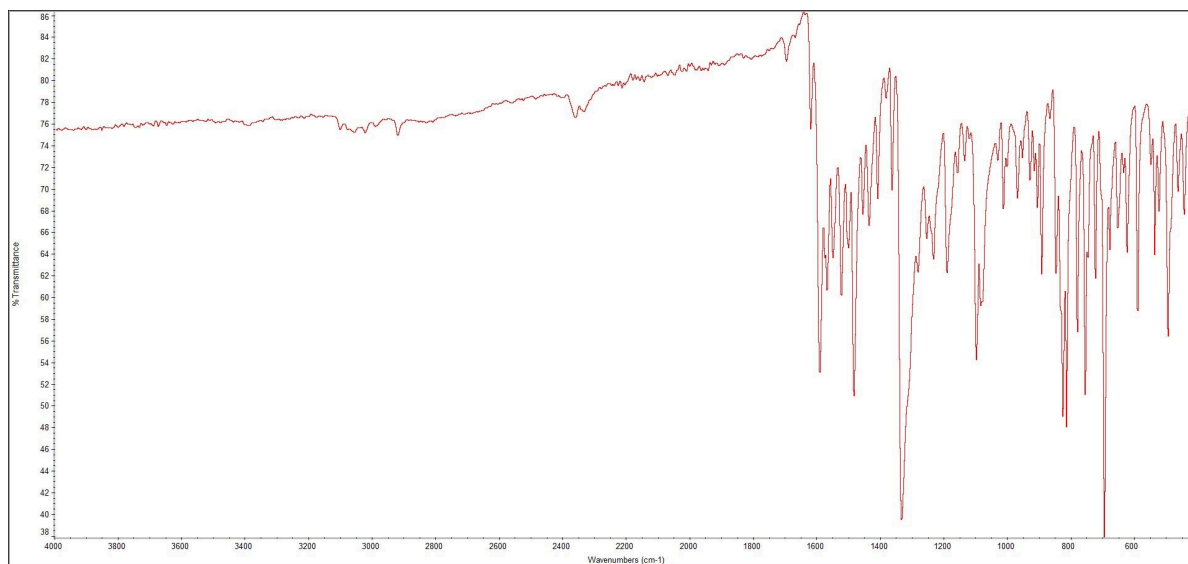


Figura 41 - Espectro de MS para o derivado quinolínico **4d** em metanol



**Figura 42** - Espectro de FTIR para o derivado quinolínico **4d**



**Figura 43** - Espectro de reflectância do derivado quinolínico **4d** no estado sólido

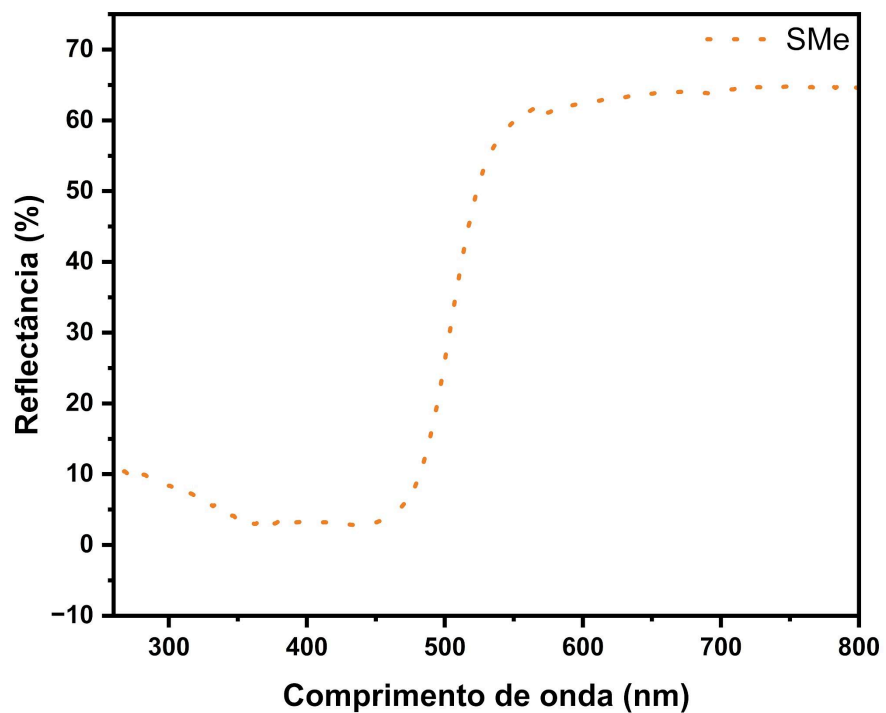
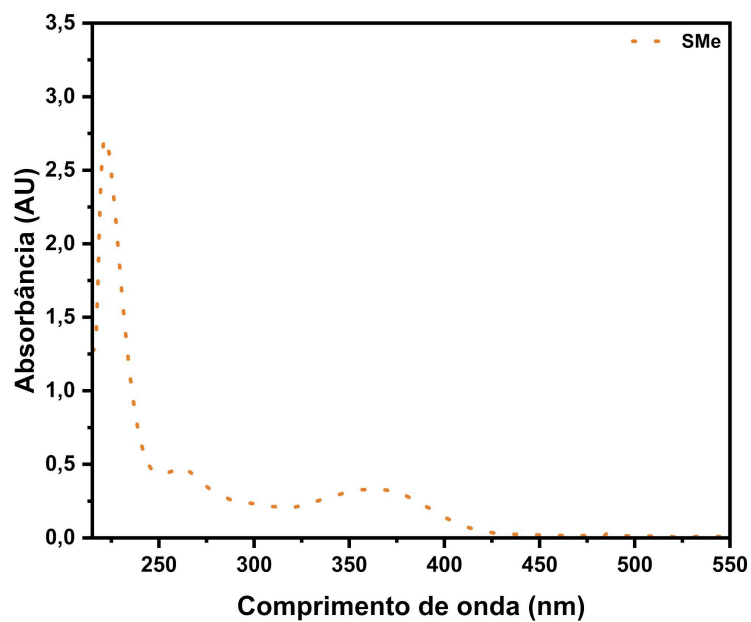
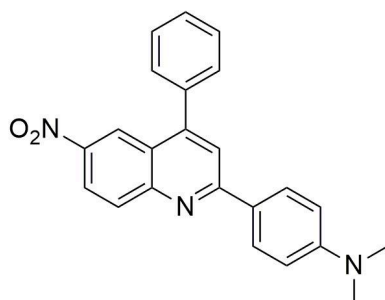


Figura 44 - Espectro de absorvância do derivado quinolínico 4d em metanol com concentração  $10^{-5}M$



● Derivado quinolínico **4e**: N,N-dimetil-4-(6-nitro-4-fenilquinolin-2-il)anilina

Rendimento - HCl: 28%; NbCl<sub>5</sub>: 35%



Sólido laranja. Ponto de fusão (P.F.): 195-199 °C

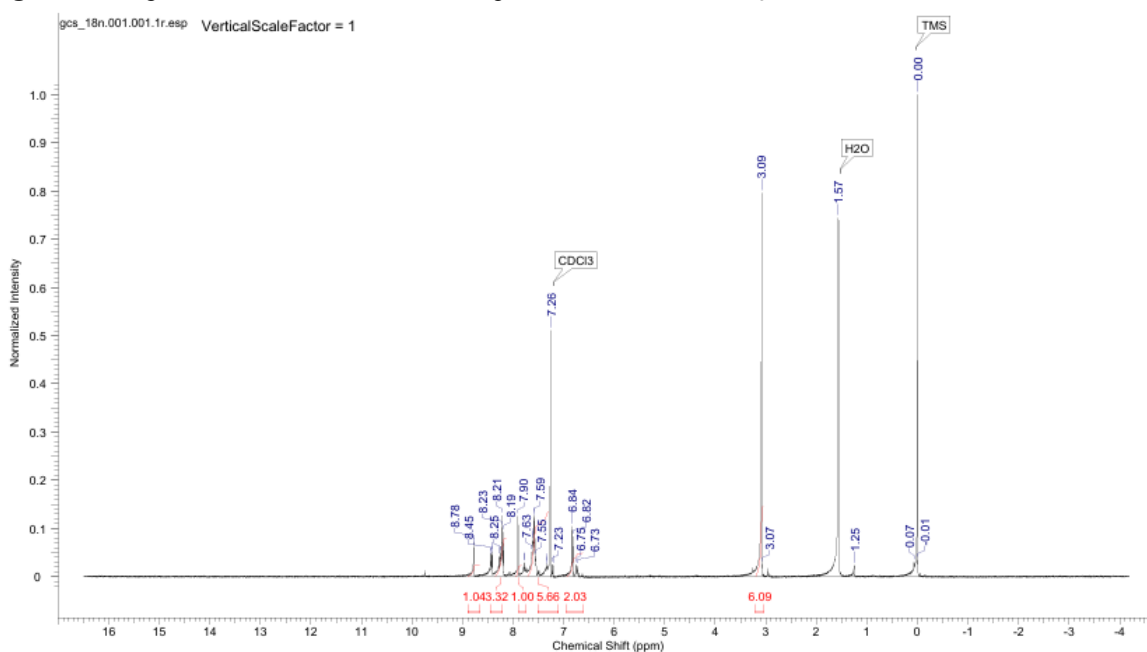
RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ 8,78 (d, J = 2,5 Hz, 1H), 8,44 (dd, J = 9,2, 2,5 Hz, 1H), 8,29 - 8,20 (m, 3H), 7,90 (s, 1H), 7,63-7,55 (m, 5H), 6,83 (d, J = 9,2, 2H), 3,09 (s, 6H) ppm.

RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 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: ν<sub>max</sub> = 694, 757, 819, 1064, 1105, 1230, 1317, 1432, 1502, 1577, 2827, 2918 cm<sup>-1</sup>

MS: m/z calculado para C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 369; encontrado 369.

**Figura 45** - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do derivado quinolínico **4e** em CDCl<sub>3</sub>



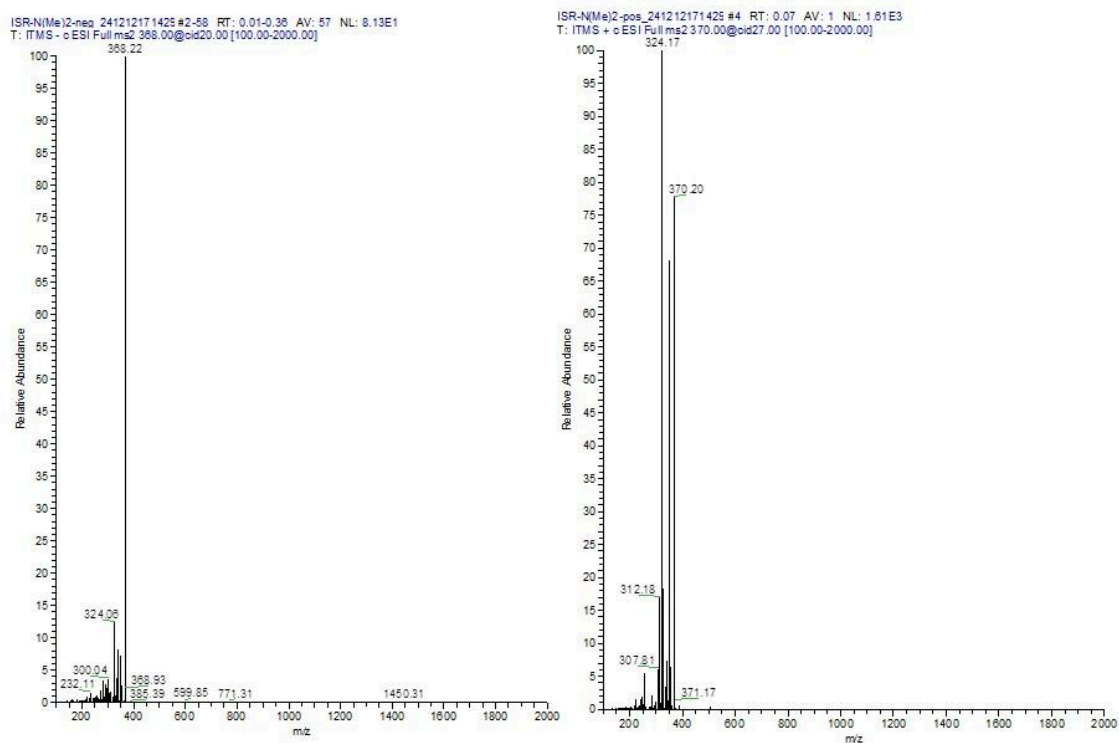
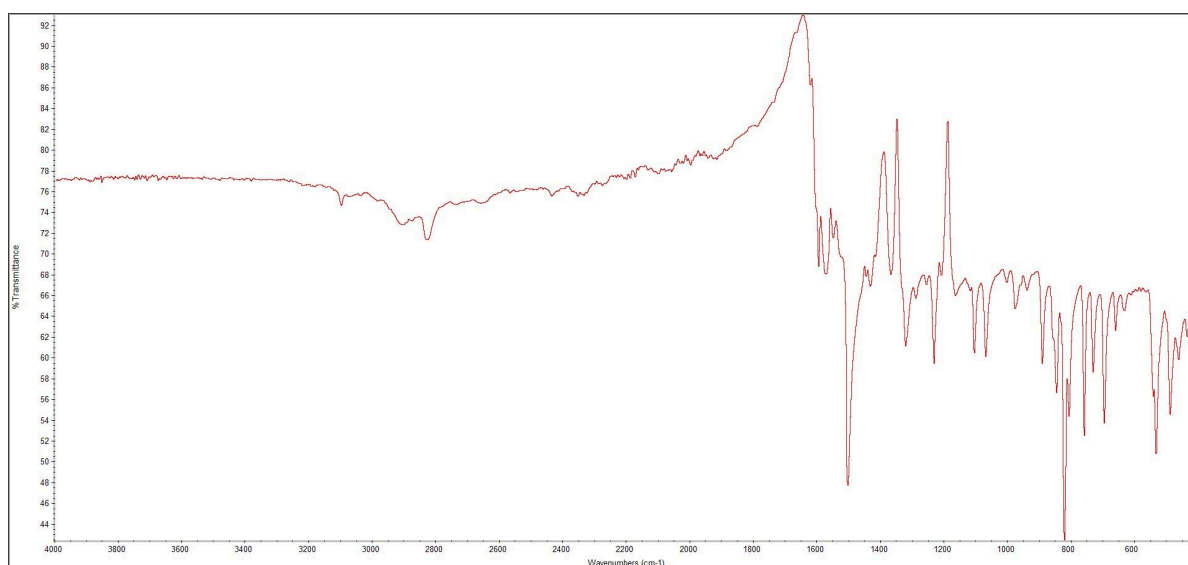
**Figura 46** - Espectro de MS para o derivado quinolínico **4e** em metanol**Figura 47** - Espectro de FTIR para o derivado quinolínico **4e**

Figura 48 - Espectro de reflectância do derivado quinolínico 4e no estado sólido

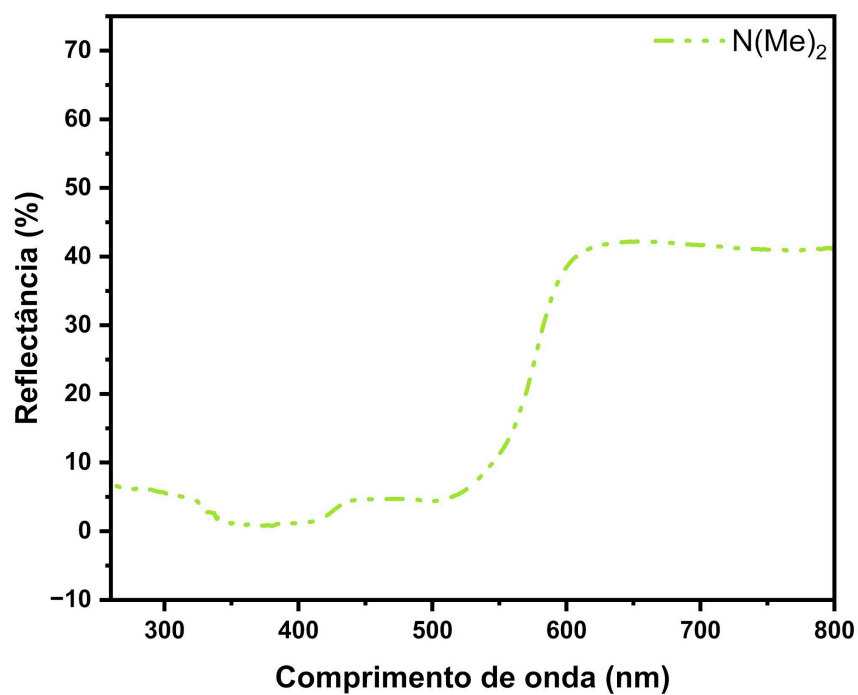
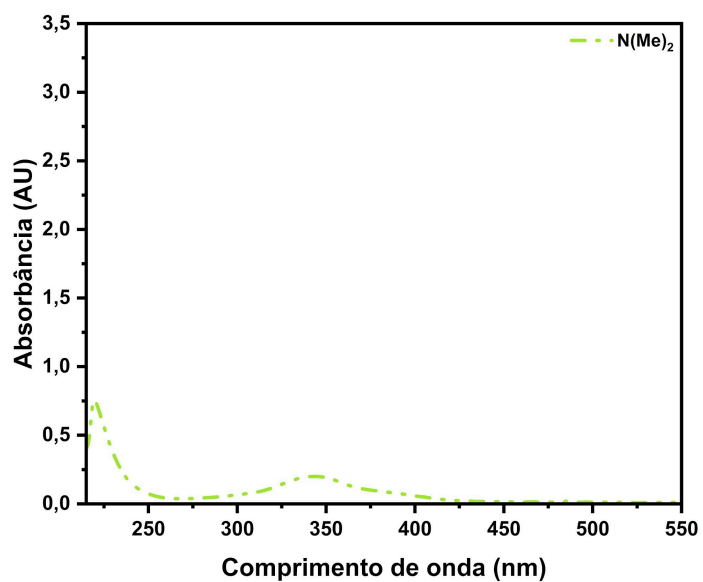
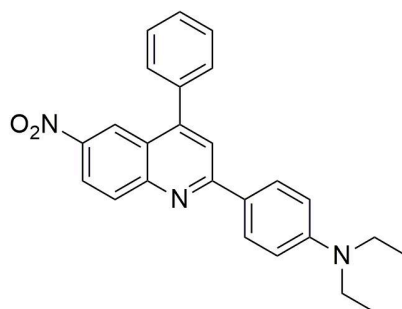


Figura 49 - Espectro de absorvância do derivado quinolínico 4e em metanol com concentração  $10^{-5}M$



● Derivado quinolínico 4f: N,N-dietil-4-(6-nitro-4-fenilquinolin-2-il)anilina

Rendimento - HCl: 30%; NbCl<sub>5</sub>: 37%



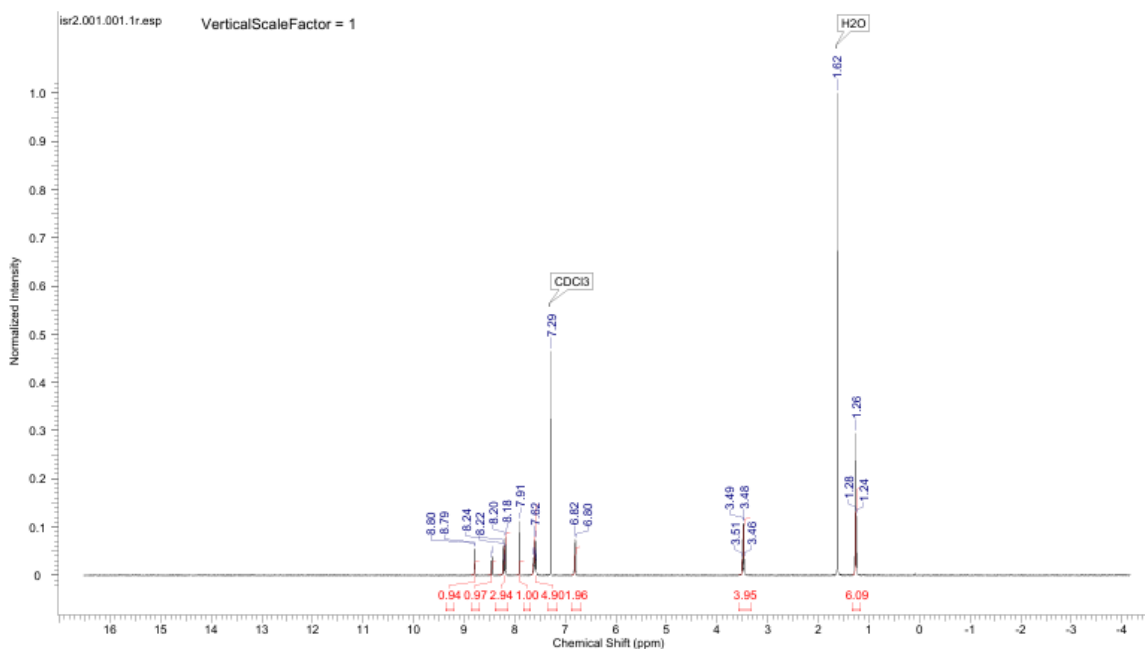
Sólido vermelho-alaranjado. Ponto de fusão (P.F.): 200-202 °C

RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 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 de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 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: ν<sub>max</sub> = 692, 754, 810, 887, 1026, 1091, 1186, 1332, 1479, 1589, 2848, 2919 cm<sup>-1</sup>

MS: m/z calculado para C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 373; encontrado 373.

Figura 50 - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do derivado quinolínico 4f em CDCl<sub>3</sub>



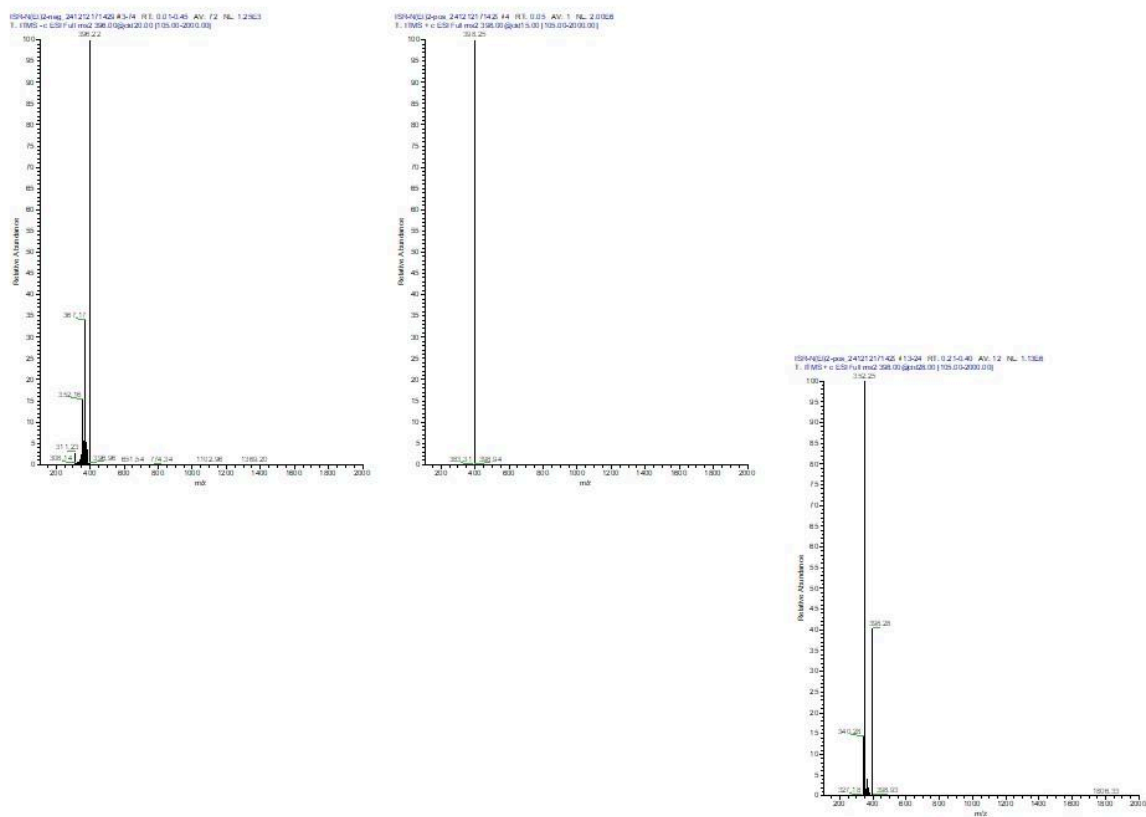
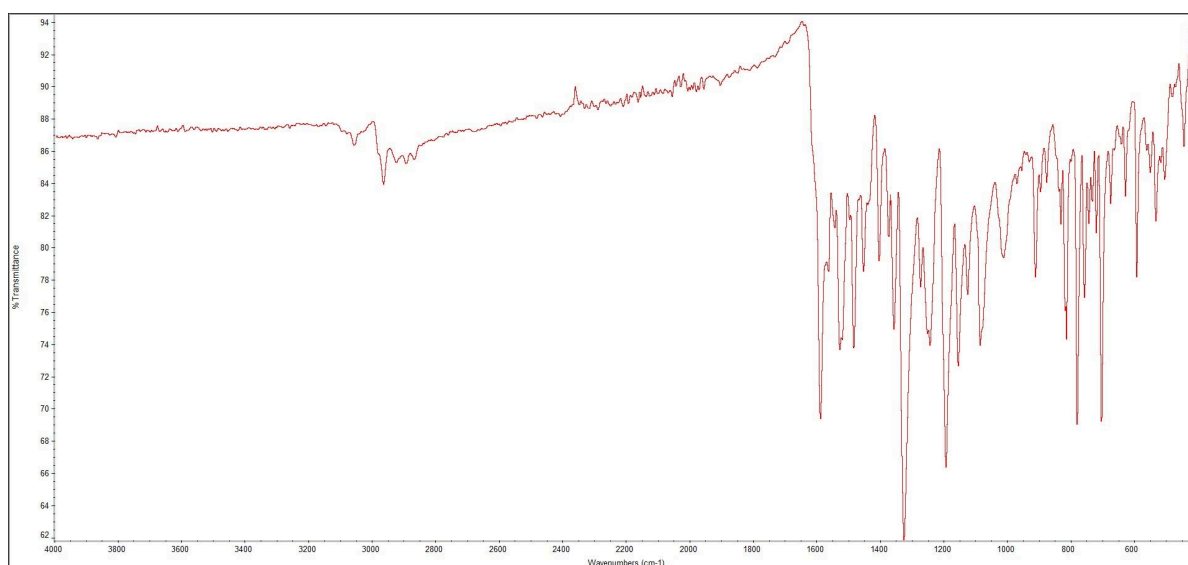
**Figura 51** - Espectro de MS para o derivado quinolínico **4f** em metanol**Figura 52** - Espectro de FTIR para o derivado quinolínico **4f**

Figura 53 - Espectro de reflectância do derivado quinolínico **4f** no estado sólido

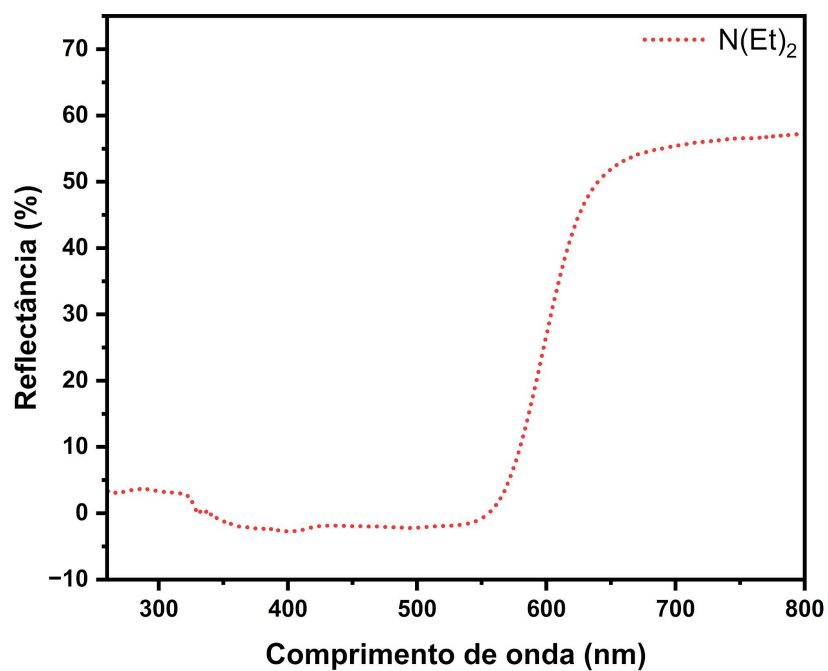
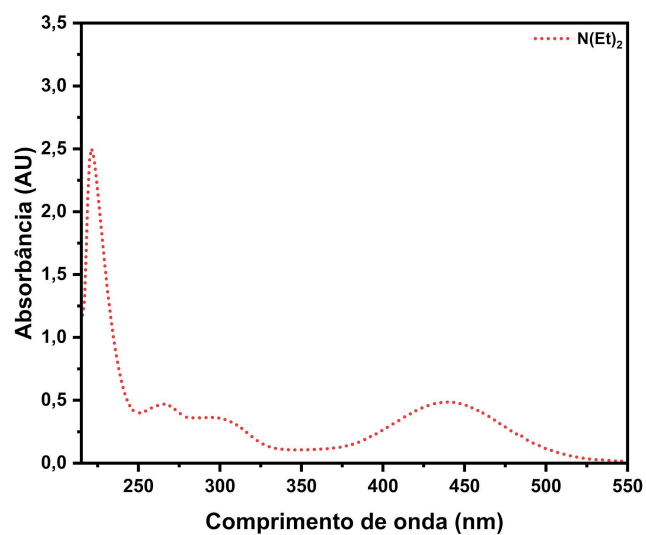
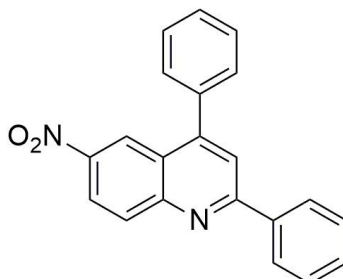


Figura 54 - Espectro de absorvância do derivado quinolínico **4f** em metanol com concentração  $10^{-5}$ M



• Derivado quinolínico 4g: 6-nitro-2,4-bifenilquinolina

Rendimento - HCl: 40%; NbCl<sub>5</sub>: 45%



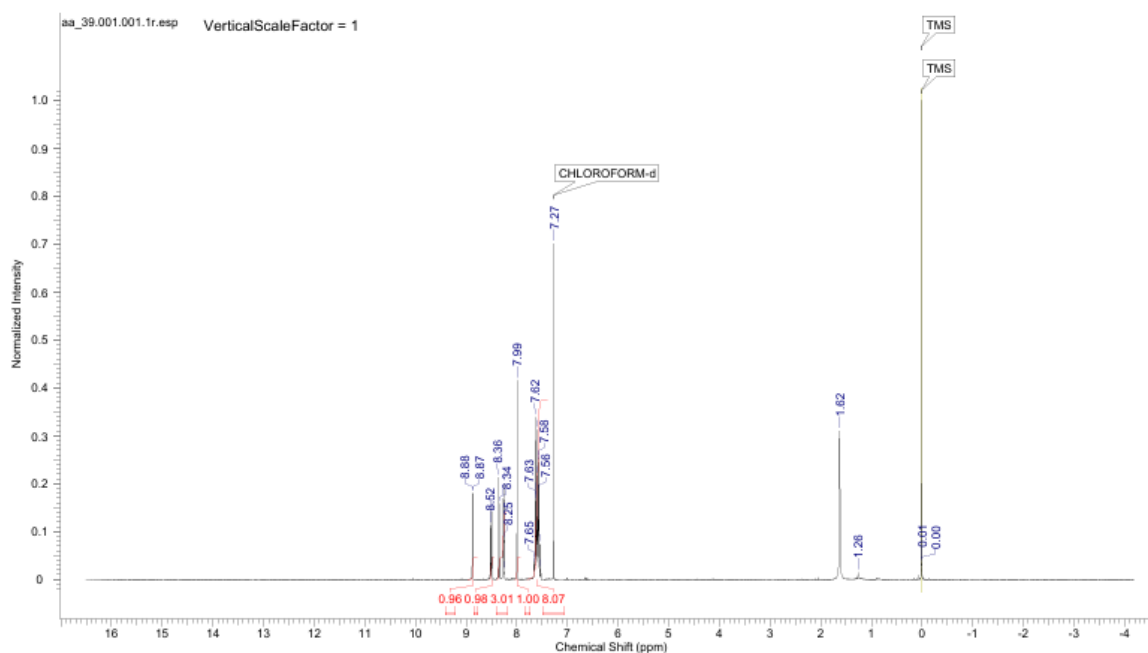
Sólido de cor branco-amarelado. Ponto de fusão (P.F.) = 198-200 °C.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 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); <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 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.

IR (puro): ν<sub>max</sub>= 588, 683, 752, 883, 1078, 1228, 1335, 1439, 1485, 1593, 1618, 1740, 3055 cm<sup>-1</sup>.

MS: m/z calculado para C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 327; encontrado 327.

Figura 55 - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do derivado quinolínico 4g em CDCl<sub>3</sub>



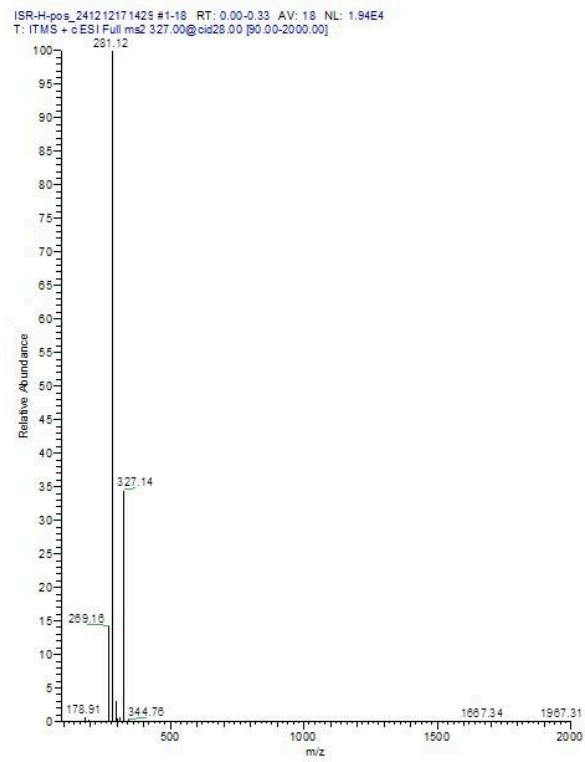
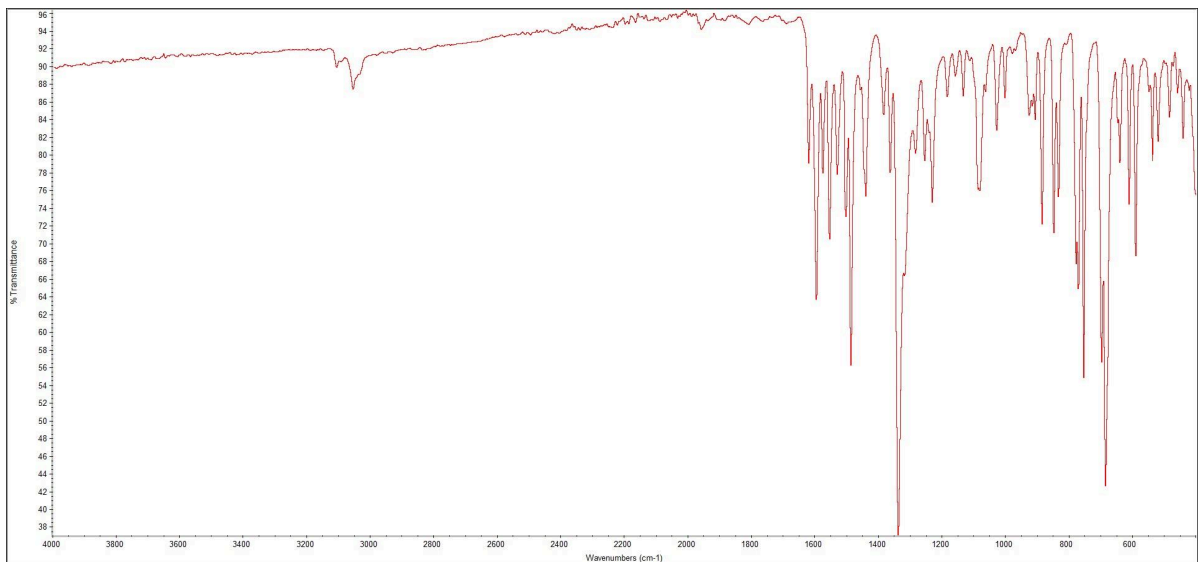
**Figura 56** - Espectro de MS para o derivado quinolínico **4g** em metano**Figura 57** - Espectro de FTIR para o derivado quinolínico **4g**

Figura 58 - Espectro de reflectância do derivado quinolínico 4g no estado sólido

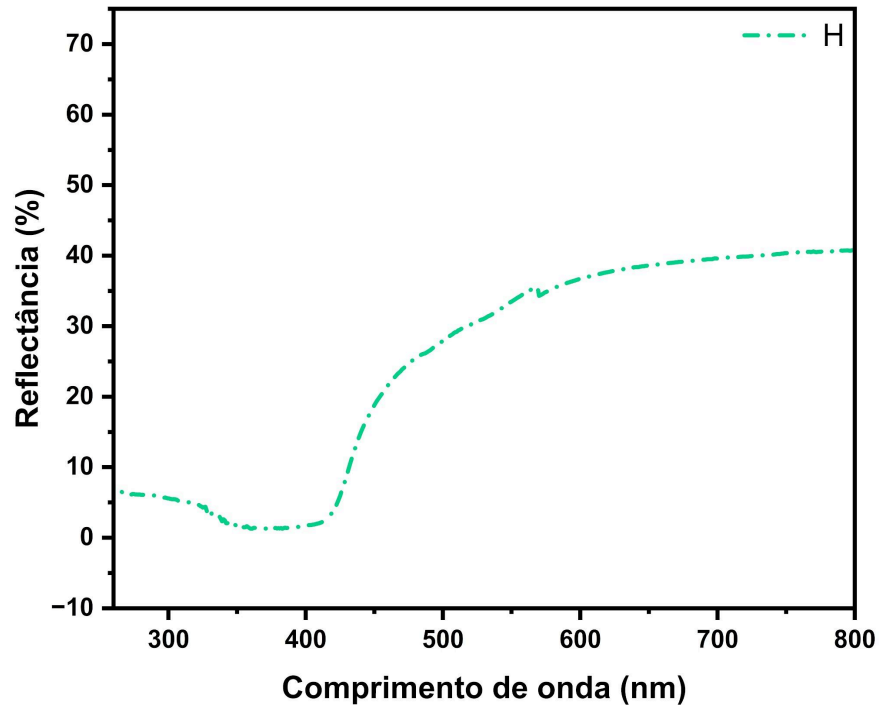


Figura 59 - Espectro de absorvância do derivado quinolínico 4g em metanol com concentração  $10^{-5}M$

