

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

GIOVANNY CARVALHO DOS SANTOS

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

Bauru
2019

GIOVANNY CARVALHO DOS SANTOS

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

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

Bauru
2019

Santos, Giovanni Carvalho dos.

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

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

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

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

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

Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO

Prof. Dr. EMILIO CARLOS DE LUCCA JÚNIOR

Prof. Dr. RODRIGO LUIZ OLIVEIRA RODRIGUES CUNHA

Prof. Dr. GIULIANO CESAR CLOSOSKI

Prof. Dr. VALDECIR FARIAS XIMENES

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(Romanos 12:11-12)

RESUMO

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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

LISTA DE FIGURAS

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

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

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

LISTA DE ESQUEMAS

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

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

LISTA DE TABELAS

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

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ϵ - Absortividade molar (coeficiente de extinção molar)

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

η - Índice de refração

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

CBMM - Companhia Brasileira de Mineralogia e Mineração

CCD - Cromatografia de camada delgada

d - Duplete

dd - Duplo duplete

ddd - Duplo duplete de duplete

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

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

FC - Franck-Condon

FTIV - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

h ν - Fótons de luz

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

IC - Internal conversion - Conversão interna (CI)

ISC - Intersystem crossing - Cruzamento intersistemas (CIS)

IV - Infravermelho

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada.

J - Constante de acoplamento

LHC - Large Hadron Collider

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

m - Multipleteo

MO - Irradiação micro-ondas

EM - Espectrometria de massas.

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

P.F - Ponto de fusão

ppm - Partes por milhão

RMC - Reação multicomponente

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

RMN ¹H - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton

RMN - Ressonância magnética nuclear.

RV - Relaxação vibracional

S₀ - Singlete fundamental

S₁ - Singlete primeiro

S₂ - Singlete segundo

t - Tripleto

t. a. - Temperatura ambiente

UV-vis - Ultravioleta-visível

λ_{abs} - Comprimento de onda de absorção

λ_{em} - Comprimento de onda de emissão

Φ_f - Rendimento quântico de fluorescência

SUMÁRIO

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

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

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

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

1. INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 O NIÓBIO

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

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

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

Introdução

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

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

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

Tabela 1: Principais compradores de nióbio brasileiro.

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

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

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

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

1.1.1 Aplicações do nióbio

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

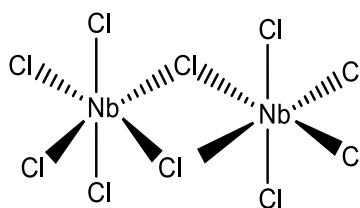
A CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) investiu no uso do nióbio em ligas com aço nas caçambas dos caminhões que carregam minério, com isso tiveram maior leveza no peso total (perda de 25% do peso), o que possibilita um transporte de maior quantidade de minério por trecho e reduz o consumo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

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

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

1.1.2 Pentacloreto de nióbio

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

Figura 1: Estrutura dimérica de NbCl_5 

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

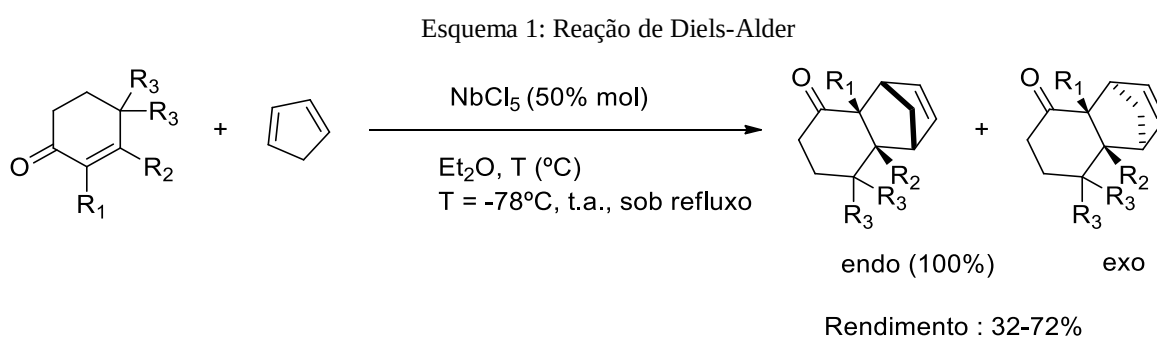
O primeiro uso do NbCl_5 em reações orgânicas é datado de 1937 em uma alquilação de Friedel-Craft de um trabalho publicado por Grosse e Ipatieff (GROSSE, IPATIEFF, 1937). A partir daí até os dias atuais muitos grupos de pesquisa mostraram a versatilidade deste composto na síntese orgânica, onde dentre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

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

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

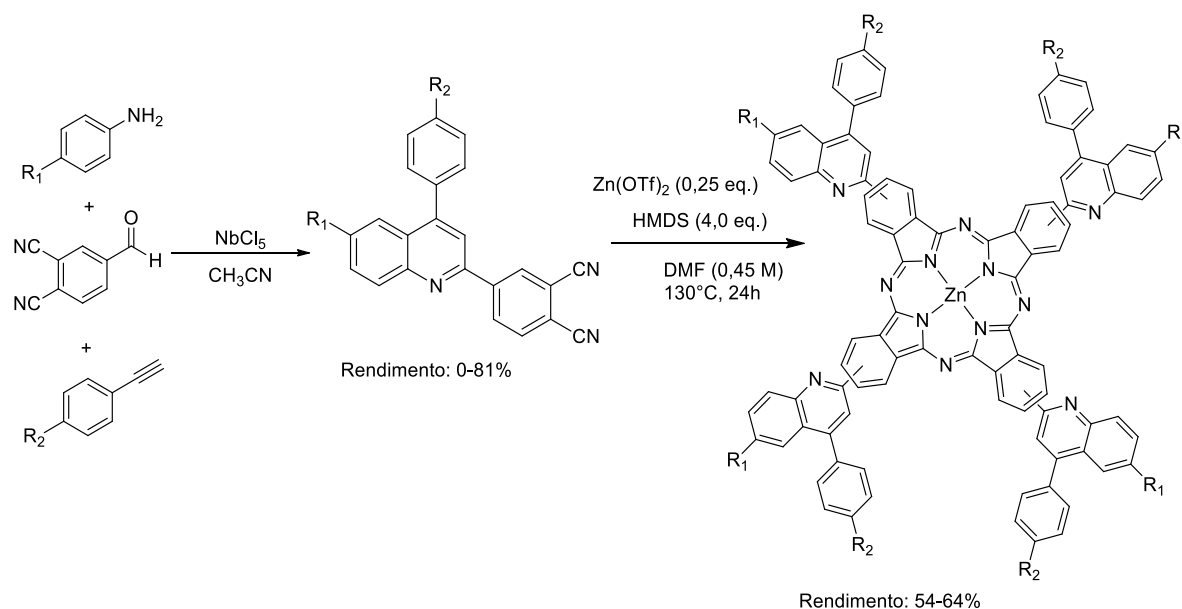
Introdução

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



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

Esquema 2: Síntese ftalocianina-quinolina de zinco



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

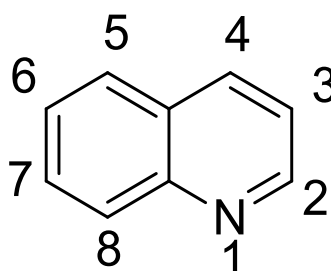
1.2 QUINOLINAS

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

Introdução

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

Figura 2: Estrutura básica das quinolinas

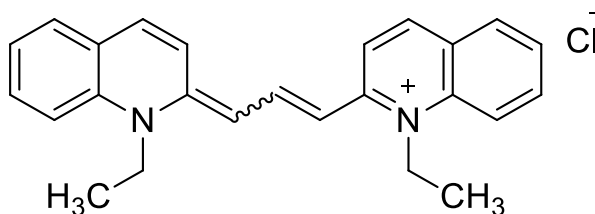


O interesse inicial da comunidade científica na síntese destes compostos se deve ao fato de que uma variedade de produtos naturais e drogas conterem esse núcleo heterocíclico em sua estrutura (MICHAEL, 2008). Deste modo existem diversos estudos em aplicações medicinais como agente antimicrobiano (MOHAMMED,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

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

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

Figura 3: Estrutura Cloreto de Pinacianol.



Pode-se também destacar outras aplicações dos derivados quinolínicos:

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

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

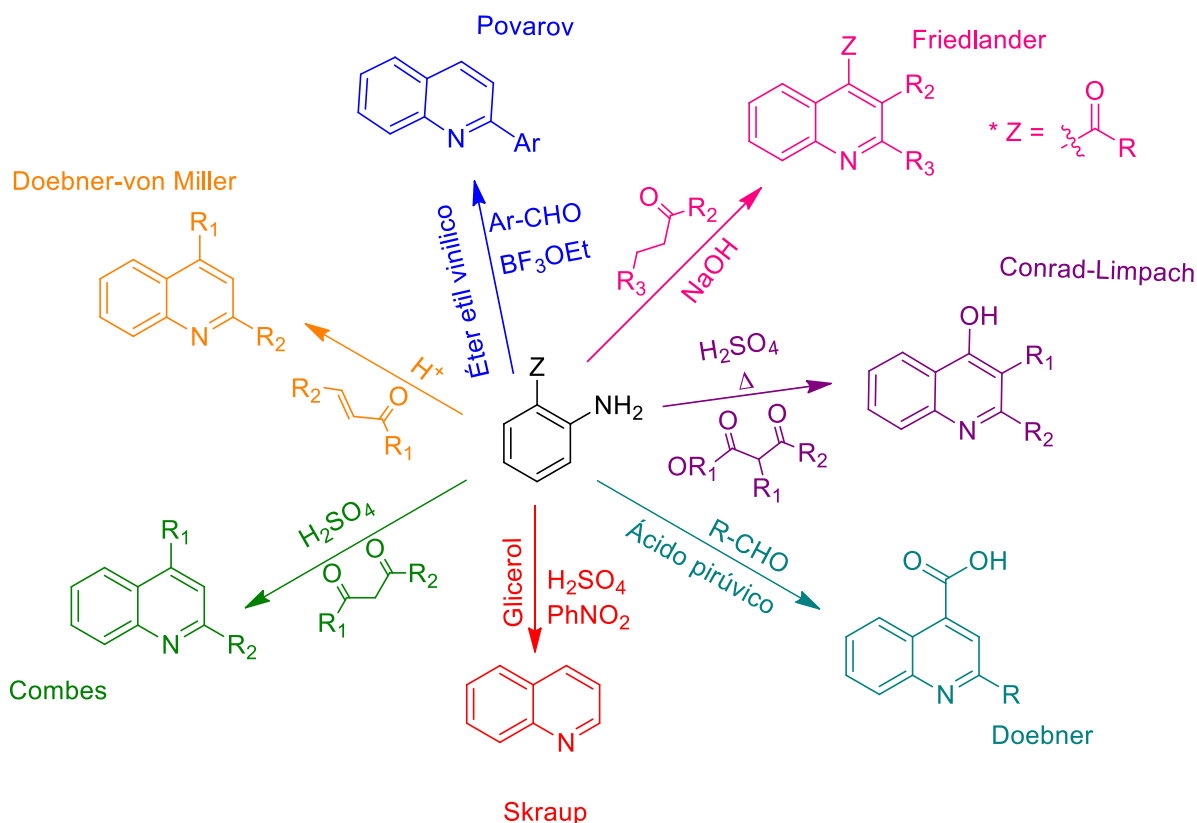
Recentemente, derivados quinolínicos do tipo D-A (Doador-Aceptor), atuantes como aceptores, foram utilizadas em DSSCs e atingiram eficiência de conversão (PCE) na faixa de 0,25-3,28% (SZAFRANIEC-GOROL et al., 2015; CHOI et al., 2010; GANESAN et al., 2014). Estruturas muito próximas as sintetizadas neste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

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

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

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

Esquema 3: Métodos tradicionais de síntese de derivados quinolínicos

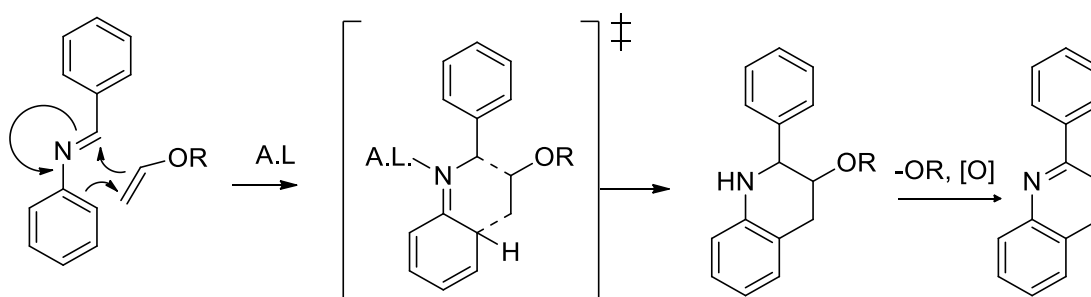


Para a síntese de derivados quinolínicos diversos tipos de catalisadores podem ser utilizados (ARCADI et al., 2003; MCNAUGHTON, MILLER, 2003; YADAV, REDDY, PREMLATHA, 2004; YADAV et al., 2004; MOGILAIH, REDDY, 2003; BOSE, KUMAR, 2006; WU, XIA, GAO, 2006; WALSER, FLYLL, FRYER, 1975; DE, GIBBS, 2005; ARUMUGAM et al., 2005; WU, ZHANG, DIAO, 2005; VARALA, ENUGALA, ADAPA, 2006), sendo sem sombra de dúvidas de extrema importância o uso destes na síntese orgânica, pois em alguns casos as reações nem ocorrem sem os mesmos e assim passam a ser chamados de promotores, dentre eles podemos citar: sais inorgânicos (ZHANG et al., 2011) como FeCl_3 , (CAO et al., 2009), $\text{AuCl}_3/\text{CuBr}$, (XIAO et al., 2008), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaF , $\text{NaAuCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SnCl_2 , AlCl_3 , Ag_3PO_4 , cloretos de metais terras-raras (GU et al., 2012; CAI et al., 2011), $\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, além dos triflatos $\text{Bi}(\text{OTf})_3$, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Y}(\text{OTf})_3$ (ZHANG et al., 2013; KOBAYASHI et al., 2002) e o Iodo

(ZOLFIGOL et al., 2007). Tem sido mostrado também a muito tempo que os catalisadores ácidos são superiores aos básicos para alguns tipos de reações para síntese de derivados quinolínicos (FEHNEL, 1966) assim certos catalisadores vem sendo estudados preferencialmente como ácidos de Brønsted (YADAV et al., 2005; WANG, JIA, DONG, 2006; NARASIMHULU et al., 2007; DABIRI, BAGHBANZADEH, NIKCHEH, 2007; GHASSAMIPOUR, SARDARIAN, 2009), ácidos de Lewis (BARBERA et al., 2010; ZOLFIGOL et al., 2007; GENOVESE et al., 2011), líquidos iônicos (PALIMKAR et al., 2003 e outros (ATECHIAN et al., 2007; DAS et al., 2004).

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

Esquema 4: Reação de Povarov

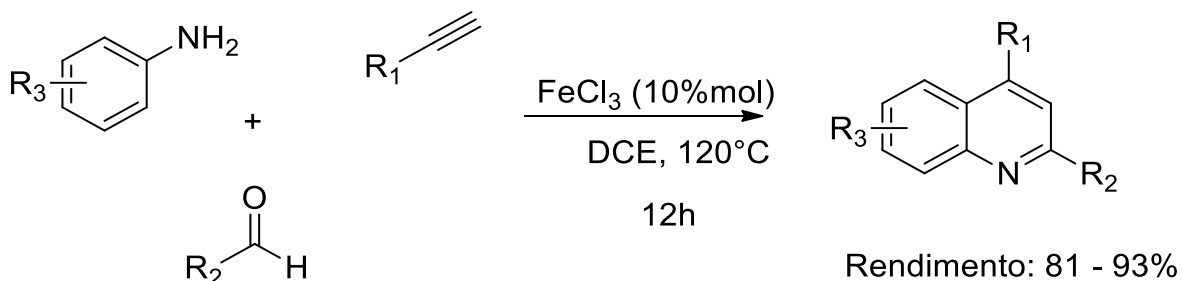


Em contraste com esses métodos clássicos, foi descrito na literatura um método para a obtenção de derivados quinolínicos polissubstituídos (ZHANG, LI, WANG, 2011), que

Introdução

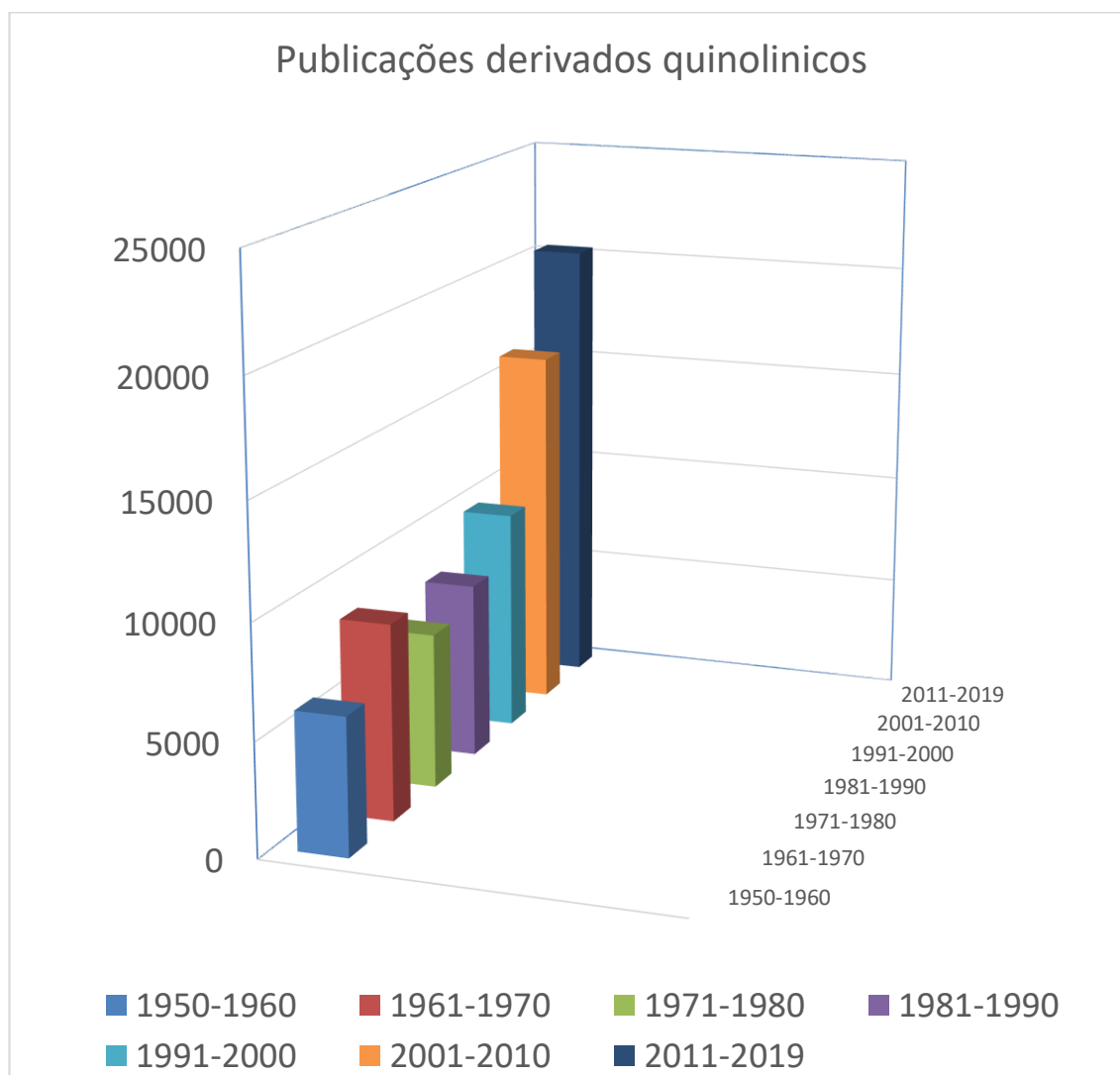
envolve uma reação multicomponente entre aldeídos (aromáticos ou alquílicos), derivados de anilina e fenilacetileno na presença de FeCl_3 como catalisador (Esquema 5).

Esquema 5: RMC de quinolinas com FeCl_3



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

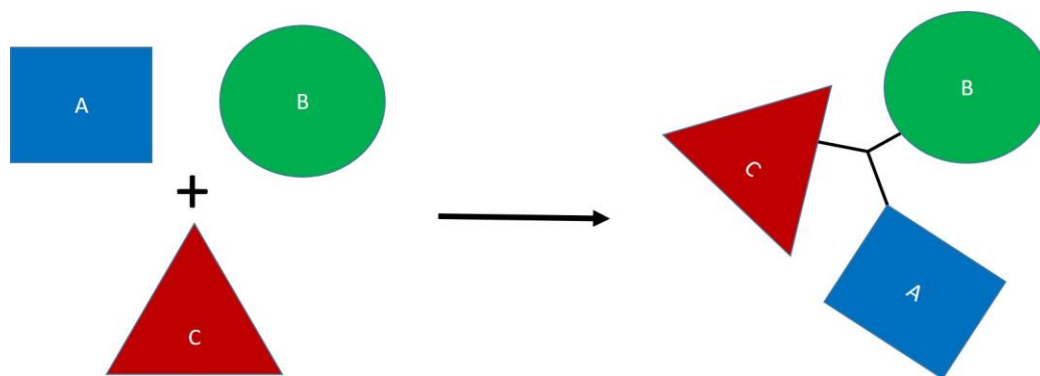
Figura 4: Aumento na quantidade de publicações envolvendo derivados quinolínicos, dados obtidos através de pesquisa da palavra Quinoline no Scifinder



1.3 REAÇÕES MULTICOMPONENTES (RMCS)

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

Figura 5: Representação esquemática de uma RMC

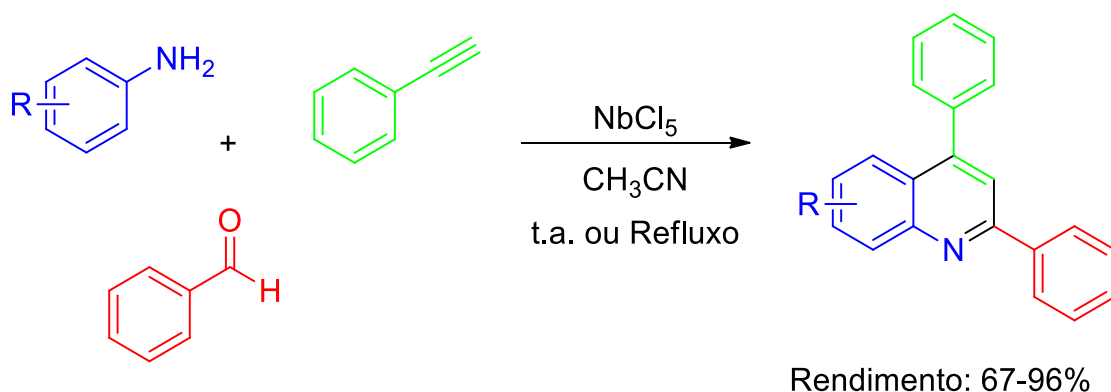


As RMCs normalmente apresentam alto rendimento global dos produtos formados (OKANDEJI, SELLO, 2009).

1.3.1 RMCs de quinolinas

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

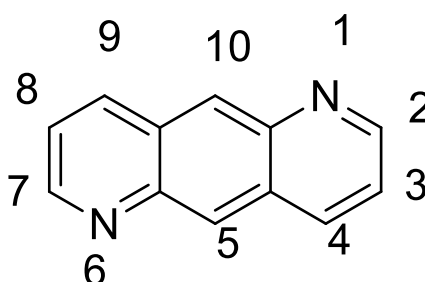
Esquema 6: RMC para a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolinas na presença de $NbCl_5$.



1.4 ANTRAZOLINAS

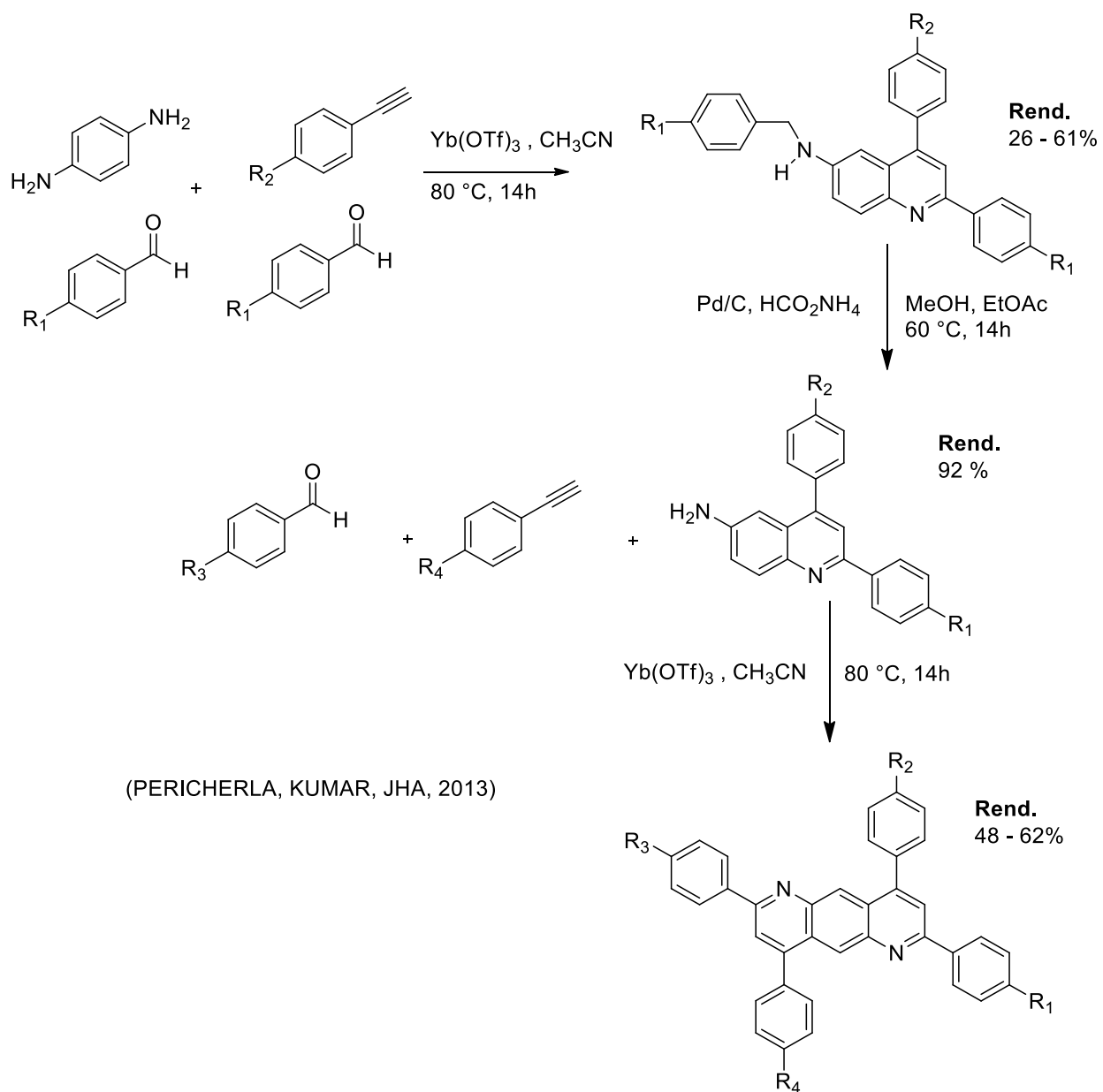
Dentro da classe dos diazacenos, a antrazolina é um derivado que apresenta em sua estrutura três anéis fundidos, sendo um anel benzênico central e nas extremidades 2 anéis piridínicos (Figura 6) (AGRAWAL, JENEKHE, 1996)

Figura 6: Antrazolina



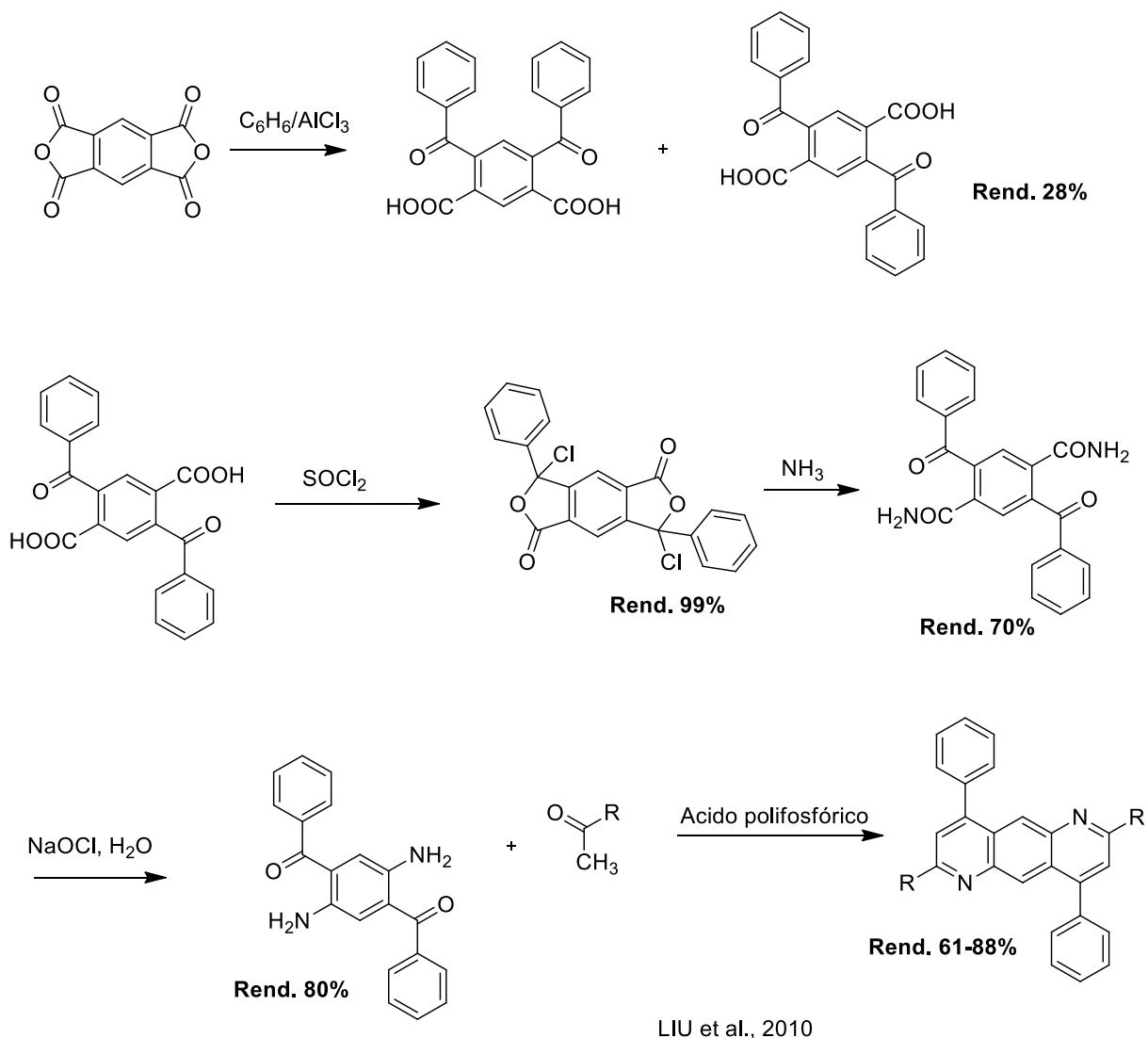
As difenilantrazolinas são termicamente robustas com altas temperaturas de decomposição ($>380^{\circ}\text{C}$) e altos pontos de fusão que superam 300°C , (LIU et al., 2009) importantes característica para muitas aplicações. Difenilantrazolinas também demonstraram ter propriedades para atuar como semicondutores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

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



(PERICHERLA, KUMAR, JHA, 2013)

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



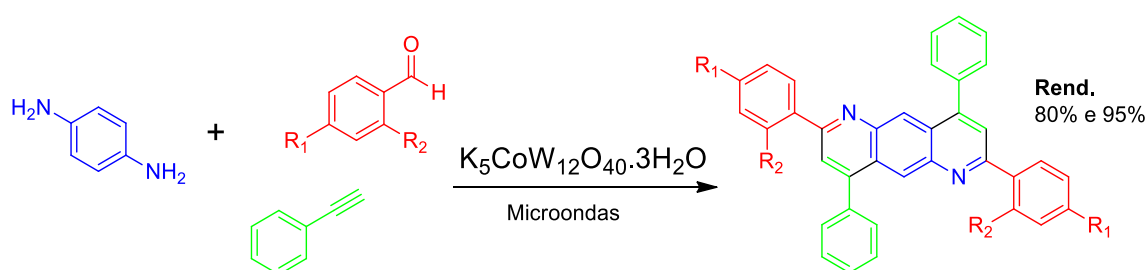
Assim, diferente destes métodos de várias etapas, as RMCs oferecem um mais fácil acesso para estes materiais, utilizando reagentes de partida simples e disponíveis comercialmente através de uma nova RMC (Esquema 9) (TONZOLA et al., 2003; AHMED et al., 2008; LIU et al., 2010; SHIRI et al., 2012)

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

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

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

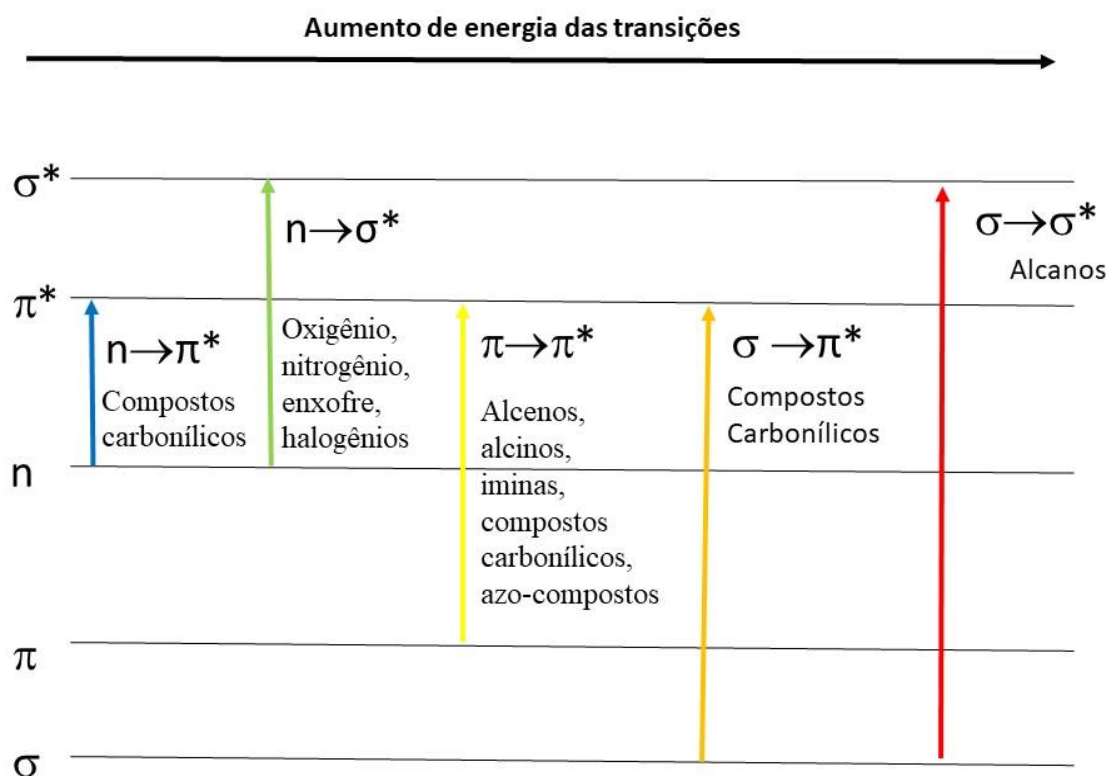
Esquema 9: Reação multicomponente (Povarov) de derivados do antrazolinas Simétricos.



1.5 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO

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

Figura 7: Transições eletrônicas possíveis em compostos orgânicos



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

Equação 1: Lei de Lambert-Beer

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

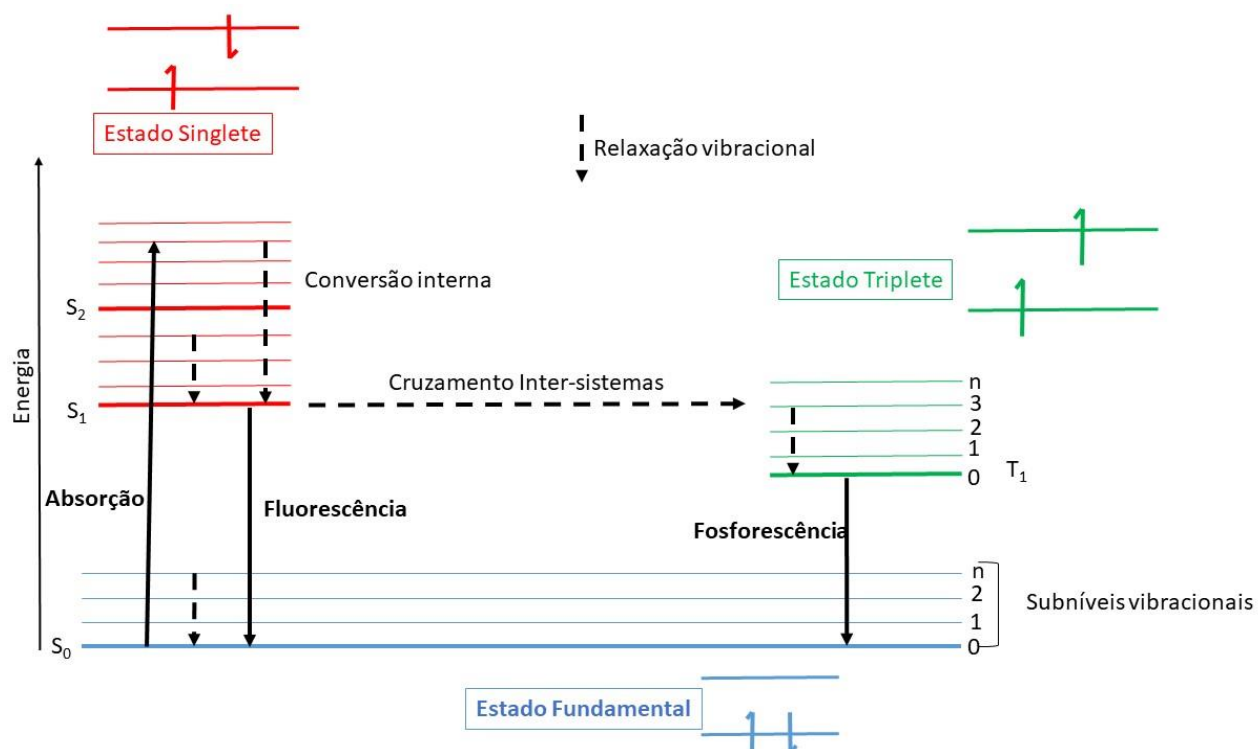
Através dos valores de absortividade molar pode-se conhecer o tipo de transição que ocorre em determinadas moléculas, por exemplo as Transições π - π^* apresentam absortividade molar na faixa entre 10^3 - $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, enquanto que as Transições n - π^* que são proibidas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

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

1.5.1 Estado eletrônico de singlete e triplete e Diagrama de Jablonski

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

Figura 8: Diagrama de Jablonski.



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

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

O diagrama de Jablonski mostra (LAKOWICZ, 2006):

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

1.5.2 Deslocamento de Stokes

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

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

Equação 2: Cálculo de deslocamento de Stokes

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.5.4 Efeitos dos solventes no espectro de absorção

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

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

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

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

1.5.5 Efeito do solvente no espectro de emissão

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

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

1.5.6 Rendimento quântico de fluorescência

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

Equação 3: Cálculo de rendimento quântico através de um padrão

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

Na equação, Φ_f é o rendimento quântico da amostra, Φ_{ref} é o rendimento quântico do padrão, F e F_{ref} são as integrais das curvas de emissão de fluorescência da amostra e do

padrão, respectivamente. A_{ref} e A são as absorvâncias do padrão e da amostra, n e n_{ref} são os índices de refração do solvente da amostra e do solvente utilizado com o padrão, respectivamente. Os índices de refração se cancelam quando utilizados os mesmos solventes na amostra e no padrão (EATON, 1988; CROSBY, DEMAS, 1971).

1.6 DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS

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

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

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

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

1.7 FONTES ALTERNATIVAS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

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

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

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

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

1.7.1 Células solares

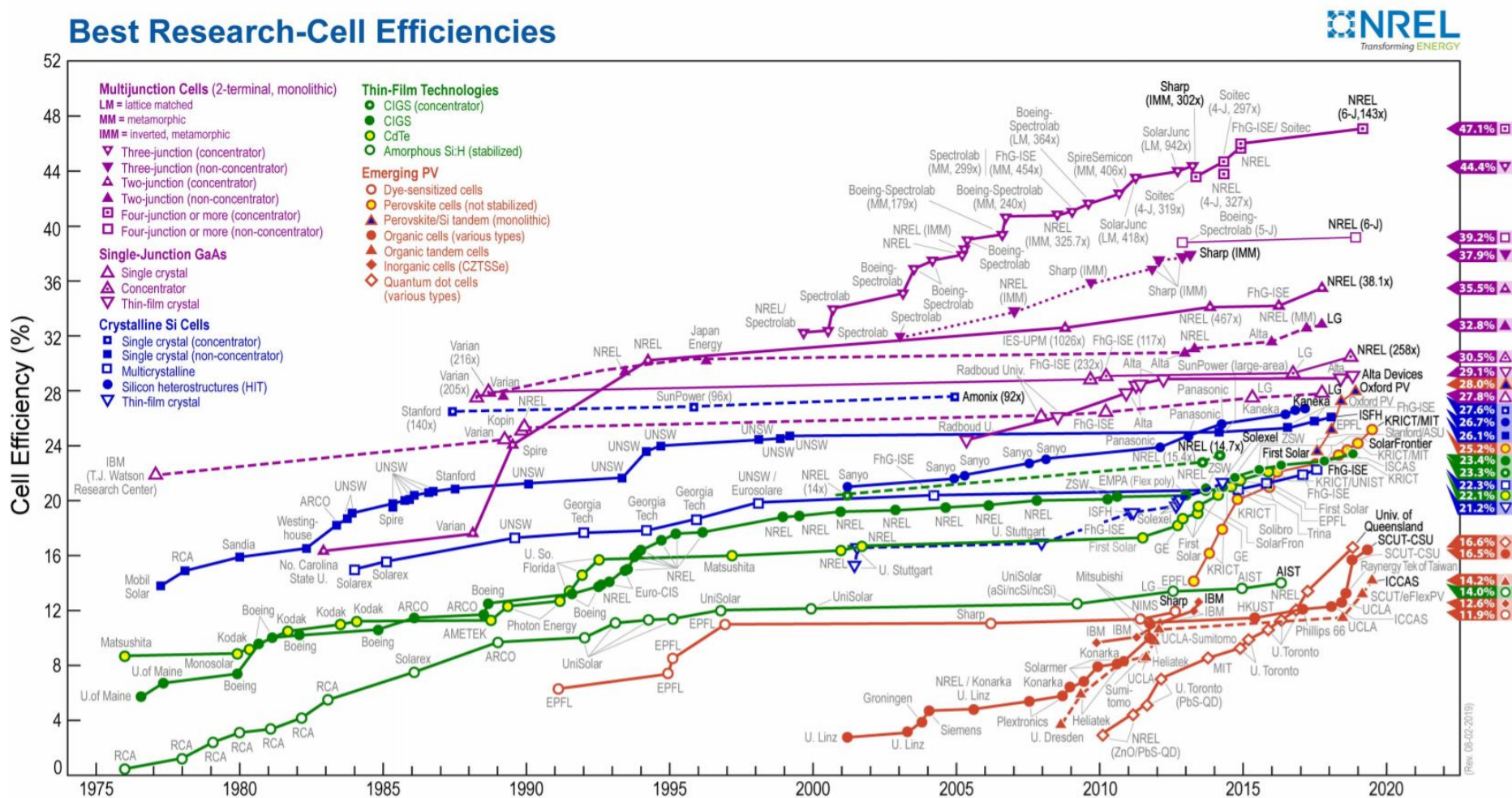
Como mencionado anteriormente, nos dias atuais é grande a preocupação em relação ao consumo energético mundial, podemos observar que as fontes de energias renováveis aparecem como a alternativa mais viável para suprir a futura necessidade energética. Assim, a

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

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

Introdução

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



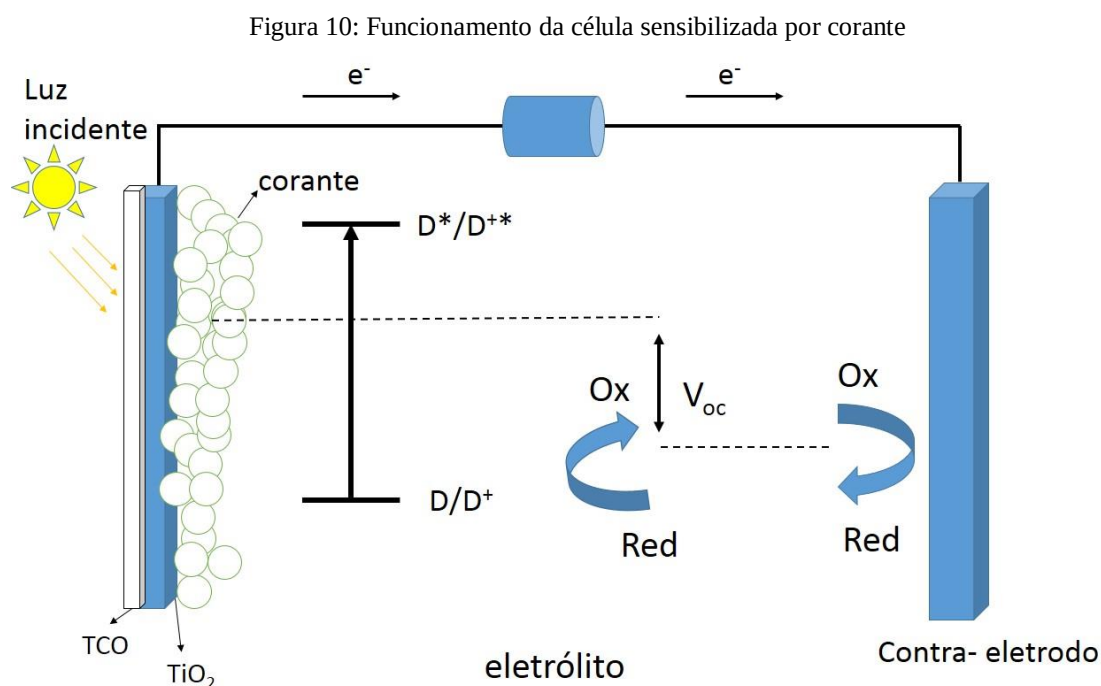
Fonte: <https://www.nrel.gov/pv/> (Setembro 2019)

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

Como visto na Figura 9, apesar de nos últimos anos terem surgido alternativas mais viáveis economicamente, no termo de custo de produção e eficiência, as DSSCs ainda continuam tendo um olhar especial dos grupos de pesquisa espalhados pelo mundo. Nos últimos anos foram feitos diversos estudos de componentes individuais para o aumento da eficiência das células solares, principalmente as DSSCs. As DSSCs são constituídas por um fotoeletrodo de TiO_2 nanoporoso, contra-eletrodo, eletrólito e corante, dentre estes componentes, dois apresentam um desafio para os pesquisadores, o primeiro é a substituição do eletrólito líquido de iodo por um menos volátil, menos corrosivo e com menor potencial de oxidação. O segundo desafio é aumentar a faixa de absorção dos corantes para uma região onde os fótons de menor energia possam ser absorvidos, aumentando assim a corrente gerada pelas células. O desenvolvimento de semicondutores do tipo-p e novos materiais orgânicos transportadores de buracos vem sendo alvo de pesquisa de diversos grupos e a síntese orgânica se apresenta como uma importante ferramenta para o desenvolvimento de novos corantes, e o aperfeiçoamento daqueles que já apresentam bons resultados (HASHMI et al., 2011).

1.7.2 As DSSCs e seu Funcionamento

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



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

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

- Uma monocamada de corante sensibilizador ligada covalentemente à superfície da camada de TiO₂ para coletar luz e gerar elétrons foto-excitados;
- Um par redox contendo eletrólito (tipicamente, I⁻ / I₃⁻) num solvente orgânico para coletar elétrons no contra-eletrodo e efetuar a regeneração do corante;
- Um contra-eletrodo feito de um substrato de vidro condutor revestido com platina.

Quando a luz atinge a célula solar, os corantes sensibilizadores na superfície do filme TiO₂ absorvem a radiação e ficam excitados, os elétrons vão do HOMO ao LUMO e por sua vez são injetados na banda de condução do semiconductor TiO₂. Dentro do filme TiO₂, os elétrons injetados difundem todo o caminho através do filme mesoporoso para o ânodo e são utilizados para fazer trabalhos úteis na carga externa. Finalmente, para completar o ciclo, esses elétrons são coletados pelo eletrólito no contra-eletrodo, que por sua vez são absorvidos e reagem com o par redox para regenerar o corante sensibilizador (oxidado). O desempenho geral do DSSC pode ser avaliado com base na eficiência de conversão de energia solar em elétrica (η) que envolve vários parâmetros medidos experimentalmente.

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

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

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

1.7.3 Corantes organometálicos e orgânicos.

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

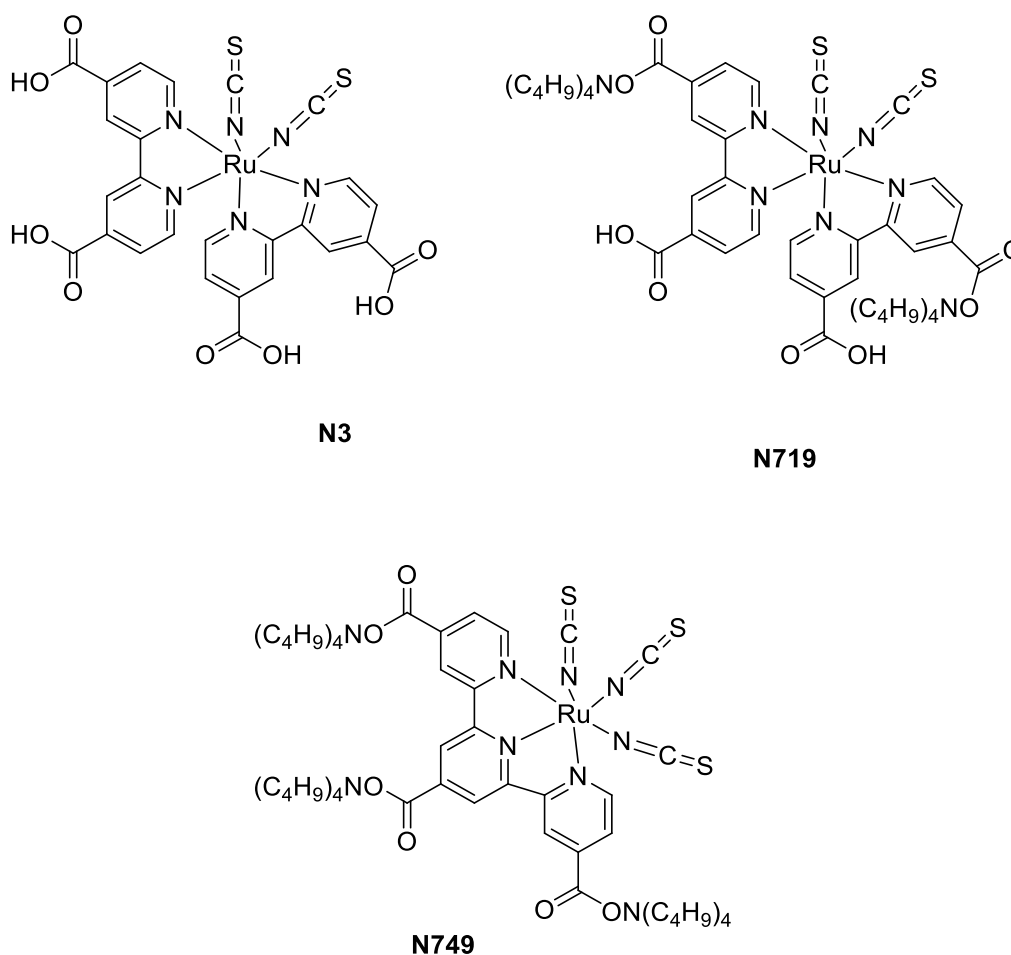
Em seu mecanismo de absorção estes compostos absorvem na faixa do visível em um processo onde o íon metálico central atua como sendo um doador eletrônico para que quando as moléculas ligantes estiverem no estado fundamental a densidade eletrônica fique localizada

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

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

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

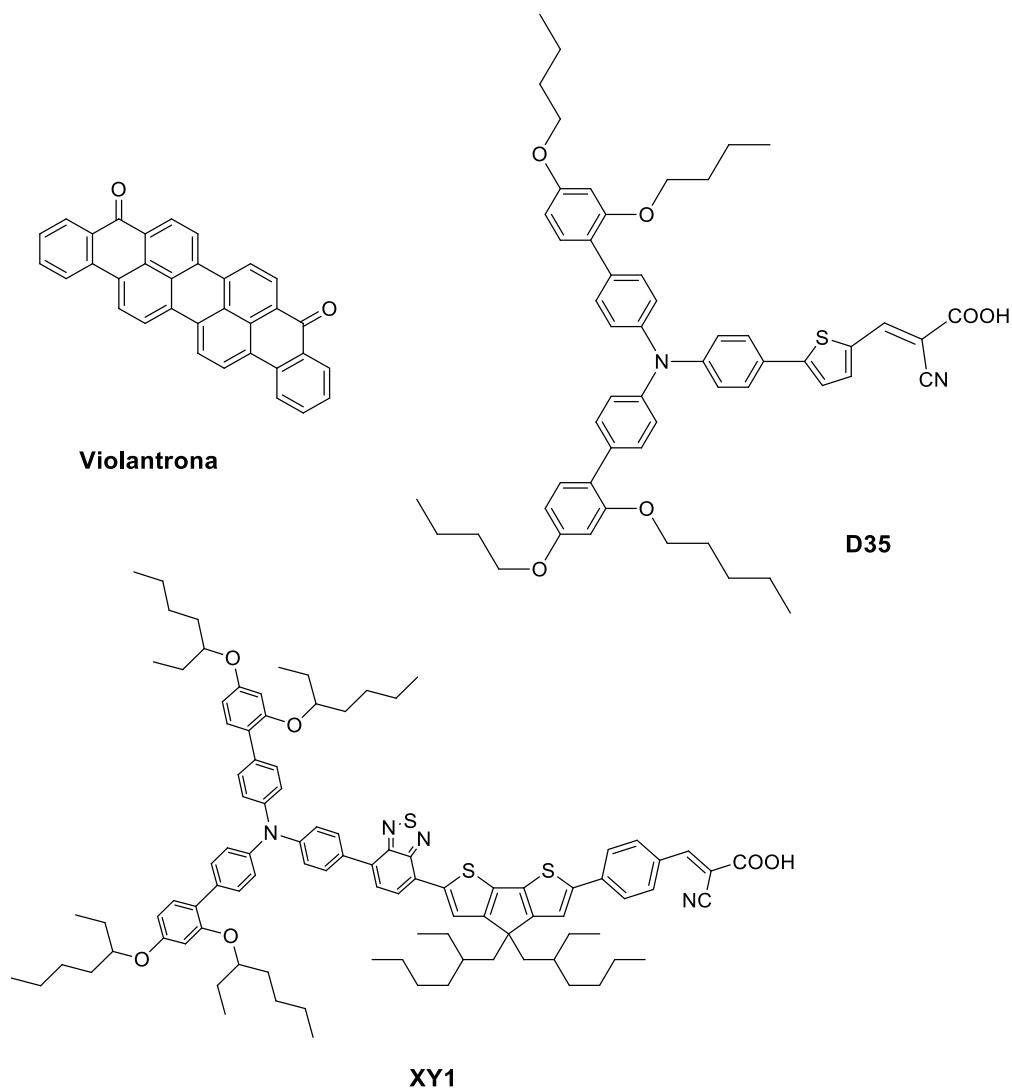
Figura 11: Exemplos de composto organometálico



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

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

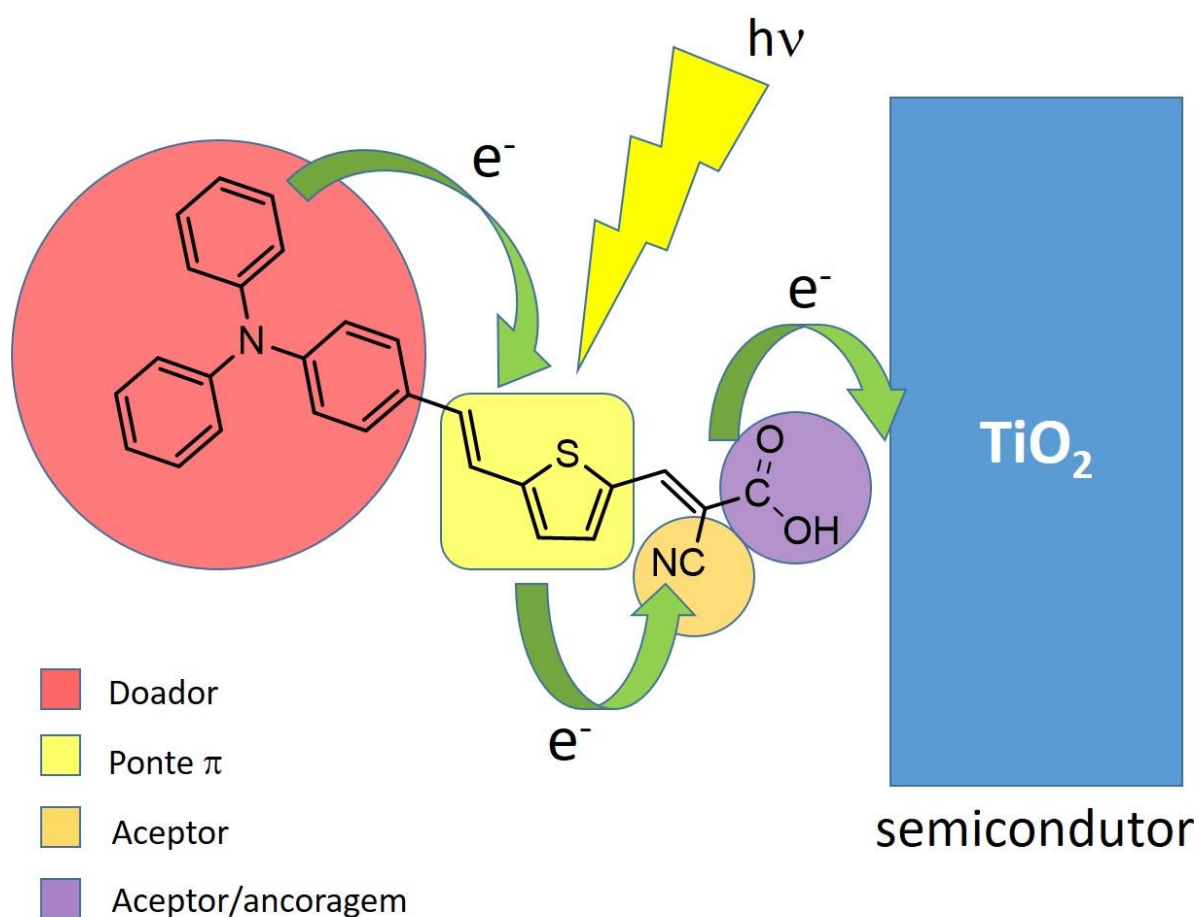
Figura 12: Exemplos de corantes orgânicos



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

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

Figura 13: Esquema estrutural de um corante ideal

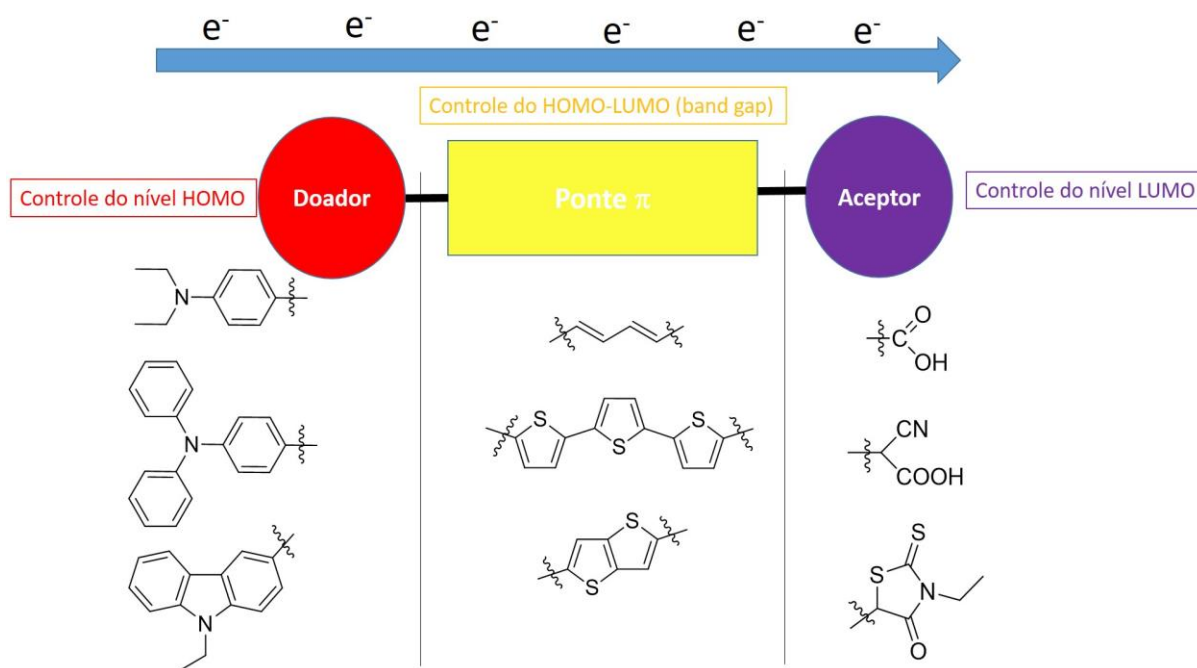


A principal responsável pela absorção do corante é a ponte π conjugada que separa de modo físico o grupo doador do aceptor, o que possibilita uma melhor injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 . Isso porque no estado fundamental a maior densidade eletrônica está localizada no nível HOMO do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

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

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

Figura 14: Exemplos grupos inseridos nos corantes orgânicos.



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

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

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

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

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

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

2.OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi a síntese de uma variedade de derivados quinolínicos e antrazolínicos, utilizando o pentacloreto de nióbio (NbCl_5) como catalisador da RMC entre derivados de tiofenocarboxaldeído ou benzaldeídos, *p*-nitroanilina e fenilacetileno, para construir assim uma estrutura central a ser modificada através de outros tipos de reações para funcionalização. Nossos estudos também visaram o desenvolvimento de novas rotas sintéticas para melhorar o rendimento reacional e facilitar a purificação dos derivados quinolínicos, com ênfase na síntese de derivados quinolínicos com estrutura D- π -A.

Visamos também sintetizar uma ampla gama de derivados quinolínicos através de RMCs e aplicá-los em diferentes áreas (ex. Fotoiniciadores de polimerização, inibidores de corrosão, quimiossensores e sondas fluorescentes).

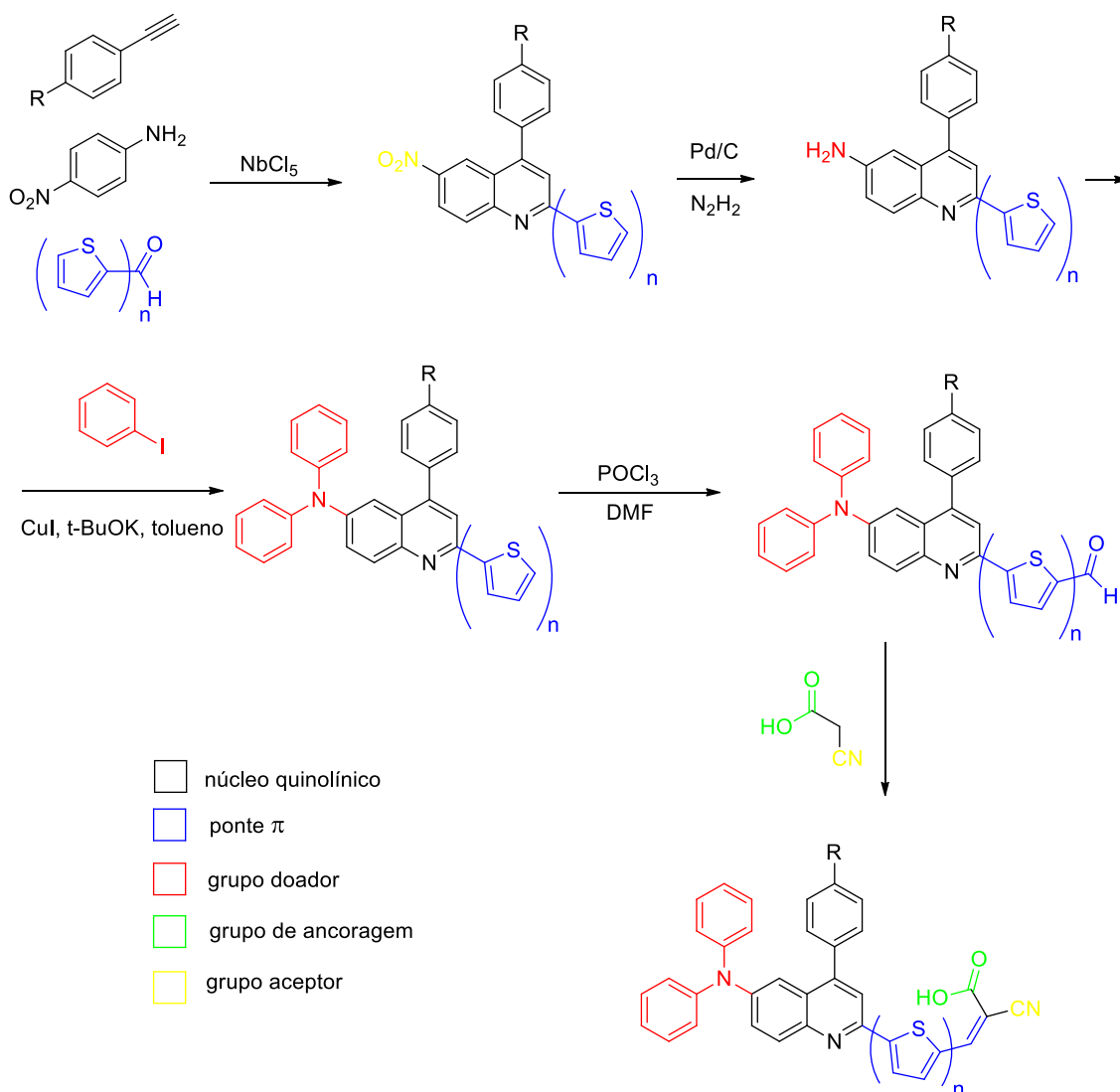
O estudo fotofísico dos produtos obtidos, utilizando técnicas de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência, entre outras técnicas também foram objetos deste estudos, para que pudéssemos avaliar a atividade destes compostos e aplicá-los nos diversos dispositivos eletrônicos orgânicos e principalmente chegar a moléculas capazes de serem utilizadas como corantes sensibilizadores em dispositivos fotoeletroquímicos de Gratzel.

3. ATIVIDADES REALIZADAS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3 ATIVIDADES REALIZADAS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

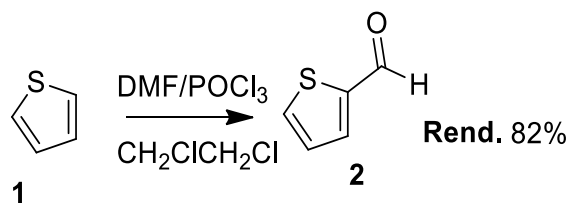
3.1 REAÇÕES DE PREPARAÇÃO DE REAGENTES CONTENDO TIOFENO

Para a obtenção dos derivados quinolínicos com estrutura tipo doador- π -aceptor, foi proposto utilizar inicialmente diferentes derivados de 2-politiofenocarboxaldeído (Esquema 10), pois os materiais baseados em tiofeno são promissores devido à sua semicondutividade, propriedades ópticas não-lineares e do transporte de elétrons, além da sua conhecida elevada polarizabilidade (IRFAN, AL-SEHEMI, AL-ASSIRI, 2014), mesmo a introdução de apenas uma unidade tiofeno também apresenta vantagens; facilita o modo de aumento da cadeia π conjugada de um modo mais simples que a inserção de cadeias carbônicas e melhora a estabilidade da molécula. Além disso, as porções de tiofeno contribuem para o alargamento do espectro de absorção do corante quando ancorado à superfície de TiO_2 , que leva a uma alta fotocorrente (TONZOLA et al., 2004). Com isso a transferência de carga intra-molecular (ICT) e desempenho de materiais pode ser melhorada. Assim foi dado início a síntese de politiofenos e os compostos sintetizados para as RMCs que foram conduzidas (YU et al., 2012).

Esquema 10: Proposta de síntese dos derivados quinolínicos com estrutura D- π -A

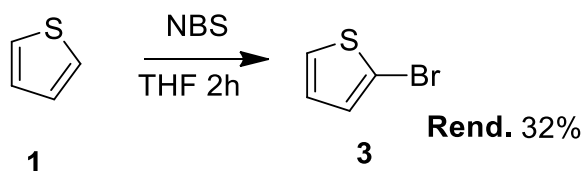
Para dar início a nossa proposta de síntese dos derivados quinolínicos com estrutura D- π -A, foi necessário realizar a síntese dos diferentes derivados de 2-politiofenocarboxaldeído. O 2-tiofenocarboxaldeído foi sintetizado através da reação de Vilsmeier-Haack onde se pode obter o produto como um líquido incolor com rendimento de 86% (Esquema 11) (YU et al., 2012).

Esquema 11: Reação de Vilsmeier-Haack do tiofeno



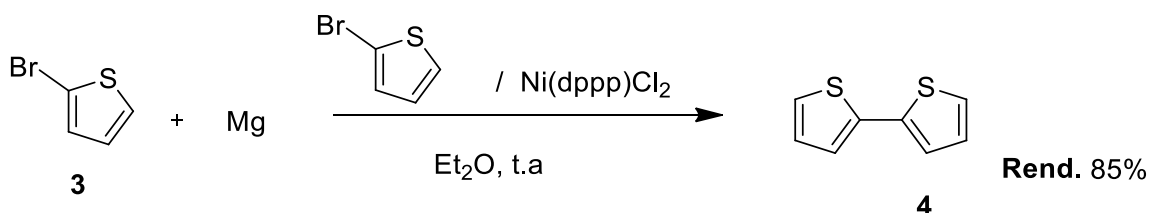
Para a síntese dos derivados de 2-polítiofenocarboxaldeído, realizou-se inicialmente a monobromação do tiofeno na presença de NBS em THF, obtendo-se o composto em rendimento de 32%. (Esquema 12) (YU et al., 2012).

Esquema 12: Bromação do tiofeno na posição 2



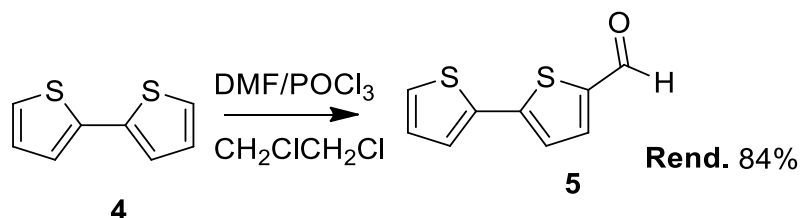
Visando aumentar a cadeia de tiofeno para os compostos atuarem como reagentes nas RMCs de obtenção dos derivados quinolínicos, foi realizada uma reação acoplamento C-C entre duas unidades do bromotiofeno na presença de magnésio metálico (geração de reagente de Grignard) e Ni(dppp)Cl_2 . O bitiofeno foi sintetizado com sucesso, obtendo rendimento de 85% (Esquema 13) (YU et al., 2012).

Esquema 13: Reação de Kumada para síntese do 2,2-bitiofeno



Dando sequência ao procedimento sintético, foi realizada a reação de Vilsmeier-Haack para formar o 2,2-bitiofeno preparado. A síntese do composto obteve um rendimento de 84% (Esquema 14) (YU et al., 2012).

Esquema 14: Reação de Vilsmeier-Haack sobre o 2,2-bitiofeno



Com este último reagente preparado, podemos então iniciar as reações com o 2,2-bitiofeno-5-carboxaldeído.

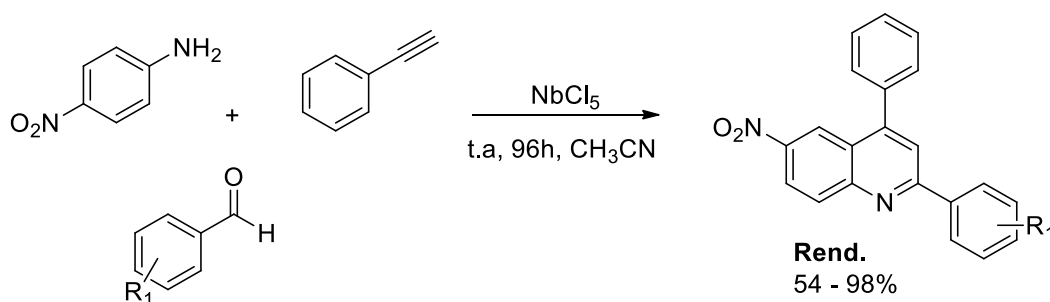
As caracterizações estruturais destes compostos foram feitas por RMN ¹H e ¹³C e estão no apêndice deste documento.

3.2 APLICAÇÃO DO NbCl₅ EM RMC PARA A SÍNTESE DE DERIVADOS TIOFENO-QUINOLINA.

Como já mencionado, dentre os objetivos de nosso grupo de pesquisa está a utilização do pentacloreto de Níbio (NbCl₅), como ácido de Lewis, em RMCs, que é uma ferramenta de grande interesse na síntese de compostos heterocíclicos (PERICHERLA, KHUNGAR, KUMAR, 2012; KUMAR, RAO, 2011; VAUGHAN, JHA, 2009; HUANG, STANLEY-CAMERON, JHA, 2009; JHA, BEAL, 2004; JHA et al., 2007), pois apresentam maior eficiência e diversas vantagens em comparação com a síntese linear feita passo a passo, como

por exemplo, a economia de átomos que leva a redução de resíduos (TROST, 1991; FOSTER, WILLIS, 2013). Deste modo, há alguns anos foi relatada a síntese de 2,4-difenilquinolinas promovida pelo NbCl_5 e recentemente foi possível demonstrar que o NbCl_5 promove com sucesso a reação entre derivados benzaldeído, fenilacetileno e a *p*-nitroanilina, levando a síntese de derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina em bons rendimentos e em bons tempos reacionais (Esquema 15) (ANDRADE, DOS SANTOS, SILVA-FILHO, 2015; DOS SANTOS et al., 2017)

Esquema 15: RMC para a síntese de Derivados de 2,4-difenilquinolinas na presença de NbCl_5 .



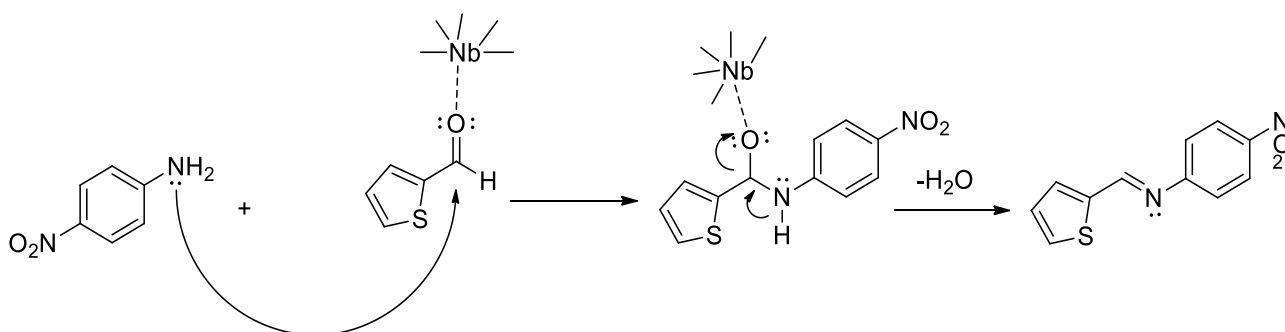
Nesses estudos as reações foram realizadas em atmosfera de ar, temperatura ambiente ou sob refluxo, com agitação constante e utilizando acetonitrila (CH_3CN) anidra como solvente. Utilizou-se o NbCl_5 como catalisador, na proporção de 50% em mol para cada derivado de anilina utilizado. Nos resultados obtidos foi verificado que quando se utilizou a *p*-nitroanilina, benzaldeído e fenilacetileno, as reações mesmo A temperatura ambiente apresentaram um alto rendimento (93%).

Com base nestes resultados, e buscando aplicar a metodologia desenvolvida durante estes estudos, foi proposto inicialmente desenvolver a síntese de derivados quinolínicos que apresentassem a configuração doador- π -aceptor em sua estrutura, resultando em corantes que atuem em DSSCs com alta eficiência de conversão energética. Na continuidade destes estudos

foi mantido constante o derivado de anilina utilizado, *p*-nitroanilina, e utilizou-se derivados de tiofenocarboxaldeídos com 1 ou 2 unidades de tiofeno, na presença de NbCl₅.

Mecanicamente, a RMC para a síntese de derivados de quinolínicos ocorre inicialmente pela formação de uma base de Schiff *in situ* entre o derivado de aldeído utilizado e o derivado de anilina na presença do NbCl₅ (Esquema 16). A sua formação e consumo pode ser verificada através do acompanhamento por cromatografia em camada delgada. Esta imina contendo tiofeno quando isolada também tem sido estudada em complexos como agentes quimioterapêuticos, tem atuação como antioxidantes, antifúngico, antibacterial, antileishmanial, entre outros (HARINATH et al., 2013; MOHAMED, OMAR, HINDY, 2015).

Esquema 16: Formação da base de Schiff entre *p*-nitroanilina e 2-tiofenocarboxaldeído

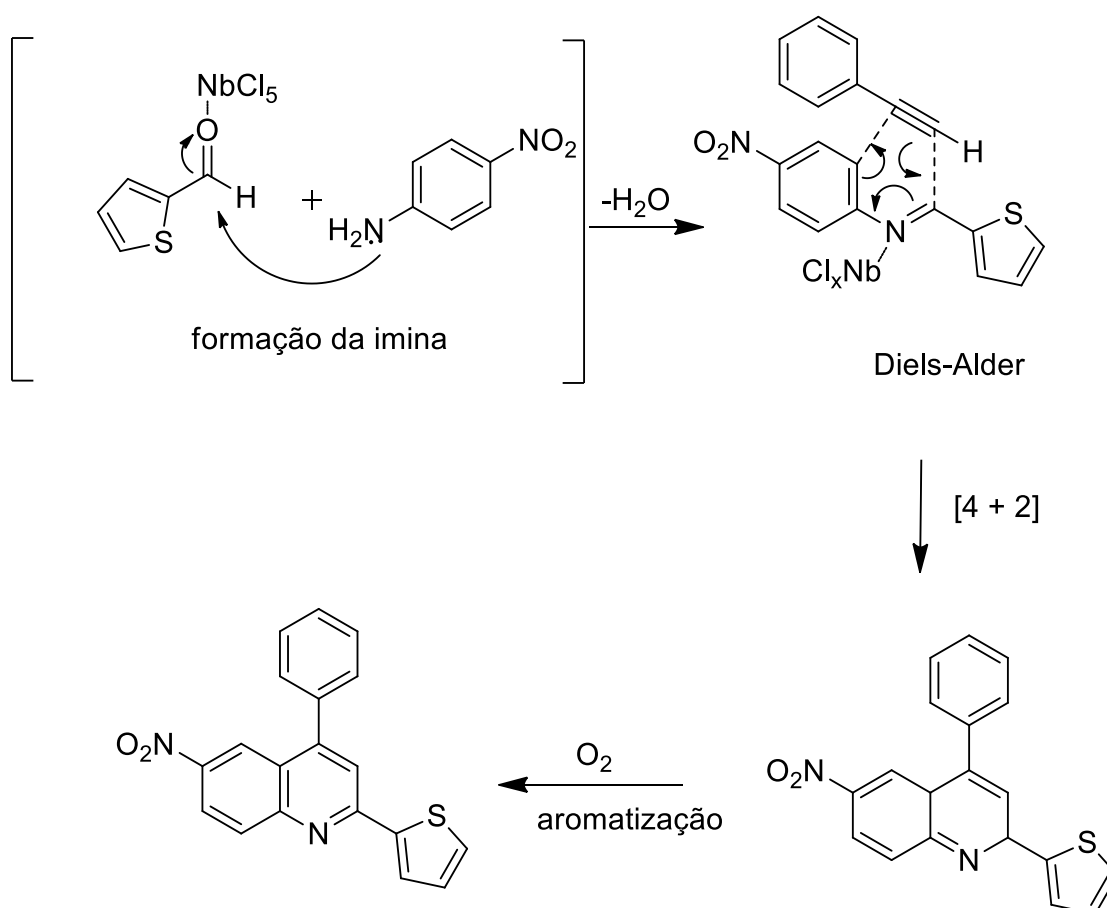


Baseados no mecanismo recentemente proposto por Bartolomeu e colaboradores, esquematizamos esta RMC de síntese dos derivados tiofeno-quinolínicos. No estudo eles utilizaram fenilacetileno deuterado para mostrar que a ruptura do carbono ligado ao deutério não ocorre durante a formação do produto (BARTOLOMEU et al., 2018). Assim, esta imina (dieno) formada no Esquema 16 sofre uma reação de aza-Diels-Alder com o fenilacetileno (dienófilo), que também está coordenado a uma molécula de NbCl₅ através da ligação tripla, o NbCl₅ atua como um ácido de Lewis duro, assim a energia do LUMO desse dienófilo é

Atividades realizadas e discussão dos resultados

diminuída resultando em uma maior interação entre HOMO (dieno) - LUMO (dienófilo), ocorrendo assim esta cicloadição [4 + 2], gerando intermediário, que sofrem a perda de H^+ e na presença de um agente oxidante, neste caso o próprio oxigênio do ar atmosférico, promove a formação da 6-nitro-4-fenil-2-tiofenoquinolina. O mecanismo de reação pode ser visto no Esquema 17.

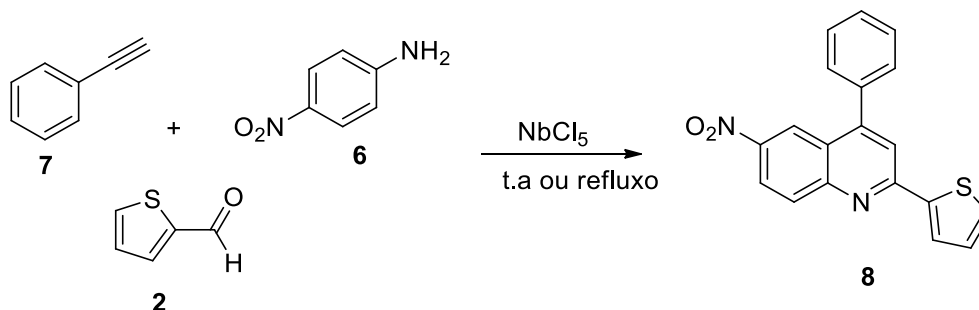
Esquema 17: Mecanismo para RMC de formação dos derivados de 6-nitro-4-fenil-2-tiofenoquinolina catalisado pelo $NbCl_5$



Ao dar início ao desenvolvimento do trabalho, utilizamos o $NbCl_5$ como ácido de Lewis para promover a RMC entre a *p*-nitroanilina (**6**) (1,0 mmol), o 2-tiofenocarboxaldeído

(2) (1,0 mmol) e o fenilacetileno (7) (1,0 mmol), para obter o derivado quinolínico (8) (Esquema 17).

Esquema 18: Reação Multicomponente catalisada por NbCl_5 .



Inicialmente as RMCs foram realizadas na presença de NbCl_5 (50% em mol), sob atmosfera de ar, à temperatura ambiente e utilizando CH_3CN anidra como solvente, seguindo as condições das reações otimizadas em trabalhos anteriores do grupo. O tempo reacional foi fixado em 96 horas, o acompanhamento das reações foi feito utilizando cromatografia em camada delgada (CCD), revelados em luz UV-Vis 365nm. Nestas condições, foi observando que nesse período de tempo de 96 horas se obteve os melhores rendimentos e após esse tempo reacional não tínhamos grandes mudanças. O rendimento reacional nestas condições foi de 12% após recristalização para purificação do derivado quinolínico. Assim, comparado aos resultados anteriores com outros reagentes, foi decidido realizar uma tentativa de otimizar a reação para estes reagentes contendo tiofeno na estrutura, alterando alguns parâmetros como o tempo reacional, condições de temperatura, solvente, além de testar outros catalisadores em comparação ao NbCl_5 , e do uso de agentes oxidantes adicionais. Essa otimização inicial foi extremamente necessária, pois a partir desta primeira etapa reacional, decorrerão todas as modificações estruturais propostas para se chegar à molécula final tipo D- π -A.

3.2.1 Otimização reacional: quantidade de catalisador

Com tempo fixado em 96 horas a temperatura ambiente, foi feito o teste em relação à quantidade de NbCl_5 utilizada, o resultado pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2: Otimização da quantidade de NbCl_5 nas RMC.

Quantidade (Equivalente a 1mmol)	Rendimento Isolado
0	0
0,25	Traços
0,50	12%
0,75	NC
1,00	NC

NC – não calculado, grande número de subprodutos.

Com o aumento da quantidade de nióbio foram detectados problemas no processo de extração do produto formado da mistura reacional, pois foi verificada a formação de uma massa escura na reação, provavelmente produto de polimerização do derivado tiofênico complexados pelo nióbio, assim além da recristalização algumas vezes ainda seria necessária a separação por coluna cromatográfica por causa da formação de vários outros subprodutos. Quando utilizado 0,50 equivalente em mol, o produto puro pode ser obtido apenas por recristalização com metanol, eliminando o intermediário com maior facilidade, no entanto, esperando obter um aumento linear nos rendimentos, a adição de maior quantidade de catalisador resultou em uma mistura de difícil separação devido a formação de vários subprodutos. É importante saber também que no caso deste estudo, o uso de coluna

Atividades realizadas e discussão dos resultados

cromatográfica não alterou significativamente os rendimentos em relação ao processo de recristalização.

Também foi realizado um ensaio onde dividiram-se os três reagentes em frascos separados, colocando em cada um 1/3 de NbCl_5 que seria colocado na RMC para que assim os reagentes pudessem previamente ser ativados pelo NbCl_5 por um período de tempo de 30 minutos, depois de decorrido este tempo os reagentes foram adicionados em um mesmo frasco reacional e deixado novamente a temperatura ambiente por 96 horas, mas os resultados foram semelhantes aos ensaios anteriores.

3.2.2 Otimização reacional: Tempo reacional em temperatura ambiente

Foi realizado o acompanhamento da reação em diferentes tempos reacionais: 12 horas, 24 horas, 48 horas, 96 horas e 120 horas, utilizando 0,5 equivalente de NbCl_5 e a temperatura ambiente os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Otimização do período de tempo da reação da primeira etapa

Tempo	Rendimento (%)
12 horas	0%
24 horas	0% produto (apenas intermediário)
48 horas	Pouquíssima formação do produto (traços)
96 horas	12%
120 horas	12%

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Prolongar o tempo reacional não ajudou a melhorar os rendimentos e mesmo após 120 horas de reação não observou-se maior formação do produto. Assim pode-se dizer que o melhor tempo reacional a temperatura ambiente é de 96 horas.

Ao observar que em todos os testes em temperatura ambiente não se verificou o consumo de todo material de partida, foram conduzidos experimentos para saber o efeito da temperatura, com reação em refluxo e com temperatura do banho a 70°C, atingindo por volta de 60°C na reação, com 0,5 equivalente de NbCl_5 . Os resultados estão na Tabela 4

Tabela 4: Efeito da temperatura em função do tempo reacional

Tempo reacional	Aquecimento 60° C		Refluxo	
	Rendimento Bruto (%)*	Rendimento isolado (%)	Rendimento Bruto (%)*	Rendimento isolado (%)
12 horas	Pouco sinal do produto (traços)	---	Traços do produto	---
24 horas	Pouco sinal do produto (traços)	---	87 %	69%
48 horas	Presença de muitos intermediários	---	87 %	69%
96 horas	56 %	17%	90%	71%

*Rendimento Bruto = Intermediarios reacionais (imina e outros) + produto

As reações a 60°C apresentaram formação de muitos intermediários o que levou a uma maior dificuldade na purificação do produto, mas quando feita a refluxo o único intermediário após a extração é a base de Schiff. O melhor resultado aconteceu com aquecimento a refluxo e após 24 horas de reação.

3.2.3 Otimização reacional: Efeito do solvente

Sabe-se que o solvente tem grande efeito sobre as reações, assim foram feitos ensaios reacionais em alguns solventes orgânicos para observar o melhor a ser utilizado. As reações foram conduzidas a temperatura ambiente, por um período de 96 horas e em refluxo por 24 horas com 0,5 equivalente de NbCl_5 (Tabela 5).

Tabela 5: Efeito do solvente na reação da primeira etapa

Solvente	Rendimento Isolado t.a. (%)	Rendimento Isolado refluxo (%)
Sem solvente	---	---
Acetonitrila	12	69
Etanol	0	0
Éter etílico	---	---
Diclorometano	0	0
1,2-dicloroetano	15	40
Nitrometano	10	11
1,2-diclorobenzeno	48	52
Nitrobenzeno	46	56
Glicerol	17	34

Os resultados mostram melhores rendimentos quando a reação é feita em 1,2-diclorobenzeno e nitrobenzeno, a temperatura ambiente, mas existe a dificuldade em remover estes solventes da reação por causa dos altos pontos de ebulição (181°C para o 1,2-diclorobenzeno e 211°C para o nitrobenzeno). Uma das maneiras utilizadas aqui neste trabalho para a remoção destes solventes de alto ponto de ebulição foi através de coluna

cromatográfica, mas este procedimento diminuiu consideravelmente os rendimentos da reação. Assim continuamos a usar acetonitrila como solvente, sob refluxo.

3.2.4 Otimização reacional: Utilização de outros catalisadores

Afim de comprovar o efeito do NbCl_5 como promotor na RMC, foram realizadas reações com outros catalisadores nas mesmas condições reacionais do NbCl_5 , como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6: Reação com outros ácidos de Lewis

Catalisador (0,5 equivalente)	Solvente	Rend. Isolado (%) refluxo	Rend. Isolado (%) t.a.
NbCl_5	CH_3CN	69	12
AlCl_3	CH_3CN	3	---
FeCl_3	CH_3CN	4	---
I_2	CH_3CN	13	6
I_2	Nitrometano	15	11
I_2	Glicerol	20	16

Esses resultados comprovam a força do NbCl_5 como ácido de Lewis. No mesmo solvente (acetonitrila) o NbCl_5 apresenta melhores resultados que o cloreto de alumínio, cloreto de ferro e que iodo. Realizamos também um ensaio utilizando iodo em nitrometano como descrito no trabalho de Li e colaboradores (LI et al., 2011), mas os resultados não foram melhores que quando utilizado o nióbio.

3.2.5 Otimização reacional: Uso de agente oxidante adicional na RMC dos derivados quinolínicos.

Vários grupos têm reportado a síntese de quinolinas 2,4-dissubstituídas com alcinos atuando como dienófilo, seguido por uma oxidação aeróbica ou usando um agente oxidante adicional (LEARDINI et al., 1992; KOUZNETSOV et al., 2007; TANAKA, YASUDA, BABA, 2005; KOBAYASHI, ISHITANI, NAGAYAMA, 1995).

Como visto no mecanismo reacional de formação das quinolinas via reação multicomponente, a última etapa reacional é a oxidação de um derivado di-hidroquinolínico para a obtenção do composto totalmente aromatizado. Várias metodologias têm sido empregadas para obtenção desta oxidação: Redução *in-situ* do excesso de imina sob catálise específica de transferência de hidrogênio, uso de excesso de agente oxidante em solvente clorados ou ainda uso de eliminação pirolítica ou catalisadas por ácido, seguido de oxidação (GUCHHAIT, JADEJA, MADAAN, 2009).

Aqui também foram realizados ensaios com agentes oxidantes adicionais, prevendo que o 5,6-diciano-2,3-dicloro-1,4-benzoquinona (DDQ) poderia ser um reagente eficaz para a ciclização oxidativa de bases de Schiff (CHANG, ZHAO, PAN, 2002), realizamos os ensaios em temperatura ambiente utilizando outros agentes que teriam o mesmo efeito, os resultados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Rendimentos utilizando agentes oxidantes adicionais

	Agente oxidante	Solvente	Rendimento isolado (%)
1	Sem agente	CH₃CN	12
2	1,4-Naftoquinona (NAFQ)	CH ₃ CN	48
3	Benzoquinona (BZQ)	CH ₃ CN	28

	Agente oxidante	Solvente	Rendimento isolado (%)
4	5,6-diciano-2,3-dicloro -1,4-benzoquinona (DDQ)	CH ₃ CN	29

Estes agentes foram utilizados na tentativa de aumentar a atividade, favorecendo o processo de formação da imina, seguido pela cicloadição [4 + 2] e desidrogenação resultando na formação de quinolína. Ficou comprovado que todos os agentes oxidantes utilizados aumentaram os rendimentos reacionais e podem ser utilizados para melhores resultados, mesmo à temperatura ambiente. Porém necessita-se separa-los do produto através de coluna cromatográfica, o que em alguns casos pode aumentar o tempo e custo de produção.

3.2.6 Comparação com outras sínteses da mesma molécula

Apenas um grupo reportou a síntese do composto **8** na literatura, assim nossos resultados podem ser comparados a este (Tabela 8). Guchhait e colaboradores em 2009 propuseram pela primeira vez a síntese do composto **8**, utilizando o ácido de Brönsted (HClO₄)-montmorilonita modificada, em atmosfera de ar à 70°C, resultando em um rendimento isolado de 48% (GUCHHAIT, JADEJA, MADAAN, 2009).

Atividades realizadas e discussão dos resultadosTabela 8: Comparação entre NbCl₅ com outros catalisadores

	Catalisador	Solvente	Temperatura (C°)	Tempo (min)	Rendimento bruto/Isolado (%)
1	NbCl₅	CH ₃ CN	t.a.	5760	36/12
3	NbCl₅	CH ₃ CN	Refluxo	1440	87/69
4	HClO₄- montmorilonita modificada (GUCHHAIT, JADEJA, MADAAN, 2009).	----	70°C	300	48

Aqui novamente vemos a eficiência do pentacloro de nióbio em promover a RMC do derivado quinolínico estudado.

3.2.7 Andamento reacional acompanhado por medidas de absorção UV-Vis

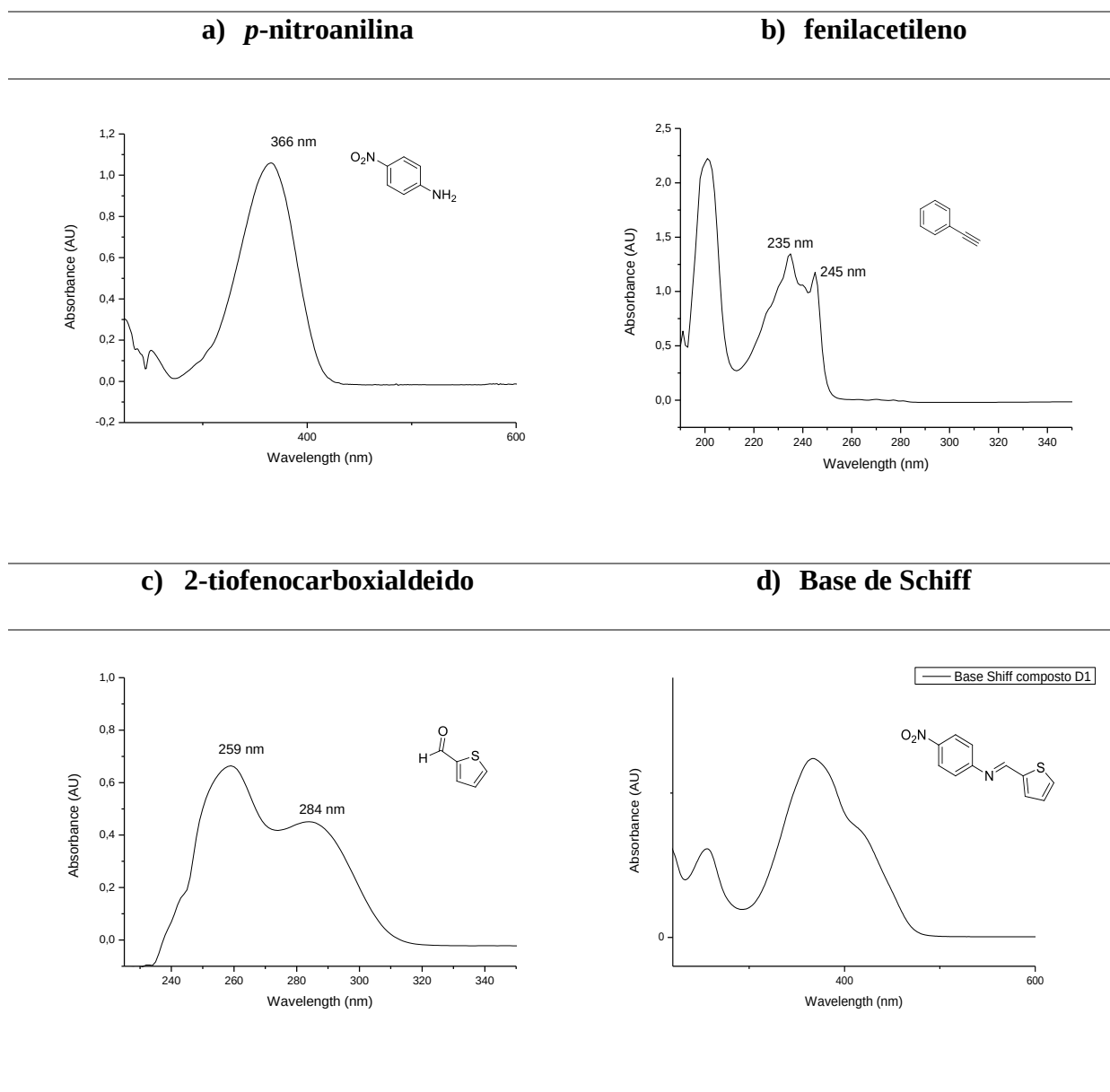
Com a otimização da reação, para contribuir com o entendimento e talvez melhora da reação estudada, foi realizado um estudo reacional onde se pode acompanhar o andamento da reação através de cromatografia de camada delgada (CCD) e utilizando medidas de absorção UV-Vis como ferramenta no monitoramento reacional, para confirmar as bandas formadas e as bandas extintas. Este estudo atrelado à otimização reacional, pode comprovar o melhor tempo e talvez ajudar no entendimento do mecanismo da reação.

Para conhecer as bandas atribuídas a cada reagente, foram feitas as medidas de absorção UV-Vis dos compostos isolados, onde observaram-se: uma banda intensa com sinal em 366 nm para a *p*-nitroanilina, para o fenilacetileno são atribuídas duas bandas em 235 e 245 nm. Para o 2-tiofenocarboxaldeído, observam-se bandas em 259 e 284 nm. Por fim, foi

Atividades realizadas e discussão dos resultados

feita a medida de absorção da base de Schiff isolada (intermediário reacional). As medidas foram feitas em acetonitrila, mesmo solvente utilizado nas condições reacionais (Figura 15).

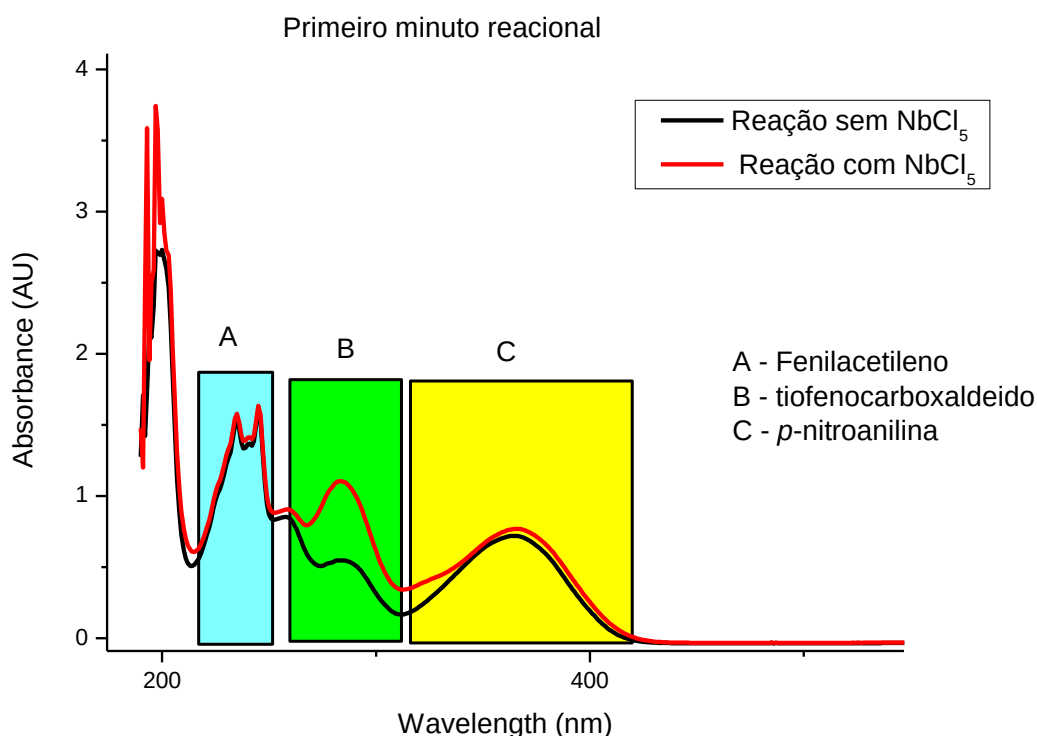
Figura 15: a-c) Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda dos reagentes utilizados nas RMC. d) Base de Schiff



Foram montados dois sistemas reacionais, um primeiro utilizando o NbCl_5 e outro sem este promotor reacional, nos dois casos utilizou-se aquecimento sob refluxo (com as condições otimizadas da reação). No primeiro minuto da reação foi coletada uma alíquota de

cada sistema com ajuda de uma micropipeta de volume variável regulada em 100 μ L e as análises de absorção foram realizadas, foi possível observar uma intensidade maior na banda atribuída ao 2-tiofenocarboxaldeído quando a reação foi conduzida com pentacloreto de nióbio, indicando talvez uma primeira complexação do Nb ao composto ou talvez apenas um efeito da concentração dos compostos no meio (Figura 16). O espectro da reação feita sem NbCl₅ permanece quase inalterado até o fim de 48h, onde não é observada através de cromatografia de camada delgada (CCD) a formação do produto desejado mesmo após 96h de reação sob aquecimento.

Figura 16: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do primeiro minuto reacional

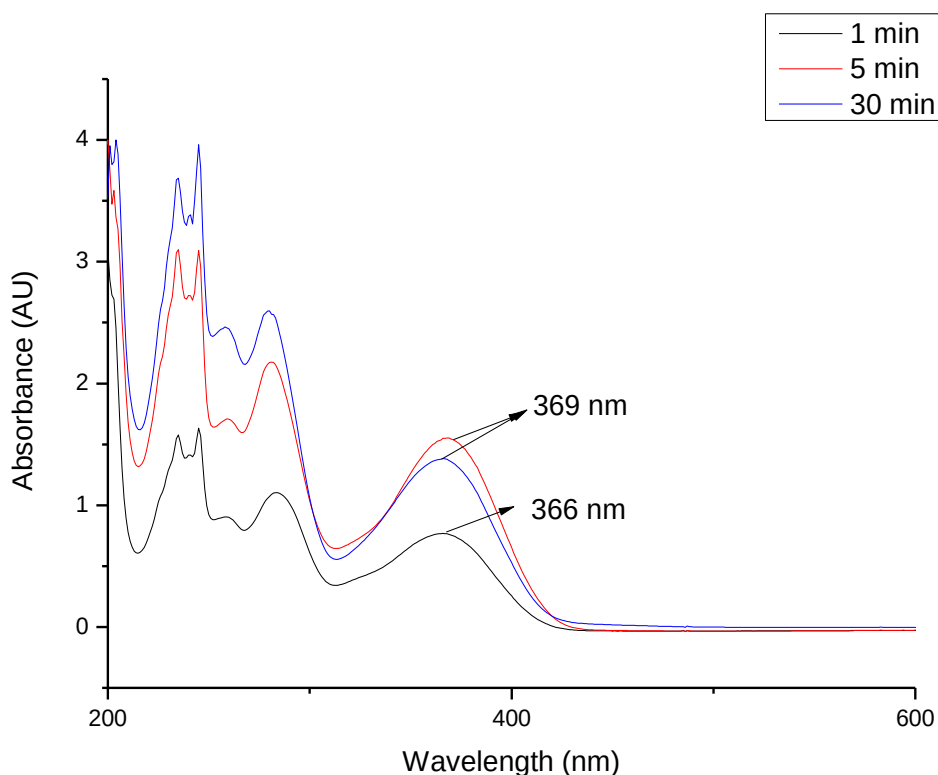


Dentro dos primeiros 30 minutos reacionais foram feitas medidas de absorção onde podemos observar que a base de Schiff começa ser formada já em 5 minutos de reação e

Atividades realizadas e discussão dos resultados

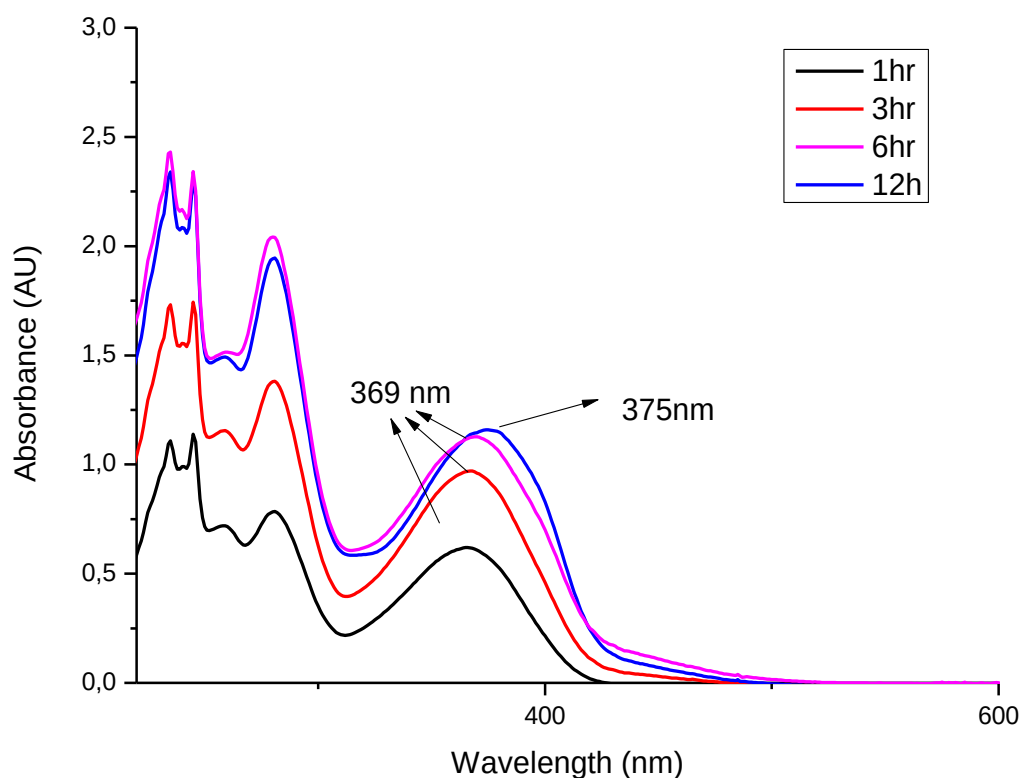
também já é consumida pela formação de outros intermediários como visto na intensidade da banda em 369 nm (Figura 17).

Figura 17: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda dos primeiros 30 minutos de reação.



Ao término de 12h, o comportamento da banda principal muda e ocorre um deslocamento para região de maior comprimento de onda, indicando maior presença de algum outro intermediário com menor energia que a base de Schiff (Figura 18).

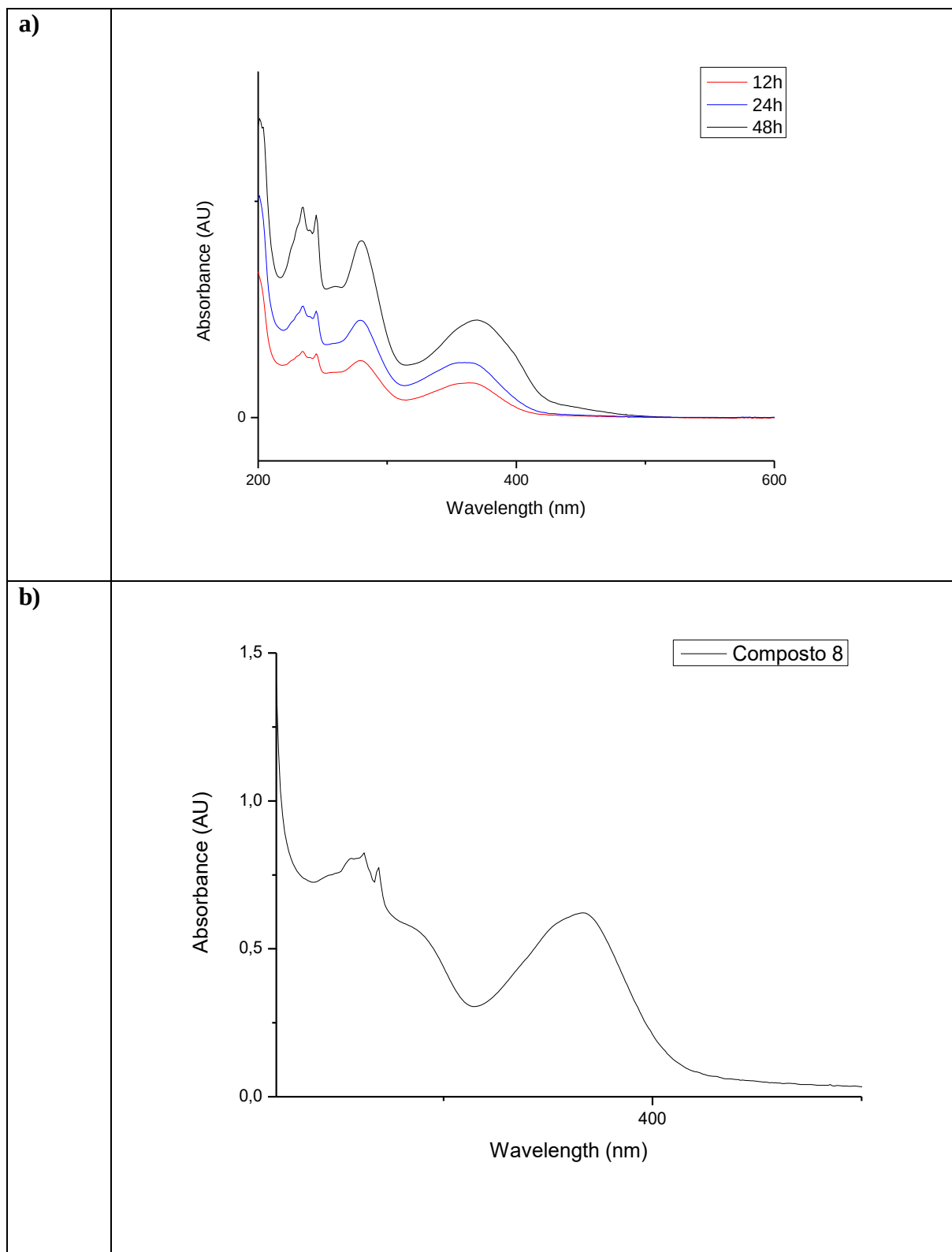
Figura 18: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda das primeiras 12 horas de reação.



A reação apesar de apresentar um bom rendimento, não consome todos os materiais de partida e ainda observam-se as bandas atribuídas aos reagentes mesmo após 48 horas, além disso, o fenilacetileno é colocado em excesso de 10%/mol, logo pode ser vista a banda atribuída a este composto do início ao fim da reação (Figura 19a), diferente do que se observa quando o composto é purificado e não observam-se mais as bandas referentes aos reagentes de partida (Figura 19b). Outro fator a ser observado é o aumento da intensidade das bandas com o passar do tempo reacional, isso ocorre por conta do aumento da concentração no meio reacional já que com o aquecimento se perde parte do solvente (acetonitrila). Talvez fosse esperada uma maior intensidade na banda atribuída à formação do produto, mas isso não ocorre devido à baixa solubilidade do composto formado em acetonitrila.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Figura 19: a) Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda das 48 horas de reação. b) derivado quinolínico 4 isolado

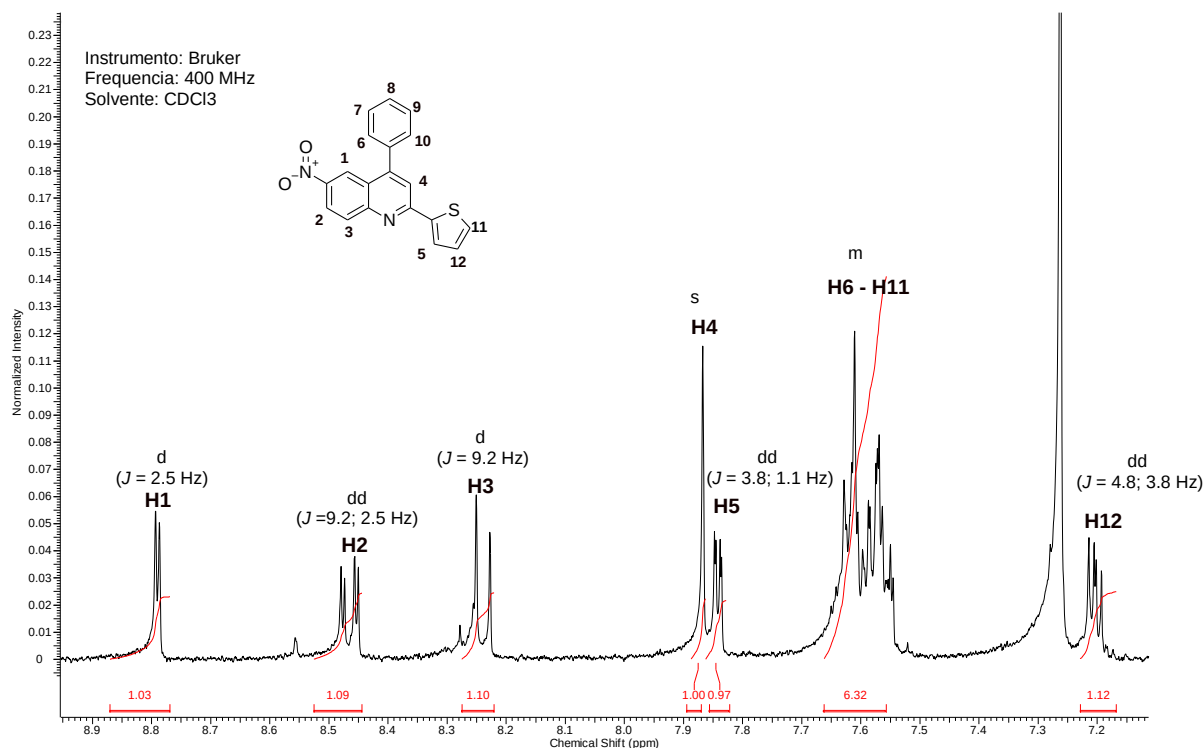


Atividades realizadas e discussão dos resultados

Todos os tempos reacionais foram acompanhados com Cromatografia de camada delgada (CCD) comprovando a formação do intermediário e o consumo dos reagentes. Ao fim dos ensaios realizados, pode ser observado que as melhores condições para as RMCs para síntese de tiofenoquinolinas são: utilização de ar atmosférico, acetonitrila anidra como solvente, aquecimento a refluxo e 0,5 equivalente em mol de NbCl_5 .

O primeiro passo para a continuidade e sucesso do trabalho é a confirmação da formação dos produtos oriundos da RMC, então inicialmente a síntese do composto **8**, foi comprovada por caracterização feita através de RMN- ^1H , como mostrado na Figura 20.

Figura 20: Espectro de RMN- ^1H da 6-nitro-4-fenil-2-tiofenoquinolina



Na Figura 20 podemos observar os sinais atribuídos a possíveis regiões da estrutura do derivado tiofeno-quinolinico. Observa-se sinal de um dubleto (d) atribuído ao hidrogênio na

posição indicada como H1 em 8.78 ppm, com valor de constante de acoplamento J de 2.5 Hz, integrando para 1 hidrogênio. Um duplo-dublete (dd) é visto em 8.47 ppm, com integral de valor 1, com constante de acoplamento de 2.5 e 9.2 Hz, indicando um acoplamento com o hidrogênio indicado como H1 e H3, respectivamente. Na sequência observa-se o dublete em 8.25 ppm, com valor de J de 9.2Hz, atribuído como H3 e integrando também para 1 hidrogênio. Um singleto é observado em 7.87 ppm e atribuído ao único hidrogênio que não apresenta possibilidade de acoplamento. Outro duplo-dublete é visto em 7.85 ppm e pode ser atribuído ao H5 que se acopla ao H12 ($J = 3.8$ Hz) e apresenta também uma segunda constante de acoplamento a longa distância ($J = 1.1$ Hz). Os hidrogênios oriundos do substituinte fenílico da posição 4 do anel quinolinico (H6-H10), apresentam-se num multiplete juntamente com H11 integrando para 6, com deslocamento de 7.57-7.66 ppm. Por fim é atribuído ao H12, o duplo-dublete que integra para 1 hidrogênio e apresenta um dos valores de J de 3.8 Hz que como já mencionado indica o acoplamento com H5.

Na continuidade do projeto, após ser obtido e purificado o produto **8**, confirmado por RMN H^1 foram realizados ensaios de solubilidade do mesmo em diversos solventes para que se pudesse melhorar também o processo de recristalização na purificação. O composto se mostrou pouco solúvel em hexano, etanol, metanol, acetonitrila e éter etílico. Ao realizar os ensaios para recristalização e purificação, continuamos a usar o metanol que teve os melhores resultados. Outro motivo de se realizar os testes de solubilidade é que para a sensibilização dos filmes de TiO_2 na preparação das DSSCs com os compostos preparados, onde é realizada a solubilização destes corantes em solventes orgânicos apropriados (MÜLLER-BUSCHBAUM, 2001; SESHAN, 2012). Assim, após ser encontrada a melhor condição para a adsorção do corante sobre a superfície de filme de óxido, sendo feita assim a montagem da DSSCs. Foi observada a excelente solubilidade deste composto em acetato de etila, THF, clorofórmio, diclorometano e DMF, além de boa solubilidade em DMSO e acetona.

3.2.8 Aplicação do Pentacloroeto de Nióbio em RMC para a síntese de derivados 2,2-bitiofeno-quinolina.

Dando continuidade ao trabalho e inspirados pelas excelentes propriedades reportadas na literatura dos derivados quinolínicos contendo substituinte 2,2-bitiofeno, um composto heterocíclico rico em elétrons, podendo assim formar um sistema A-D de elétrons para ICT (SLODEK et al., 2014), foi feita uma busca bibliográfica para discutir as vantagens de se trabalhar com os derivados quinolínicos com estas duas unidades tiofeno.

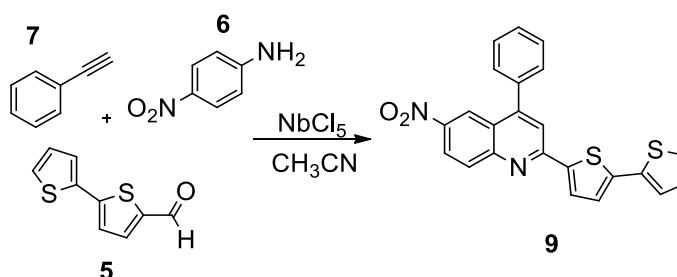
Poucos trabalhos contendo o núcleo quinolínico ligado a duas unidades tiofeno foram reportados na literatura (CHO, 2005; FLECKENSTEIN, PLENIO, 2008; FUERSTNER et al., 2002; ZHUO et al., 2013; ROTZOLL et al., 2010; TAN, SONG, 2011; MARTINEZ, RAMON, YUS, 2006; LIPSHUTZ, ABELA, 2008). Slodek e colaboradores exploraram bem as propriedades de alguns destes derivados (SLODEK et al., 2014).

Entre as melhores unidades atuantes como ponte π , as principais possuem o grupo tiofeno em sua estrutura, devido a suas excelentes propriedades como transportador de carga e outras já discutidas anteriormente (MISHRA, FISCHER, BAUERLE, 2009). Uma vez que a ponte π é o canal através do qual os elétrons se movem desde o doador até o aceptor, ele deve ter uma geometria semiplanar para uma eficiente transferência de elétrons. O problema é que essa geometria planar tende a induzir a agregação entre as cadeias dos corantes sobre a superfície de óxido semiconductor, resultando na diminuição de rendimento na injeção de elétrons. Em todos os corantes orgânicos a expansão da conjugação π tende a provocar a agregação π através da formação de interações intermoleculares π - π entre as moléculas do corante (π stacking; essas interações acabam dificultando a injeção de elétrons para o eletrodo

(KIM, CHUNG, KIM, 2013). Dessa maneira as unidades tiofeno também vem sanar este problema de agregação. Outra vantagem é que estudos mostram que os compostos com unidades tiofeno podem proporcionar estabilidade suficiente ao corante para atuação em mais de 600 horas como um sensibilizador (KIM, CHUNG, KIM, 2013).

A vista disso foi conduzida a RMC entre *p*-nitroanilina (**6**), 2,2-bitiofeno-5-carboxaldeído (**5**) e fenilacetileno (**7**), utilizando acetonitrila como solvente, em atmosfera de ar (Esquema 18). Antes de seguir o procedimento otimizado para a síntese dos derivados tiofeno-quinolínicos, conduziu-se primeiramente uma reação em temperatura ambiente, onde após 96 horas não houve formação do produto, apenas formou-se a base de Schiff, sem o total consumo dos reagentes. Assim, como na síntese contendo apenas uma unidade de tiofeno, o uso de aquecimento foi necessário, conduzindo então a reação em refluxo por um período de 24 horas. Um tempo reacional maior (96 horas) sob refluxo não alterou os rendimentos reacionais. Os resultados são mostrados na Tabela 9. Como já mencionado, muitos estudos visam a síntese de derivados quinolínicos, mas poucos grupos mostraram a síntese de tiofeno-quinolinas. Mesmo assim foi possível fazer uma comparação dos resultados para verificar a viabilidade do método de síntese utilizado neste trabalho.

Esquema 19: Reação Multicomponente catalisada por NbCl₅.



Atividades realizadas e discussão dos resultados

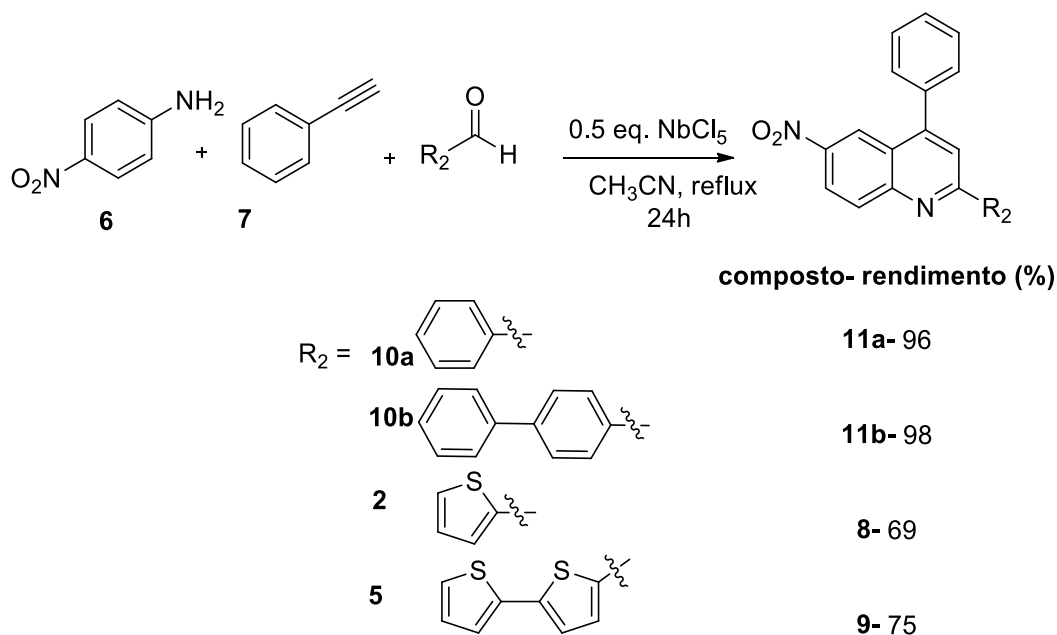
Tabela 9: Comparação entre os dados descritos na literatura e os produtos obtidos na síntese de derivados bitiofenoquinolina.

	Catalisador	Solvente	Temperatura (C°)	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	NbCl₅	CH ₃ CN	t.a.	5760	0
2	NbCl₅	CH ₃ CN	refluxo	2880	75
3	[Ru₃(CO)₁₂]/HBF₄	Tolueno	150°C	120	63
4	In(OTf)₃	---	Microondas	5	46

Na Tabela 9 também podemos observar os dados encontrados na literatura entre temperatura, rendimento, tipo de solvente, catalisador e tempo nas reações de síntese dos derivados de bitiofenoquinolina. Ao compararmos os resultados apresentados, podemos notar que o pentacloreto de nióbio promove a RMC em tempos reacionais maiores do que outros catalisadores que tem sido utilizados, mas como principal vantagem podemos destacar que os altos rendimentos usando o NbCl₅ são obtidos em condições mais brandas, além disso usamos ar atmosférico enquanto que muitos dos outros processos necessitam de atmosfera inerte, aumentando assim o custo de produção destes compostos. Outra vantagem é a alta disponibilidade e baixo custo do nióbio no país.

No Esquema 20 resumimos um estudo comparativo sobre os rendimentos obtidos entre quinolinas com uma e duas unidades fenil (DOS SANTOS et al., 2017) e uma e duas unidades tiofeno, com grupo nitro ou amino na posição 6.

Esquema 20: Resumo comparativo entre sínteses da primeira etapa e segunda etapa

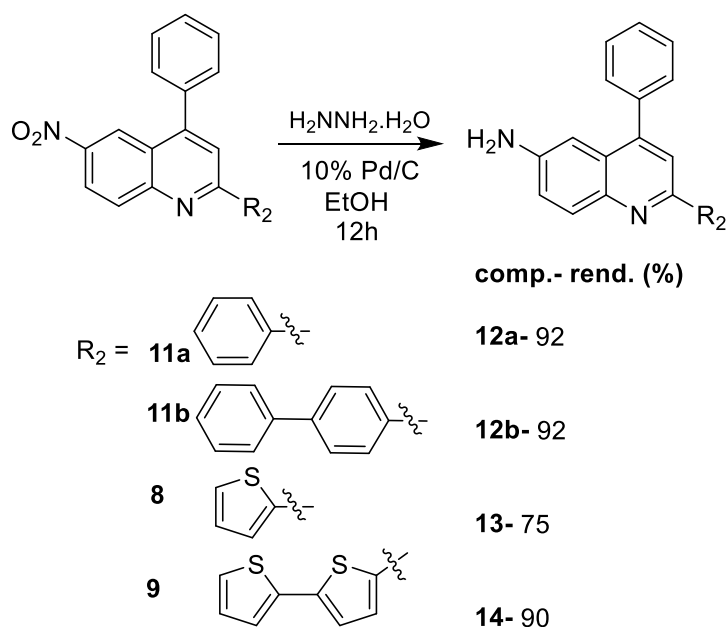


No Esquema 20 observamos a influência eletrônica do tipo de derivado aldeído utilizado em relação aos rendimentos reacionais. Ao aumentar o número de unidades (seja fenil ou tiofeno) os elétrons da molécula tendem a ficar mais deslocalizados no sistema aromático, aumentando o caráter positivo do carbono da carbonila (DOS SANTOS et al., 2017), favorecendo o ataque da amina e consequente formação da base de Schiff (intermediário reacional da RMC). A resposta para os menores rendimentos dos substituintes tiofeno em relação ao fenil pode estar associada tanto na forte complexação do pentacloreto de nióbio com o tiofeno, como observado ao aumentar a quantidade de catalisador nos ensaios mostrados neste trabalho, como também pode estar ligado ao fato do enxofre ser um átomo altamente polarizável o que leva ao aumento da densidade eletrônica no sistema, dificultando assim a formação do intermediário reacional (Base de Schiff).

3.3 REDUÇÃO DO GRUPO NITRO

Após esta primeira etapa de síntese (RMC), a reação de redução do grupo nitro a amino no composto **8** foi realizada, obtendo um rendimento de 75%, utilizando hidrazina e Pd/C (Esquema 21). Este rendimento se deu após recristalização em metanol, onde as impurezas são separadas por precipitação e o líquido sobrenadante continha apenas o produto puro. Foi conduzida a reação de redução do grupo nitro na quinolina contendo duas unidades de tiofeno, obtendo um rendimento de 90% do derivado aminado (**14**). Estes resultados foram comparados com a redução do grupo nitro em quinolinas substituídas com uma e duas unidades fenilas.

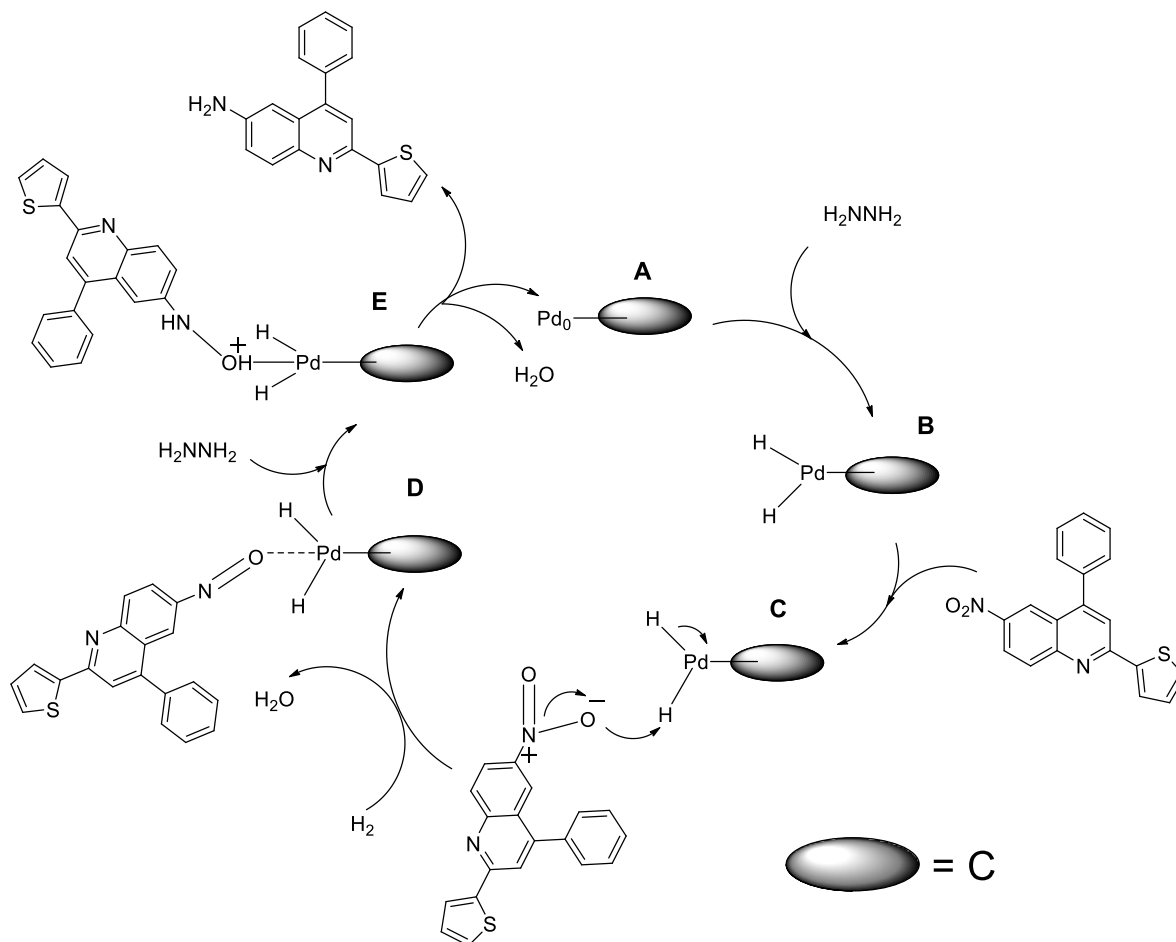
Esquema 21: Reação de redução do grupo nitro



Nos resultados foi visto que a metodologia utilizada com Pd/C e hidrazina fornece um meio com bons rendimentos para a síntese dos compostos aminados. Em relação as unidades de tiofeno, os substituintes fenil mostraram melhores rendimentos.

Com base na literatura, um mecanismo foi proposto para a hidrogenação de nitrocompostos (SERNA et al., 2009). A nitroquinolina liga-se com o catalisador hidrogenado (**B**) para retirar átomos de hidrogênio da superfície do catalisador, gerando água como subproduto e ele próprio é reduzido ao intermediário nitrosobenzênio (**C**) na primeira etapa. Este nitrosobenzênio novamente é submetido à transferência de hidrogênio rápida do catalisador (**D**) para a ligação dupla N=O, formando o intermediário ArNH-OH(**E**), que por adição de mais uma molécula de hidrogênio dá a amina como produto final (Figura 21). Como vantagem este método utiliza procedimentos de fácil manuseamento, e a separação dos produtos a partir do sistema de reação pode ser conseguida por simples filtração seguida por remoção do solvente a baixa pressão.

Figura 21: Mecanismo de redução do grupo nitro à amino



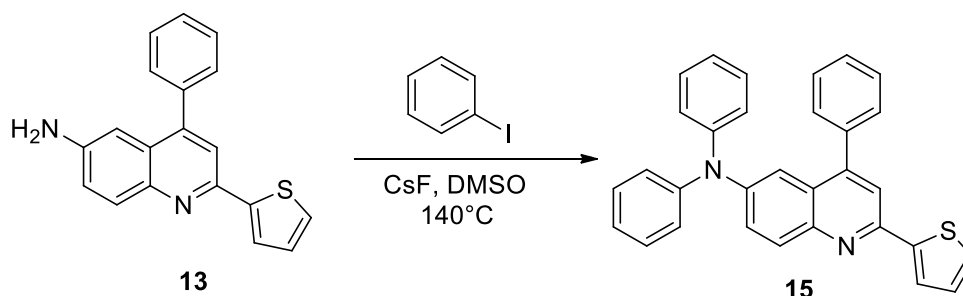
3.4 ARILAÇÃO DO GRUPO AMINO

Após a síntese dos derivados aminoquinolínicos, a próxima etapa foi a realização de uma reação de substituição nucleofílica aromática no grupo amino. O motivo desta substituição está na atuação deste novo grupo, onde esta parte da estrutura atuará como doadora de elétrons num sistema de injeção em DSSCs (Esquema 22). O grupo fenilamina é

Atividades realizadas e discussão dos resultados

conhecido como um dos melhores grupos doadores reportados na literatura. Simplificadamente, a ligação de grupos fenilamina no núcleo quinolínico seguido do tiofeno evita um processo de transferência de retorno de elétrons e aumenta a eficiência de transferência de carga no estado eletronicamente excitado do corante, células com o sistema fenilamino-tiofeno tem mostrado eficiência de 6,0% na conversão de energia solar em elétrica (MISHRA, FISCHER, BAUERLE, 2009). Para melhorar ainda mais a eficiência das DSSC, pode-se inserir um doador adicional no doador principal, ou seja na estrutura do doador fenilamina (KIM et al., 2015). Isso pode ser possível através da reação com iodobenzeno já substituído com algum grupo doador (LIOU, CHANG, 2008; LIU, CHEN, YANG, 2006).

Esquema 22: Reação de bifenilação da aminoquinolina

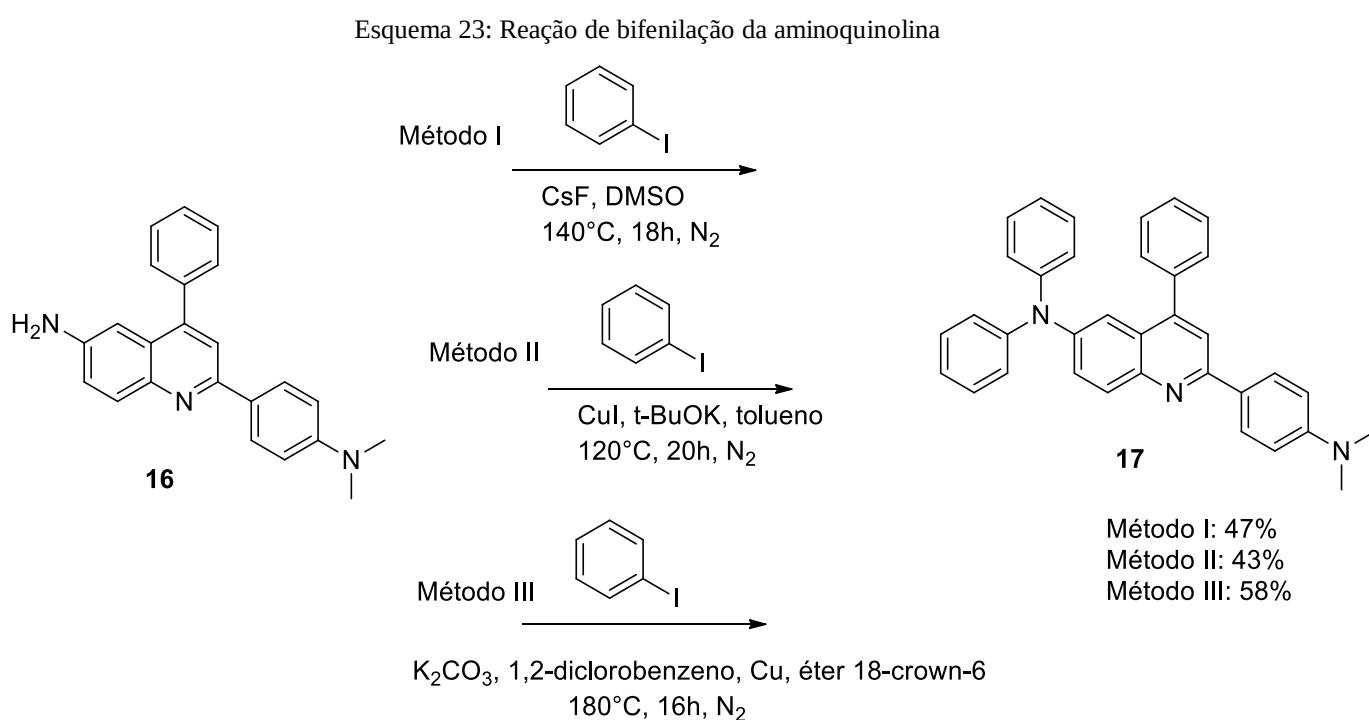


A partir do composto **13**, foi feita a arilação do grupo amino, obtendo rendimento de 48% (Esquema 22), onde utilizamos fluoreto de cério em DMSO, com aquecimento a 140°C, atmosfera de N₂ por 18 horas.

Como apesar do rendimento, o processo de purificação foi muito custoso em tempo e solventes, foram realizados estudos visando obter melhores resultados em termos de rendimento, custo material e de tempo (CHANG, ZHAO, PAN, 2002; SERNA et al., 2009). Os ensaios de outras metodologias sintéticas para a bifenilação foram realizados com um derivado quinolínico que apresenta o grupo 4-*N,N*-dimetil-fenil em substituição ao anel

Atividades realizadas e discussão dos resultados

tiofênico como modelo, uma vez que a síntese deste apresentou altos rendimentos na síntese e assim tinha-se uma grande quantidade deste para poder otimizar o método reacional da bifenilação (DOS SANTOS, et al 2017). Três metodologias sintéticas diferentes foram utilizadas para se chegar ao derivado desejado, fazendo também ensaios com outros substituintes para a bifenilação objetivando futuros estudos sobre a importância desse grupo doador (Esquema 23) e na busca de melhores condições e rendimentos e maior facilidade de purificação do produto (LIU, CHEN, YANG, 2006).



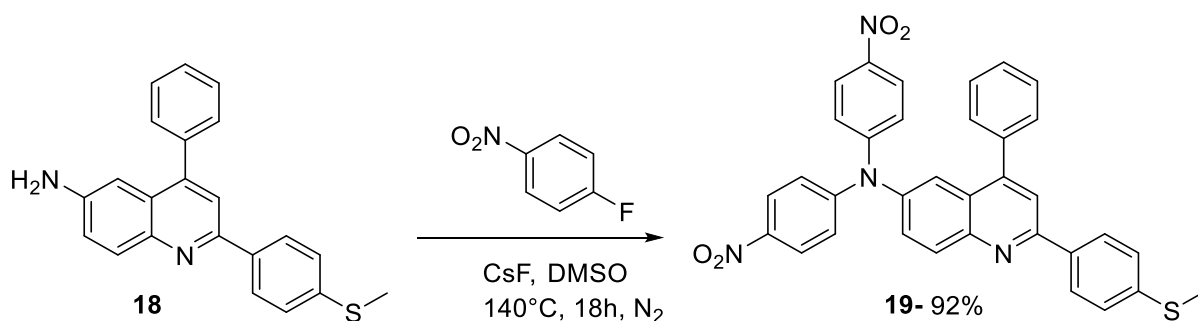
Os métodos utilizados tiveram resultados razoáveis, uma das dificuldades é a purificação do composto. Dentre estes métodos o que apresentou melhor resultado foi o método III, onde utilizamos K₂CO₃, 1,2-diclorobenzeno, cobre em pó e éter 18-coroa-6, porem a purificação do composto é mais trabalhosa e custosa neste método quando falamos em tempo e materiais utilizados. Os rendimentos são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Métodos de bifenilação do grupo amino

	Rendimento (%)
Método I	47
Método II	43
Método III	58

Devido a melhor facilidade de purificação, o método I, utilizando DMSO e CsF, apesar de ter menores rendimentos do que o método III, foi escolhido como padrão para esta reação.

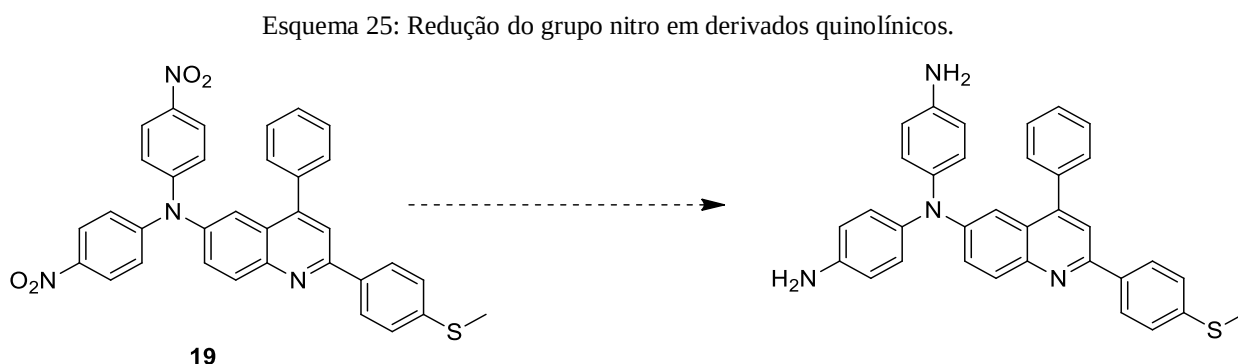
Como já mencionado, compostos contendo outros grupos ligados a fenila poderiam ser utilizados para a reação, foi realizada então a reação com o grupo nitro ligado ao grupo doador principal (Esquema 24). As vantagens e desvantagens desta substituição nas propriedades óticas são analisadas na sessão de caracterização ótica desta tese. Essa bifenilação do grupo amino também foi realizada com o composto **18**, por causa da grande quantidade de composto sintetizado, o que permitiu a realização de vários ensaios.

Esquema 24: Reação de bifenilação do derivado quinolínico **18**.

Foi obtido um rendimento de 92%, utilizando a metodologia do fluoreto de céσιο em DMSO, com aquecimento a 140°C, atmosfera de N₂ por 18 horas. O composto foi purificado sem muita dificuldade através de recristalização. A vantagem é o aumento do rendimento em

relação à inserção do composto sem o grupo nitro, mas temos a desvantagem do grupo nitro como sendo um grupo retirador de elétrons, deixar a molécula mais desfavorável na aplicação em DSSC, por não facilitar o mecanismo doador-aceptor (push-pull) na estrutura, causando uma diminuição da densidade eletrônica no sentido da extremidade doadora rumo à parte aceptora de elétrons da molécula.

Para melhorar a estrutura seria necessária mais uma etapa de redução do grupo nitro à amina, o que pode ou não ser vantajoso em termos de rendimentos, esforço material e de tempo de produção, como sugerido no Esquema 25 e que futuramente pode ser estudado.



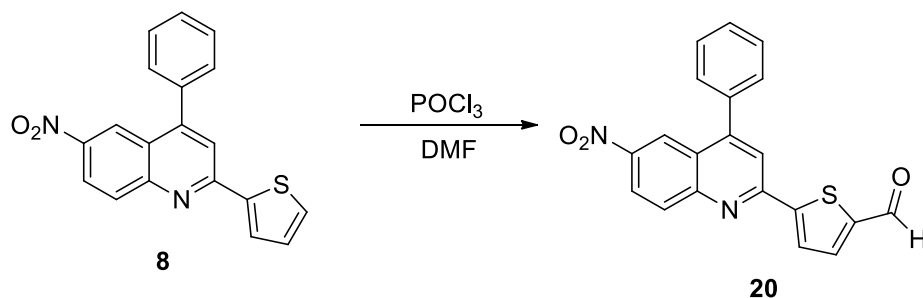
Este doador adicional, ajudaria mais ainda no fluxo eletrônico em direção ao núcleo quinolínico, deslocando o λ_{max} de absorção para regiões de menores energias.

3.5 REAÇÃO DE FORMILAÇÃO DE VILSMEIER-HAACK

A próxima etapa da síntese foi a reação de formilação de Vilsmeier-Haack, para inserção de um grupamento aldeído no tiofeno. Vários métodos são descritos na literatura

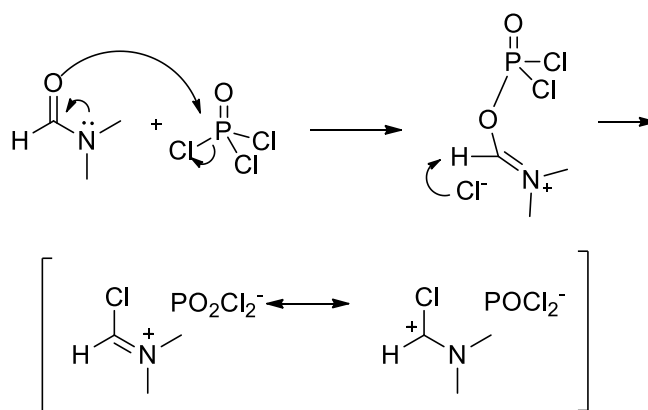
(ADAMS, LEVINE, 1923; FUSON et al., 1955; GATTERMANN, KOCH, 1897; LI, 2006), mas o que apresenta os melhores resultados é utilizando POCl_3 em DMF (Esquema 26) (LELIÉGE et al., 2012).

Esquema 26: Reação de Vilsmeier-Haack

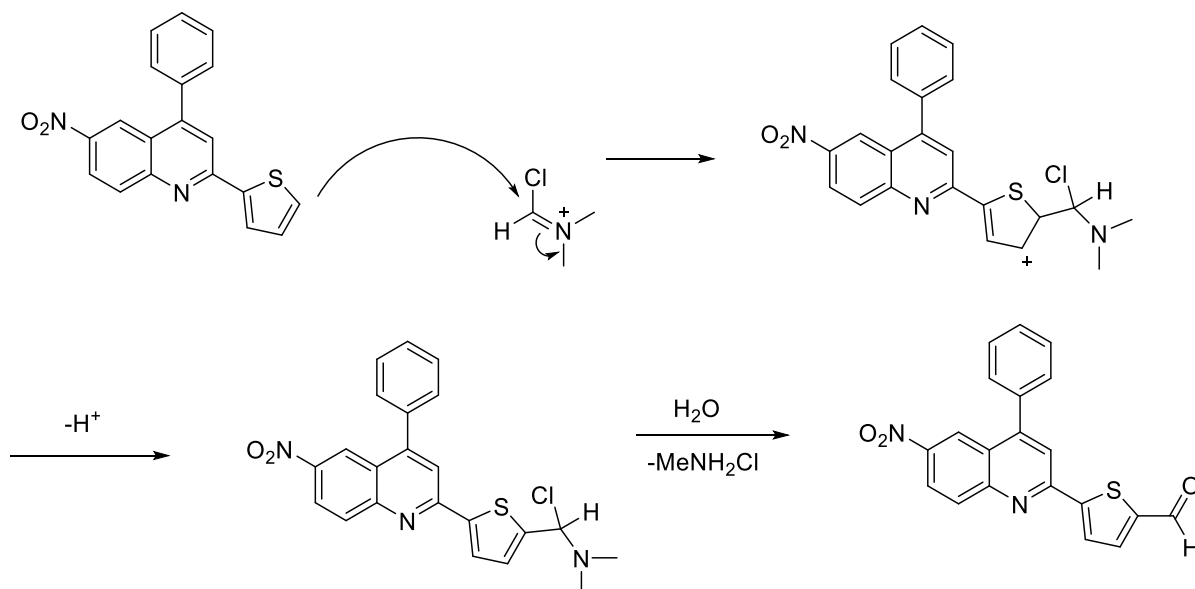


A reação de Vilsmeier-Haack é uma reação orgânica utilizada para converter um anel aromático rico em elétrons (no caso o tiofeno) a um aril aldeído utilizando DMF e POCl_3 . O mecanismo começa com a reação de DMF com o POCl_3 para formar um sal de imínio conhecido como “reagente de Vilsmeier-Haack” (Esquema 27) (MARTINEZ et al., 1990). O anel rico em elétrons, em seguida, ataca o íon imínio com perda de aromaticidade. A etapa de desprotonação restaura a aromaticidade, que é seguida pela liberação de um íon cloreto para formar um outro intermediário imínio. O processamento aquoso, em seguida, conduz ao produto final tiofeno aldeído (Esquema 28) (VILSMEIER, HAACK, 1927).

Esquema 27: Formação do agente de formilação



Esquema 28: Mecanismo de formulação dos derivados tiofenoquinolínicos



Durante uma hora deixou-se reagir $POCl_3$ e DMF, o reagente de Vilsmeier formado foi adicionado em uma solução de dicloroetano ($0^\circ C$) e o derivado quinolínicos **8**. A mistura foi então aquecida em refluxo por 24 horas, acompanhando o processo por CCD, em seguida hidrolisou-se com uma solução saturada de acetato de sódio e deixou-se sob agitação por 6 horas, após este tempo extraiu-se a mistura reacional com diclorometano para obtermos o produto puro (em alguns casos foi necessário o uso de coluna cromatográfica para a purificação).

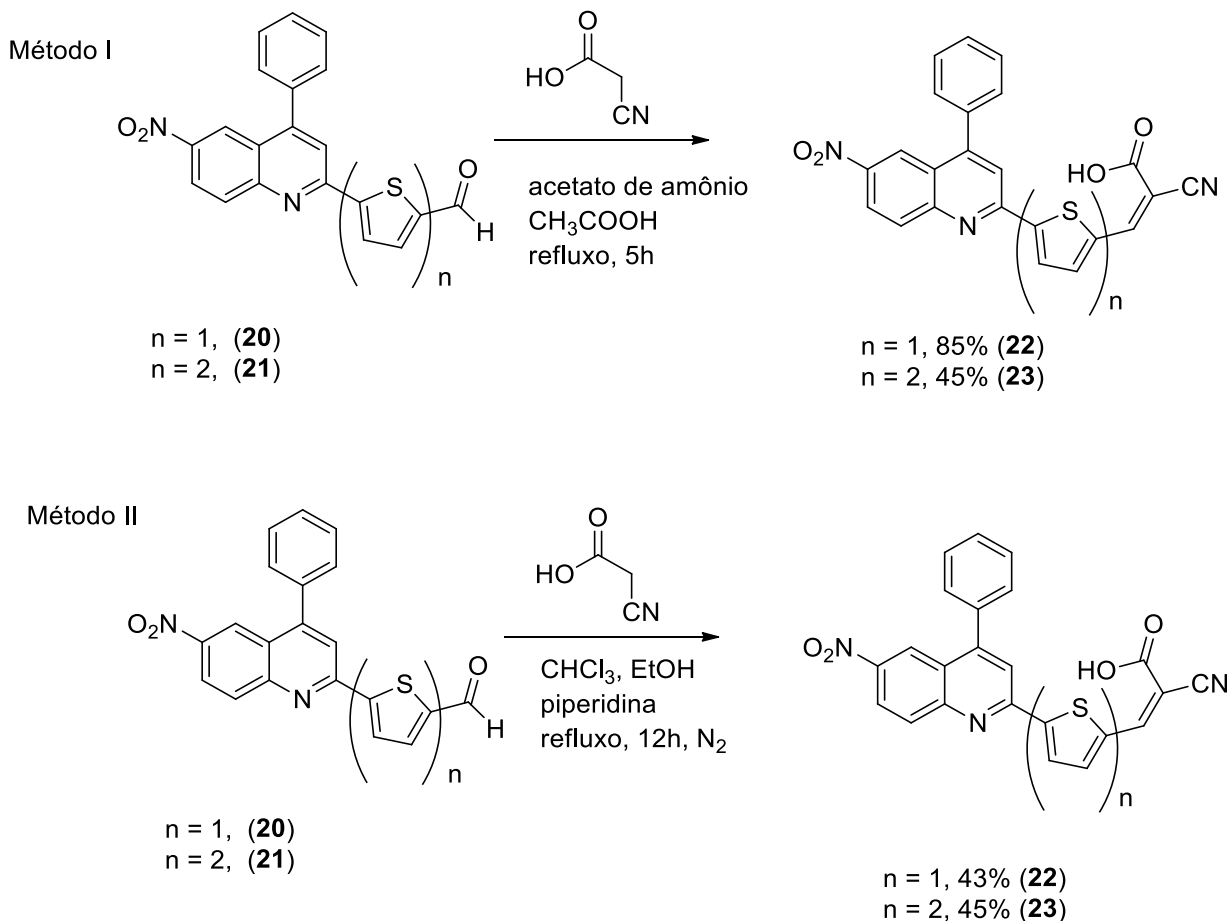
3.6 REAÇÃO DE KNOEVENAGEL PARA ADIÇÃO DE GRUPO ACCEPTOR E DE ANCORAGEM NOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS.

No estudo das reações feitas buscando adicionar uma extremidade acceptora e de ancoragem na molécula, como pode ser visto no Esquema 29, após a obtenção dos derivados

Atividades realizadas e discussão dos resultados

quinolínicos com a função aldeído (compostos formilados), realizamos a reação de Knoevenagel destes com o ácido 2-cianoacético, para inserção dos grupos de ancoragem e acceptor (BONNIER et al., 2013).

Esquema 29: Reação de Knoevenagel para inserir grupo acceptor e de ancoragem



Na primeira vez que foi realizada a reação do **método I** (Esquema 29) a mesma foi realizada sob refluxo, onde uma mistura de ácido cianoacético e acetato de amônio foi adicionada a mistura do derivado quinolínico formilado (**20** ou **21**) dissolvido em ácido acético, a reação foi mantida sob refluxo por 12 horas até o término da reação, onde foi cessada pela adição de água e o precipitado foi filtrado e lavado com água, éter e metanol, para obtenção do produto final com 85% de rendimento para o derivado com uma unidade de

tiofeno e 45% para o com duas unidades (Metodologia I). Recentemente Mao e colaboradores reportaram outra metodologia para a inserção da unidade do ácido cianoacético nas quinolinas formiladas (MAO et al., 2016). Também conduzimos ensaios com essa metodologia, buscando melhorar nosso trabalho. Este método consiste em adicionar uma solução do derivado quinolínico formilado e ácido cianoacético em $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (3:1 v/v), e adicionar piperidina. Essa solução é submetida a refluxo durante 12 horas sob uma atmosfera de N_2 . Utilizando esta metodologia II obtivemos 43% de rendimento para o derivado com uma unidade tiofeno e 45% para o derivado com duas unidades (Tabela 11).

Tabela 11: Comparação de rendimentos reacionais entre os métodos

	n (unidades tiofeno)	Rendimento grupo acceptor/ancoragem
Metodo I	1	85%
Metodo I	2	45%
Metodo II	1	43%
Metodo II	2	45%

Utilizando a metodologia de Mao e colaboradores (Método II) (MAO et al., 2016), não conseguimos melhorar os resultados da síntese, para o derivado quinolínico **22**, tivemos apenas 43% de rendimento contra os 85% do método I, e no derivado **23** o rendimento permaneceu exatamente o mesmo.

Para melhor comparação entre todos os resultados obtidos na formilação e adição do grupo de ancoragem e acceptor, no Esquema 30 e Tabela 12 são mostrados os rendimentos obtidos com os derivados quinolínicos com uma e duas unidades tiofeno na posição 2 e com grupo nitro ou amino na posição 6.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Foram feitos ensaios da reação de formilação de Vilsmeier-Haack, chegando no melhor método utilizando POCl_3 em DMF nas condições descritas, onde também mostramos os primeiros ensaios para utilização do método de inserção do grupo cianoacético, na reação de Knoevenagel. Estas reações de formilação e inserção do grupo cianoacético também foram realizadas nas aminoquinolinas (Esquema 30).

Esquema 30: Reações de síntese dos derivados quinolínicos com grupoceptor e de ancoragem.

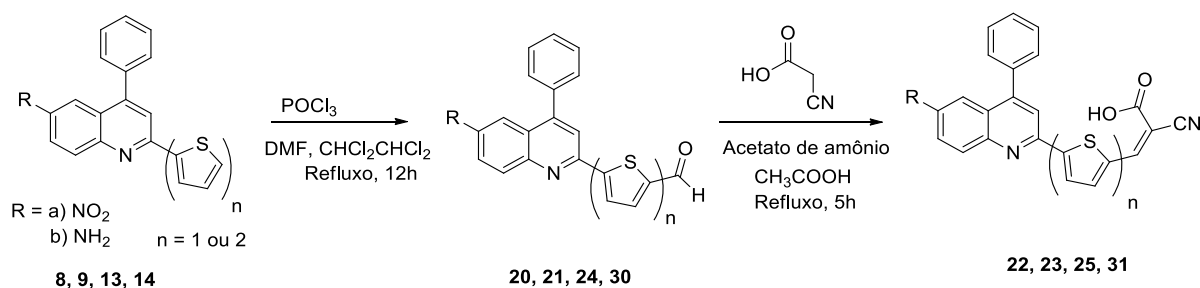


Tabela 12: Síntese dos derivados quinolínicos com grupoceptor e de ancoragem

R	n (unidades tiofeno)	Rendimento formilação	Rendimento inserção grupoceptor/ancoragem	Rendimento Global
NO_2	1	64% (20)	85% (22)	37,5%
NO_2	2	87% (21)	45% (23)	29%
NH_2	1	96% (24)	21% (25)	10,5%
NH_2	2	54% (30)	60% (31)	22%

Foram realizadas as reações de formilação para inserção do grupoceptor e de ancoragem do derivado 13 com o grupo amino. A primeira etapa teve um ótimo rendimento, onde obteve-se o produto com 96% de rendimento e na segunda etapa obteve-se 21% de rendimento. Também foram conduzidas reações de Vilsmeier para formilação e a reação de

Knoevenagel para inserção do grupo acceptor e de ancoragem do derivado **9** (duas unidades tiofeno) com o grupo nitro.

Na primeira etapa obteve-se o produto **21** com 87% de rendimento e na segunda 45% de rendimento para o composto **23**. Foram feitas reações de Vilsmeier para formilação e a Knoevenagel para inserção do grupo acceptor e de ancoragem dos derivados com o grupo amino.

Na primeira etapa obtivemos o produto **24** com 96% de rendimento e na segunda etapa tivemos 21% de rendimento para o composto **25**.

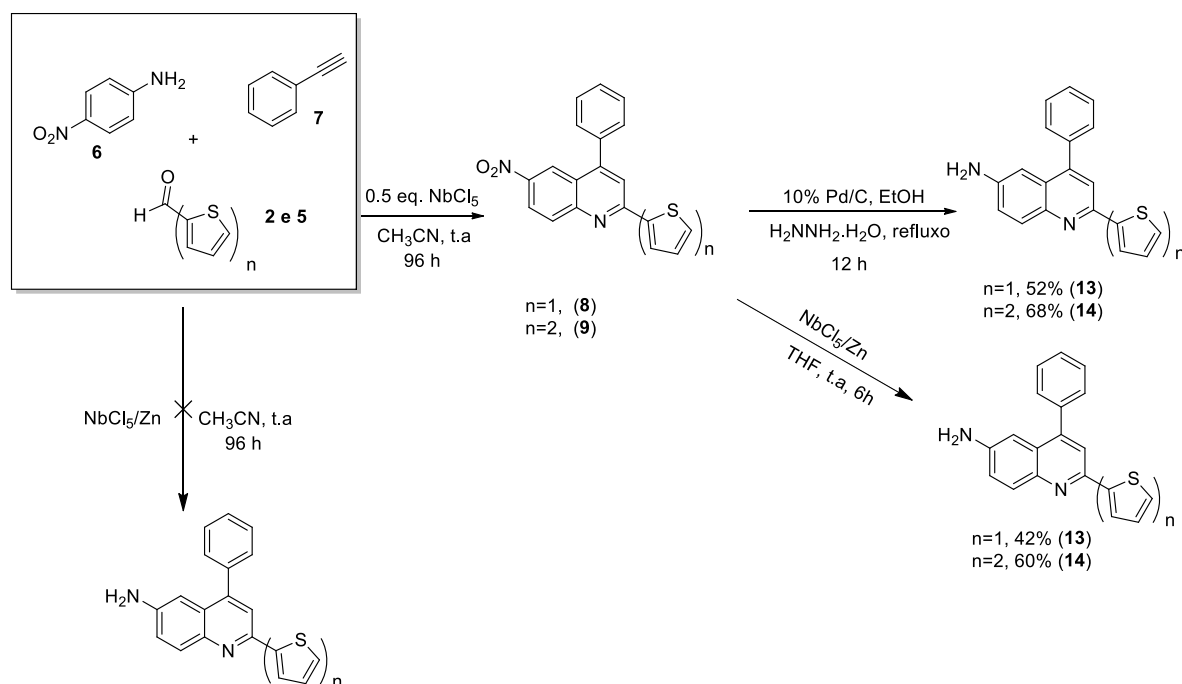
A obtenção destes derivados tem como objetivo reduzir o *gap* de energia dos compostos sintetizados após as alterações estruturais. Nesse tipo de estrutura D- π -A, a arquitetura apresenta melhores características físicas e químicas para potencial utilização em dispositivos eletrônicos orgânicos, buscando sanar problemas relativos ao custo, eficiência de conversão energética e impacto ambiental (IRFAN, AL-SEHEMI, AL-ASSIRI, 2014).

Devido as várias etapas, os rendimentos mostraram-se satisfatórios, algumas etapas ainda estão sendo otimizadas para obtenção de melhores resultados. Mas em geral, foram obtidos bons resultados visto que o processo de síntese dos derivados quinolínicos tipo D- π -A não apresentaram procedimentos dispendiosos e com a metodologia bem definida após os vários ensaios, foi visada uma produção que demande menor tempo de trabalho e menor gasto de materiais.

3.7 USO DO NbCl_5 NAS REAÇÕES DE REDUÇÃO E REAÇÃO ONE-POT NA SÍNTESE DE DERIVADOS AMINOQUINOLÍNICOS.

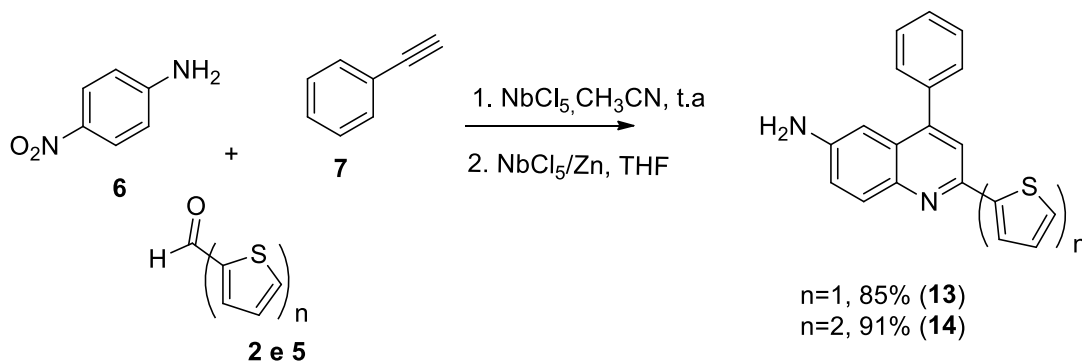
Paralelamente ao desenvolvimento da síntese dos compostos quinolínicos com estrutura possível de ser aplicada como corantes nas DSSCs e aplicadas também em outros dispositivos eletrônicos orgânicos como OLEDs, também desenvolvemos estudos buscando melhores rendimentos e economia de tempo nas sínteses envolvidas. Oh e Knabe descreveram a utilização do NbCl_5 em reações de desoxigenação de uma variedade de sulfóxidos e *N*-óxidos de amina e sugere que pelos resultados obtidos o complexo NbCl_5/Zn podem talvez proporcionar outros tipos de redução catalítica na clivagem de ligações C-O, N-O e S-O. Portanto, com a disponibilidade de nióbio que o grupo tem em mãos, foi pensado em um complexo conforme descrito para promover a redução das nitroquinolinas sintetizadas (OH, KNABE, 2009). As reações foram realizadas de duas formas: primeiro tentou-se a redução direta do derivado de tiofeno-nitroquinolina com o complexo Zn-NbCl_5 conforme descrito na literatura que renderam bons resultados (Esquema 31). Depois conduziu-se uma tentativa de obtenção direta da tiofeno-aminoquinolina através da reação multicomponente entre o fenilacetileno, *p*-nitroanilina e tiofenocarboxialdeído na presença do complexo Zn-NbCl_5 (OH, KNABE, 2009), contudo não foi obtido sucesso nesta segunda reação. No Esquema 28, os resultados são comparados com a redução utilizando-se o Pd/C e hidrazina.

Esquema 31: Síntese de aminoquinolinas em duas etapas



Por fim, foi conduzida novamente uma tentativa de obtenção direta das tiofeno-aminoquinolinas (**13** e **14**), desta vez através da RMC entre o fenilacetileno, *p*-nitroanilina e 2-tiofenocarboxaldeído e quando terminada a reação (acompanhada por CCD) realizou-se uma posterior adição do complexo Zn-NbCl₅, no mesmo frasco reacional, numa tentativa de reação do tipo *one-pot* (Esquema 32)

Esquema 32: Síntese One-Pot de aminoquinolinas



Os resultados obtidos foram excelentes e mostraram que a metodologia é ideal para o aumento dos rendimentos na síntese das aminoquinolinas. O processo de redução dos derivados nitroquinolinicos ocorre pela formação de um complexo de nióbio de baixa valência, formado pela redução do NbCl_5 pelo zinco metálico. Experimentos anteriores já mostraram que o NbCl_5 ou o zinco separadamente não iniciaram a reação. Assim, é necessária a formação de um sistema NbCl_5/Zn para que ocorra a redução do grupo nitro, que acontece pela clivagem redutiva das ligações N-O polarizadas pelo processo de transferência de único elétron (TUE - SET). Os resultados são mostrados na Tabela 13, onde são comparadas todas as metodologias utilizadas em termos de rendimento.

Tabela 13: Avaliação de métodos para obtenção de aminoquinolinas

	Rendimento composto 13	Rendimento composto 14
	(%)	(%)
Método I		
1. NbCl_5, CH_3CN	52	68
2. Pd/C, hidrazina		
Método II		
1. NbCl_5, CH_3CN	42	60
2. NbCl_5/Zn, THF		
Método III – One-pot	85	91

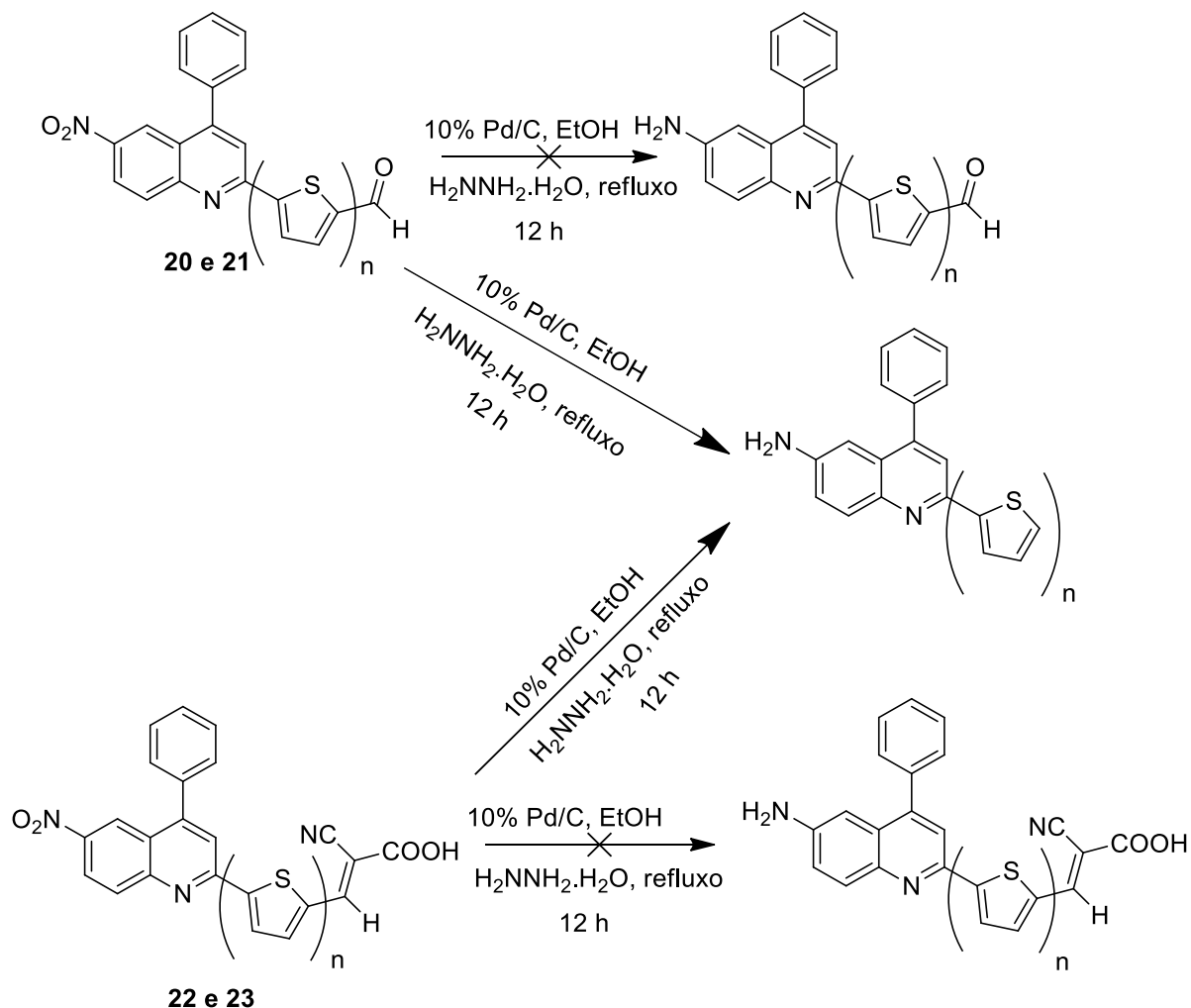
Com os resultados pode ser observado um novo método de obtenção de derivados de aminoquinolinas, com redução de custos, solventes, com condições reacionais moderadas e ainda com uso de NbCl_5 , o que torna mais vantajoso o trabalho. Assim através de uma metodologia one-pot, foi eliminada uma etapa reacional diminuindo tempo e custos e aumentando consideravelmente os rendimentos reacionais de 52-68% para 85-91%.

3.8 REDUÇÃO DO GRUPO NITRO NAS MOLÉCULAS FORMILADAS.

Como já mostramos, os resultados das diversas reações das etapas finais de síntese dos derivados quinolínicos do tipo D- π -A (formilação e adição ácido cianoacético), que continham o grupo nitro na posição 6, apresentavam melhores rendimentos em todas as etapas reacionais para se chegar a molécula final quando comparado ao grupo amino na mesma posição, deste modo outro ensaio realizado foi a redução do grupo nitro após todas as etapas de inserção do grupo doador e de ancoragem terem sido feitas. Essas reações foram realizadas da mesma forma com que foram conduzidas as primeiras reduções do grupo nitro em derivados quinolínicos, utilizando paládio suportado em carbono na presença de hidrazina monohidratada e utilizando etanol como solvente em um sistema de refluxo (LI et al., 2011). Porém como observado no Esquema 33, essa reação de redução acaba retirando tanto o grupamento aldeído, quanto os grupos retiradores e doadores da molécula, fazendo com que se chegasse ao derivado **13** ou **14**.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Esquema 33: Redução do grupo nitro de quinolinas formiladas e com unidade de ácido cianoacético

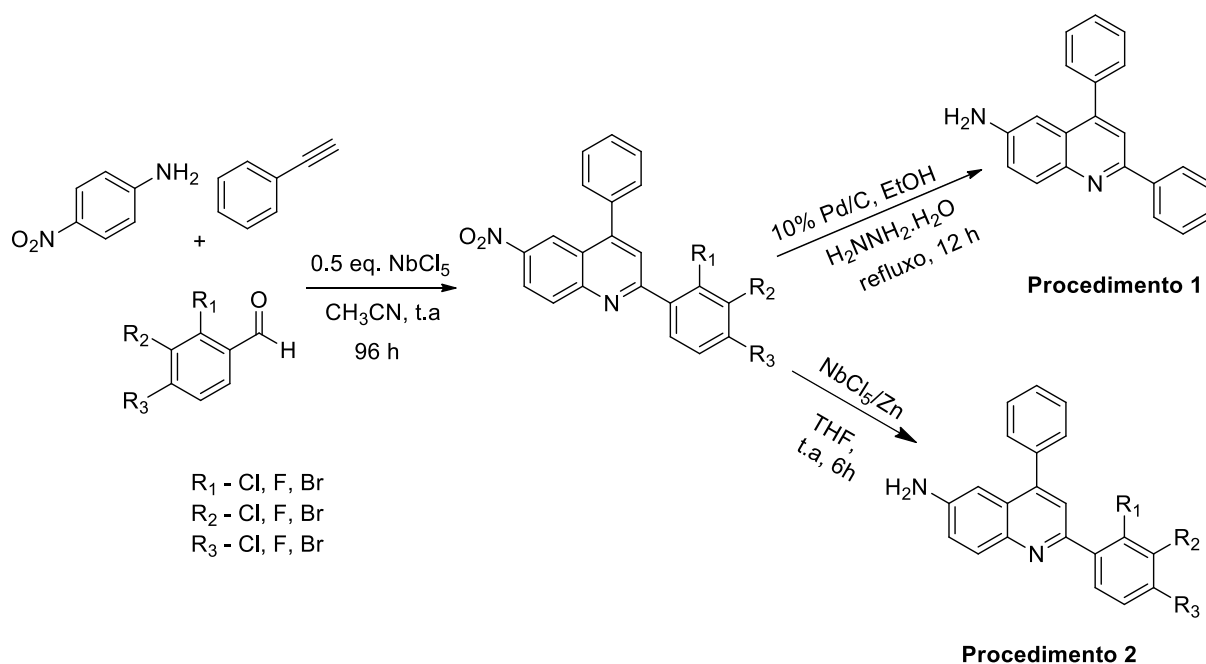


Com os resultados das sínteses realizadas através do complexo $\text{NbCl}_5\text{-Zn}$ em THF em mãos, sabendo que as reações obtiveram bons resultados e com a vantagem discutida, idealizou-se realizar estas reações utilizando este complexo.

3.9 NOVO MÉTODO DE SÍNTESE ONE-POT DE HALOGENO-AMINOQUINOLINAS.

Paralelamente ao objetivo principal do trabalho, outros derivados quinolinicos também foram estudados. Com a ideia e os resultados da síntese one-pot em mãos foi tomada a decisão de aplica-las em compostos do tipo halogenoquinolinas, onde recentemente foi publicado a incapacidade de fazer a redução do grupo nitro sem que ocorresse a desalogenação pela metodologia de redução utilizando o Pd/C e hidrazina (DOS SANTOS et al., 2017). Deste modo foi possível a utilização dessa nova metodologia de síntese direta destes derivados aminoquinolínicos contendo halogênios, que são moléculas inéditas na literatura, o que aumenta o potencial de aplicabilidade destes compostos (Esquema 34).

Esquema 34: Síntese one-pot dos derivados quinolínicos

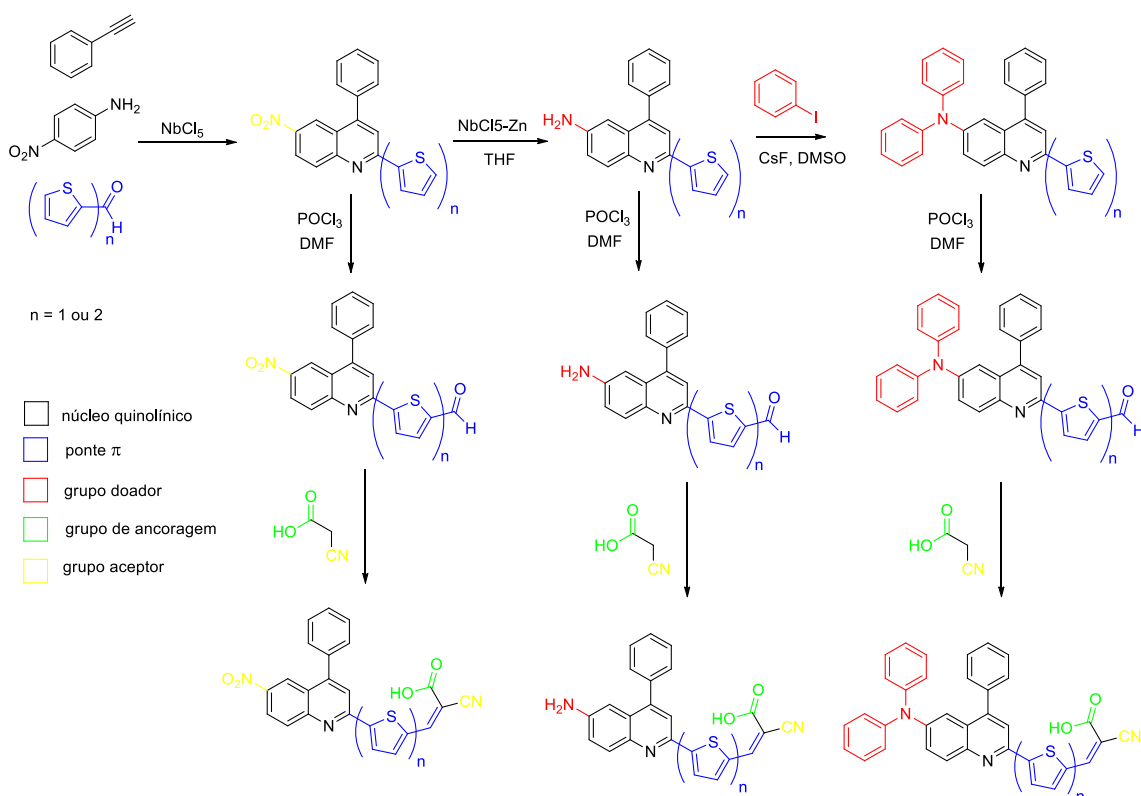


Os resultados e discussões a respeito deste trabalho foram publicados na revista Tetrahedron (DOS SANTOS et al., 2018)

3.10 METODOLOGIA APRIMORADA PARA SÍNTESE DE DERIVADOS TIOFENO-QUINOLÍNICOS DO TIPO D- π -A.

Ao organizar as diversas etapas e procedimentos sintéticos utilizados e otimizações para se chegar no melhor caminho reacional para o preparo dos derivados tiofeno-quinolínicos do tipo D- π -A, como foi visto nos últimos itens deste trabalho, chegou-se a metodologia final que foi definida como no Esquema 35.

Esquema 35: RMC para a síntese dos derivados quinolínicos com a utilização de NbCl₅ como catalisador.



A primeira etapa da reação, onde realizou-se uma síntese multicomponente para a formação de tiofeno-quinolinas, foi fixada com o método de reação com a quantidade de 0,5 equivalentes de NbCl_5 como catalisador, atmosfera de ar, acetonitrila anidra como solvente com aquecimento sob refluxo por um período de 24 horas. Estas condições foram utilizadas para a síntese de nitroquinolinas com unidades de tiofeno (uma ou duas unidades). Visando diminuir etapas e o gasto de recursos, a síntese de aminoquinolinas também pôde ser feita de uma forma direta, utilizando uma metodologia one-pot onde após a primeira etapa da reação terminada (confirmação via CCD) foi inserido no meio reacional um complexo formado pelo pentacloreto de nióbio e zinco metálico em THF por 6 horas a temperatura ambiente.

Para a etapa de bifenilação dos derivados aminoquinolínicos, devido à melhor purificação e menor custo, após serem realizados diversos ensaios com diferentes metodologias, por fatores já mencionados resolveu-se utilizar DMSO e CsF , com aquecimento à 140°C , atmosfera de N_2 por 18 horas.

A próxima etapa da síntese foi a reação de formilação de Vilsmeier, para inserção de um grupamento aldeído no tiofeno. Onde foram utilizados POCl_3 e DMF, para formar o reagente de Vilsmeier que é adicionado em uma solução gelada de dicloroetano junto aos derivados quinolínicos. A mistura é então aquecida em refluxo por 24 horas, acompanhando o processo por CCD, em seguida hidrolisa-se com uma solução saturada de acetato de sódio por 6 horas e extrai-se com diclorometano. Devido à conhecida aplicação deste método para a obtenção da formilação em tiofeno, este foi o único ensaio realizado.

Para inserção do grupo acceptor e de ancoragem, a reação foi realizada em refluxo, onde uma mistura de ácido cianoacético e acetato de amônio foi adicionada a mistura do derivado quinolínico com ácido acético, a reação foi mantida sob refluxo por 12 horas até o

término da reação, cessada por água e o precipitado filtrado e lavado com água, éter e metanol para obtenção do produto final.

Através destas etapas puderam ser obtidos diferentes derivados quinolínicos, com diferentes estruturas para atuarem em dispositivos eletrônicos orgânicos, dando destaque aqueles com a estrutura doador, ponte π e acceptor/ancoragem. Não foi possível realizar a síntese de todas as possíveis moléculas idealizadas que poderiam ser alcançadas (Esquema 35). Mas com grande parte sintetizada e caracterizada foi possível realizar caracterizações estrutural, ótica, física e eletroquímica que serão mostradas ao longo deste trabalho.

A respeito destas novas moléculas mostradas, resultados dos cálculos computacionais também ajudaram na elaboração da estratégia sintética e na análise dos compostos estudados. Estes resultados serão mostrados e comparados aos experimentais ao longo de todo trabalho.

3.11 APLICAÇÃO DO PENTACLORETO DE NIÓBIO EM RMCs PARA A SÍNTESE DE NOVAS MOLÉCULAS E INVESTIGAÇÃO DE POTENCIAIS APLICAÇÕES.

Durante o desenvolvimento do trabalho outros derivados de quinolina, ftaleína (MORENO et al., 2019) e rodamina foram sintetizados através da metodologia multicomponente utilizando o pentacloreto de nióbio, muitos destes funcionalizados com substituintes que conferiram aplicações específicas. Entre estes, as aminoquinolinas serviram como base para a síntese dos derivados antrazolinicos. Alguns compostos foram investigados

e aplicados como inibidores de corrosão, sondas fluorescentes (PASTRELLO, 2020), sensores iônicos e solvatocrômicos.

Durante o período de agosto de 2018 à março de 2019, foi desenvolvido um trabalho em conjunto com o Professor Johannes Gierschnner do Instituto Madrileno de Estudos Avançados (IMDEA), através do processo BEPE FAPESP nº 2018/10112-4 e seu aluno de doutorado Juan Carlos Roldão, em Madrid na Espanha. Neste trabalho foram investigados seis derivados quinolínicos (3 nitroquinolinas e 3 aminoquinolinas). O objetivo do trabalho foi estudar o efeito ácido na protonação dos compostos, identificando as posições protonadas e as espécies formadas. Para isso foram realizados ensaios espectrofotométricos de UV-Vis, espectroscopia de fluorescência, assim como ensaios de tempo de vida de fluorescência utilizando TCSPC (time-correlated single photon counting). Outros trabalhos envolvendo o efeito do solvente atrelado às espécies protonadas também foram estudados. Para a confirmação e atribuição das espécies formadas em diferentes pHs, cálculos DFT foram feitos e apresentaram boa correlação. Estudou-se também diferentes equações de correlação do efeito do solvente (Lippert-Mattaga, McRae, Kamlet-Taft, entre outras). Estes trabalhos estão em fase de escrita e também serão submetidos para uma futura publicação.

3.12 APLICAÇÃO DO PENTACLORETO DE NIÓBIO EM RMCs PARA A SÍNTESE DE NOVOS DERIVADOS ANTRAZOLÍNICOS

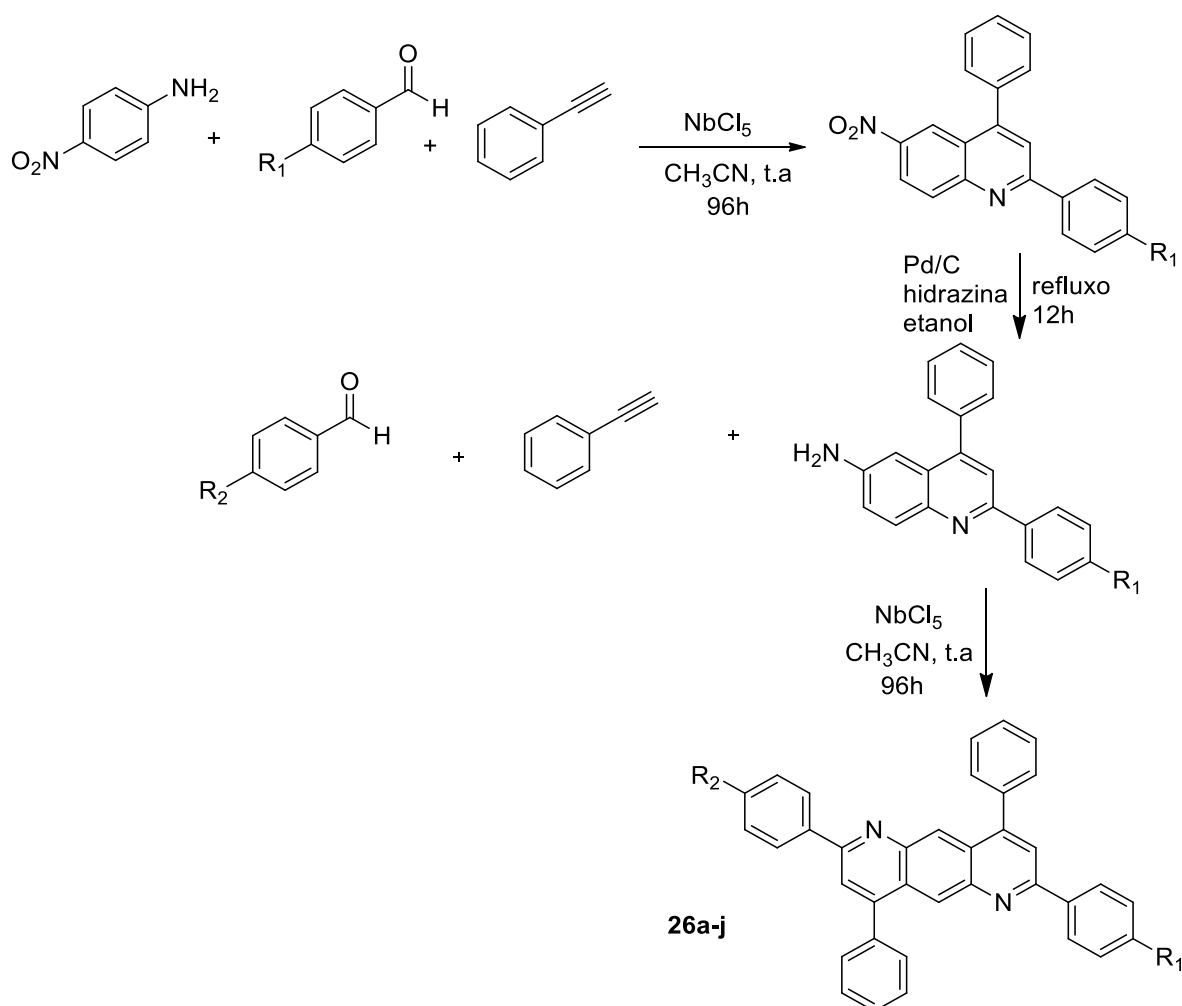
Durante todo o trabalho destacamos a evolução das pesquisas envolvendo derivados quinolínicos, mostrando que os heteroarenos policíclicos contribuem significativamente para o fenômeno de emissão induzida por agregação (AIE), uma característica essencial para os

Atividades realizadas e discussão dos resultados

materiais optoeletrônicos. Assim, a descoberta de novas estruturas atrai uma atenção considerável (SHANKAR et al., 2016). Deste modo, iniciaram-se os trabalhos com o estudo da classe dos compostos antrazolínicos que como mostrados na introdução são compostos sintetizados através de derivados quinolínicos que têm um amplo potencial de aplicação como semicondutores orgânicos (TONZOLA et al., 2003; AHMED et al., 2008; LIU et al., 2010; SHIRI et al., 2012).

A síntese destes derivados antrazolínicos foi iniciada a partir de compostos quinolínicos, como mostrado no Esquema 36. Nas primeiras sínteses foram objetivados estudos a respeito do comportamento dos substituintes no rendimento reacional.

Esquema 36: síntese de antrazolinas.



Atividades realizadas e discussão dos resultados

Na Tabela 14 podem ser observados os substituintes utilizados na primeira RMC e na segunda RMC. Em todas as etapas para a variação do substituinte foram utilizados derivados de benzaldeído. Isto permitiu que fossem sintetizados derivados antrazolínicos do tipo D- π -A e D- π -D. Os rendimentos são mostrados na tabela.

Tabela 14: Rendimento reacional dos derivados antrazolínicos

Antrazolina	R₁	R₂	Rendimento (%)
26a	N(CH ₃) ₂	COOH	73
26b	N(CH ₃) ₂	CH ₃	56
26c	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	79
26d	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	80
26e	SCH ₃	N(CH ₃) ₂	85
26f	CH ₃	N(CH ₃) ₂	67
26g	H	NO ₂	91
26h	H	C(CH ₃) ₃	51
26i	H	H	62
26j	H	COOH	79

Logo de início o que mais destaca-se na Tabela 14 é o ótimo rendimento obtido quando utilizamos a *p*-nitroanilina na RMC para a síntese da antrazolinas, assim como

ocorrido em outros trabalhos envolvendo RMCs para formação de derivados quinolínicos (ANDRADE, DOS SANTOS, SILVA-FILHO, 2015). Assim como também destacamos tanto os bons rendimentos dos grupos retiradores de elétrons (NO_2 e COOH) quanto do grupo doador dimetilamino ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Os substituintes nos derivados de benzaldeído utilizados na segunda etapa de síntese das antrazolinas apresentam maior influência sobre os rendimentos, pois pela proximidade do grupo formila, grupos retiradores ajudam a diminuir a densidade eletrônica do carbono da carbonila e assim facilitam o ataque do par de elétrons da amina oriunda da quinolina (em aldeídos aromáticos com grupos elétrons retiradores é aumentado o caráter positivo do carbono da carbonila por efeito de ressonância e isso facilita o ataque nucleofílico da anilina). Apesar da maior distância dos grupos R_1 do grupo amino, substituintes doadores de elétrons em R_1 direcionam e aumentam a densidade eletrônica para o grupo amino, deixando também esta mais suscetível a atacar o carbono carbonílico para a formação da base de Schiff. O grupo dimetilamino na extremidade da molécula tem um efeito doador, na transferência de carga eletrônica a densidade fica mais localizada na amina, assim o par de elétrons da amina ataca mais fortemente o carbono da carbonila do benzaldeído que está ativada pelo NbCl_5 coordenado com o oxigênio da mesma, reduzindo assim a densidade eletrônica da ligação dupla e deixando menor a energia do orbital LUMO, permitindo assim o ataque da amina.

Após serem sintetizados os primeiros compostos antrazolinicos com sucesso, foi estudado o desenvolvimento de moléculas com estrutura D- π -A, onde todas possuem o grupo $-\text{COOH}$ como aceptor e ancoragem para serem utilizadas como corantes em DSSCs.

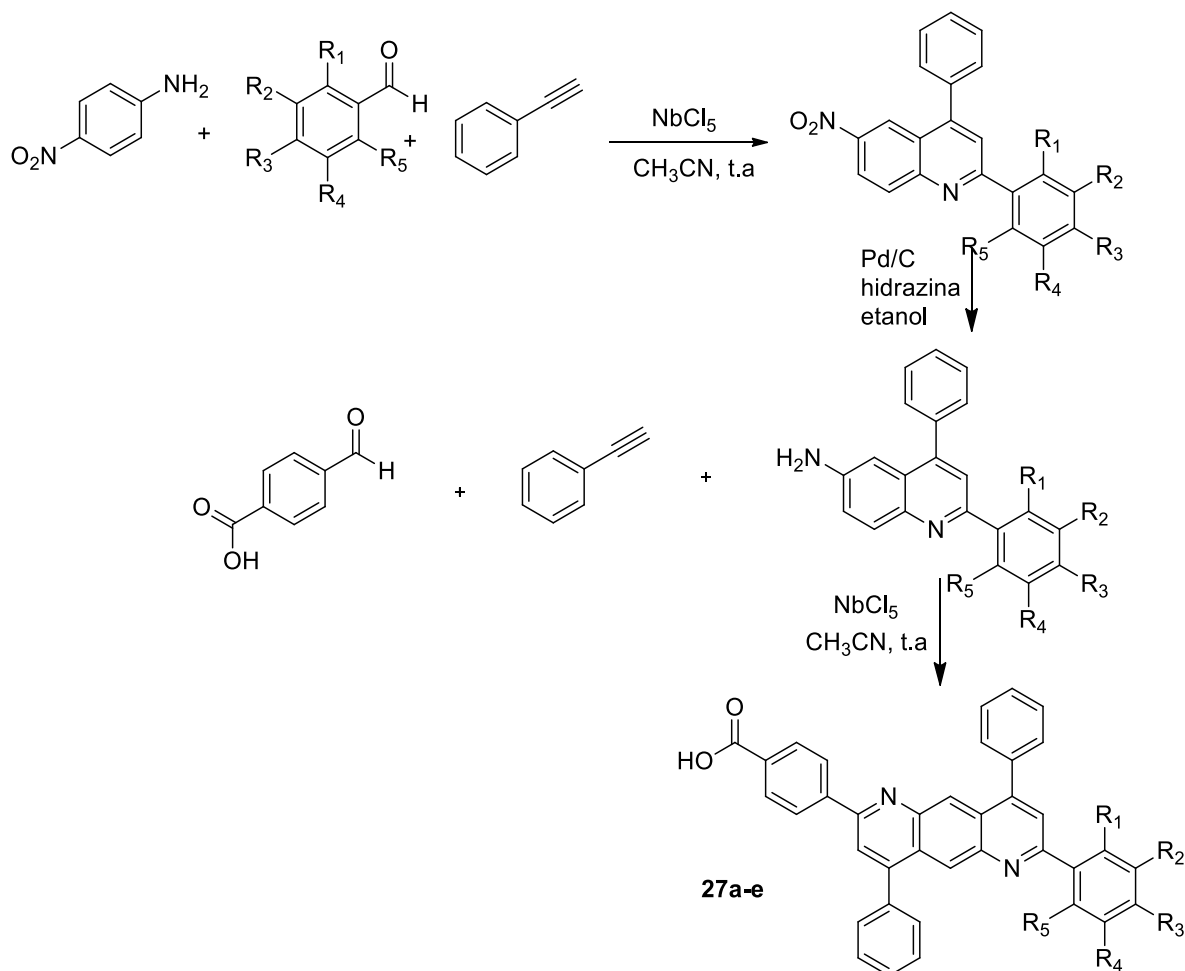
Com este método podem ser sintetizadas antrazolinas simétricas e assimétricas dependendo do substituinte da primeira ou da terceira etapa. Outra importante característica destes compostos é que emitem luz nos comprimentos de onda do azul, verde, amarelo e laranja dependendo as condições e substituintes inseridos no núcleo como poderá ser visto na

Atividades realizadas e discussão dos resultados

sessão de caracterização dos compostos sintetizados (TONZOLA et al., 2003; AHMED et al., 2008; LIU et al., 2010; SHIRI et al., 2012).

Com base nos objetivos da utilização dos compostos como corantes em DSSCs e sabendo que é essencial a utilização de um grupo de ancoragem, tirou-se proveito dos resultados obtidos nos primeiros estudos reacionais, onde foi visto a importância de um derivado benzaldeído contendo um grupo retirador de elétrons e derivados quinolínicos contendo grupos doadores, deste modo puderam ser sintetizados os seguintes derivados antrazolínicos mostrados no Esquema 37 a partir de compostos quinolínicos (RMN ^1H e ^{13}C em apêndice).

Esquema 37: síntese de antrazolina D- π -A



Na Tabela 15 vemos os substituintes utilizados na primeira RMC, na segunda etapa da RMC o 4-carboxibenzaldeído foi fixado permitindo a síntese de derivados antrazolínicos do tipo D- π -A. Os rendimentos são mostrados na tabela.

Tabela 15: Rendimentos reacionais dos derivados antrazolínicos.

	R1	R2	R3	R4	R5	Rendimento (%)
27a	H	H	OCH ₃	H	H	47
27b	CH ₃	H	H	H	H	59
27c	H	CH ₃	H	H	H	57
27d	H	H	C ₆ H ₅	H	H	47
27e	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	58

Em geral foram obtidos bons resultados, com exceção de quando utilizamos o derivado de benzaldeído contendo OCH₃ e o derivado C₆H₅. Com o procedimento de síntese *one-pot*, possivelmente pode-se aumentar o rendimento das reações, por eliminar uma etapa de purificação. Outro adicional importante para o aumento dos rendimentos é a utilização do *p*-cloroanil como agente oxidante na reação como mostrado no trabalho de Bartolomeu e colaboradores (BARTOLOMEU et al, 2018). Mais adiante, serão mostradas as caracterizações destes derivados para avaliar a melhoria das propriedades em relação às quinolinas das quais foram sintetizadas.

Por fim os derivados de antrazolina despertaram tanto interesse que decidimos também realizar uma revisão mais profunda com o histórico de síntese e aplicações destes compostos. Este documento foi submetido para futura publicação.

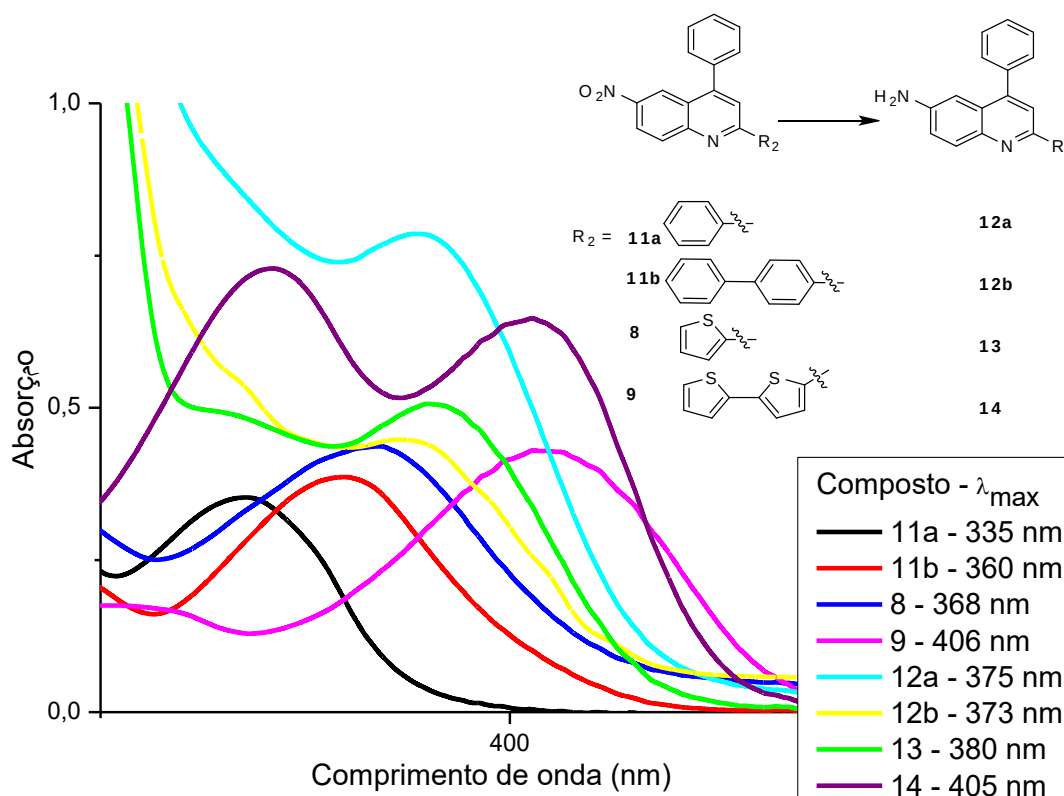
3.13 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS COM UNIDADES TIOFENO SINTETIZADOS.

Algumas características são desejadas para um corante sensibilizador de dispositivos fotoeletroquímicos de Grätzel, entre elas estão à estabilidade fotoquímica, grande possibilidade de doar elétrons no estado excitado e absorção de energia na região do visível do espectro solar.

Portanto, de início a caracterização óptica dos compostos sintetizados foram realizadas através da análise dos espectros de absorção no UV-Vis e fluorescência em solução, onde pode-se obter informações necessárias para entender os processos fotoquímicos e fotofísicos que os compostos apresentam, obtendo informações a respeito da estrutura eletrônica dos compostos estudados, bem como informações a respeito de seus processos de emissão e absorção. As análises objetivam avaliar as características fotofísicas mencionadas no parágrafo anterior e como as mesmas irão variar em função dos diferentes substituintes na estrutura básica quinolínica.

A priori foi feita uma análise do deslocamento do λ_{max} comparando o espectro dos derivados quinolínicos com uma e duas unidades de tiofeno ou fenil substituindo na posição 2. Estes derivados quinolínicos com uma e duas unidades fenil na posição dois já foram sintetizados e investigados quanto as propriedades óticas. Os resultados foram publicados no *Journal of Fluorescence* (DOS SANTOS et al., 2017). Na Figura 22 pode-se observar a absorção destas moléculas em etanol.

Figura 22: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda dos derivados quinolínicos sintetizados.



Foi observado que quando temos o tiofeno no lugar do substituinte fenílico o $\lambda_{\max}$ é deslocado batocrômicamente, mostrando assim a importância do tiofeno. Ao aumentar o número de unidades seja do tiofeno ou do substituinte fenílico o $\lambda_{\max}$ também aumenta. No caso do aumento de unidades do substituinte fenílico temos um deslocamento de 25 nm. Quando o aumento da unidade é do tiofeno este deslocamento é de 38 nm. Este aumento pela adição da segunda unidade era esperado, pois esse efeito se deve ao aumento da conjugação da molécula e consequentemente a deslocalização eletrônica que é algo importante para a aplicação destas como corante em células solares, por exemplo. Por outro lado ainda serão discutidos neste trabalho os efeitos desses substituintes no rendimento quântico de fluorescência, pois eles diminuem a rigidez da molécula e isso tende a diminuir também estes valores.

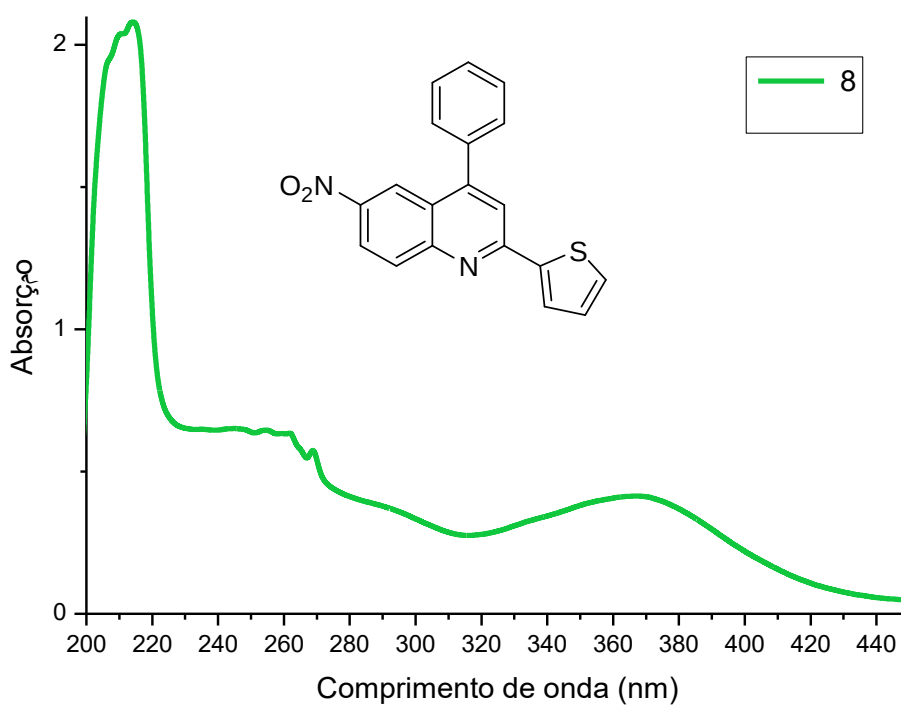
Outro aspecto importante é a presença do grupo amino que desloca batocromicamente o λ_{max} em relação ao grupo nitro, com exceção do composto **14** (Figura 22), onde as duas unidades de tiofeno atuam mais fortemente no deslocamento, assim o grupo amino tem pouca influência e acaba deslocando hipsocromicamente o λ_{max} . Mas ainda observa-se que este composto **14** apresenta uma maior capacidade de absorção na região do visível, com duas bandas de alta intensidade.

O máximo de absorção do composto **9** é deslocado para o vermelho em comparação com o composto **8**. Sabe-se a partir dos dados da literatura que a banda de absorção máxima desloca para comprimentos de onda mais longo quando aumentamos a força dos doadores de elétrons contido na molécula (ELANGO VAN et al., 2004). Aqui se tem um efeito oposto, a absorção máxima do composto **9** com grupo nitro está mais deslocada para o vermelho do que com o grupo amino da molécula **14**, apesar da diferença ser mínima. Isso sugere que a transferência de carga na molécula **9** é mais facilitada do que em **14**.

Os valores de absorbância dos derivados aminoquinolínicos variam de 0,3 à 0,8 como visto na Figura 23, para compostos solubilizados em etanol na concentração em torno de 5×10^{-6} mol.L⁻¹. Usando equação de Lambert-Beer para calcular os coeficientes de absortividade molar (ϵ) destes derivados, encontramos que em geral os resultados de ϵ são da ordem de 10^4 L.mol⁻¹.cm⁻¹ e confirmam que estão de acordo com as transições do tipo π - π^* .

Todos os compostos exibiram três grupos de bandas, similar ao que ocorre no espectro obtidos de quinolinas 2,4-dissubstituídas (ROTZOLL et al., 2010). O gráfico de absorção da Figura 22, as bandas de maior energia foram ocultadas para melhor visualização, assim na Figura 23 podemos ver o espectro com as três bandas de absorção.

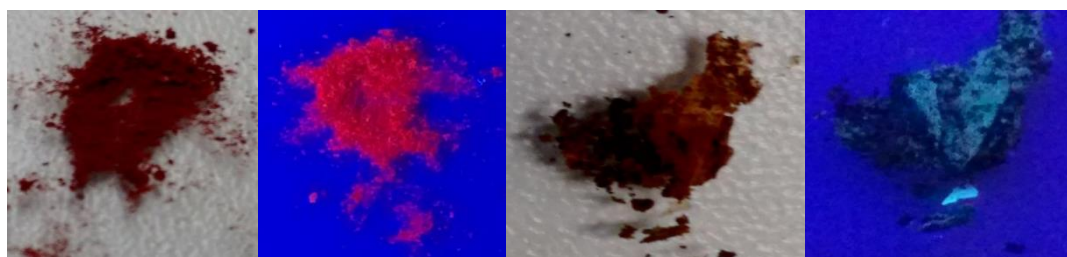
Figura 23: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do composto 8.



A principal banda de absorção associada à quinolína está entre 320 e 440 nm. Esta banda é atribuída a transição $\pi-\pi^*$ pertencente ao núcleo quinolínico. O pico máximo de 368 nm no caso do composto **8** é devido a absorção S_0-S_1 (CHOU et al., 2002).

Foram registradas imagens que mostram que mesmo em estado sólido podemos observar a fluorescência dos compostos com tiofeno substituído (Figura 24). O mesmo não acontece para as quinolinas com fenilas.

Figura 24: Fluorescência do composto 9 e 14 em estado sólido, sem e com irradiação sobre luz à 365 nm.



Tudo isto nos encoraja mais ainda a aprofundar os estudos detalhados a respeito destes derivados quinolínicos contendo de uma a três unidades de tiofeno (DOS SANTOS et al, 2019).

Como é mostrado no trabalho de Slodek e colaboradores (SLODEK et al., 2014), a estrutura molecular desta molécula sintetizada foi confirmada por cristalografia de raios-X, a molécula é estabilizada por interações de empilhamento π . Estas interações podem causar a extinção da fluorescência em alguns compostos, mas em outros as interações de empilhamento podem aumentar a fluorescência para comprimentos de onda mais elevados no estado sólido, por isso é interessante o composto apresentar este tipo de interação para certas aplicações (ex. OLEDs) (MIZUKAMI et al., 2005).

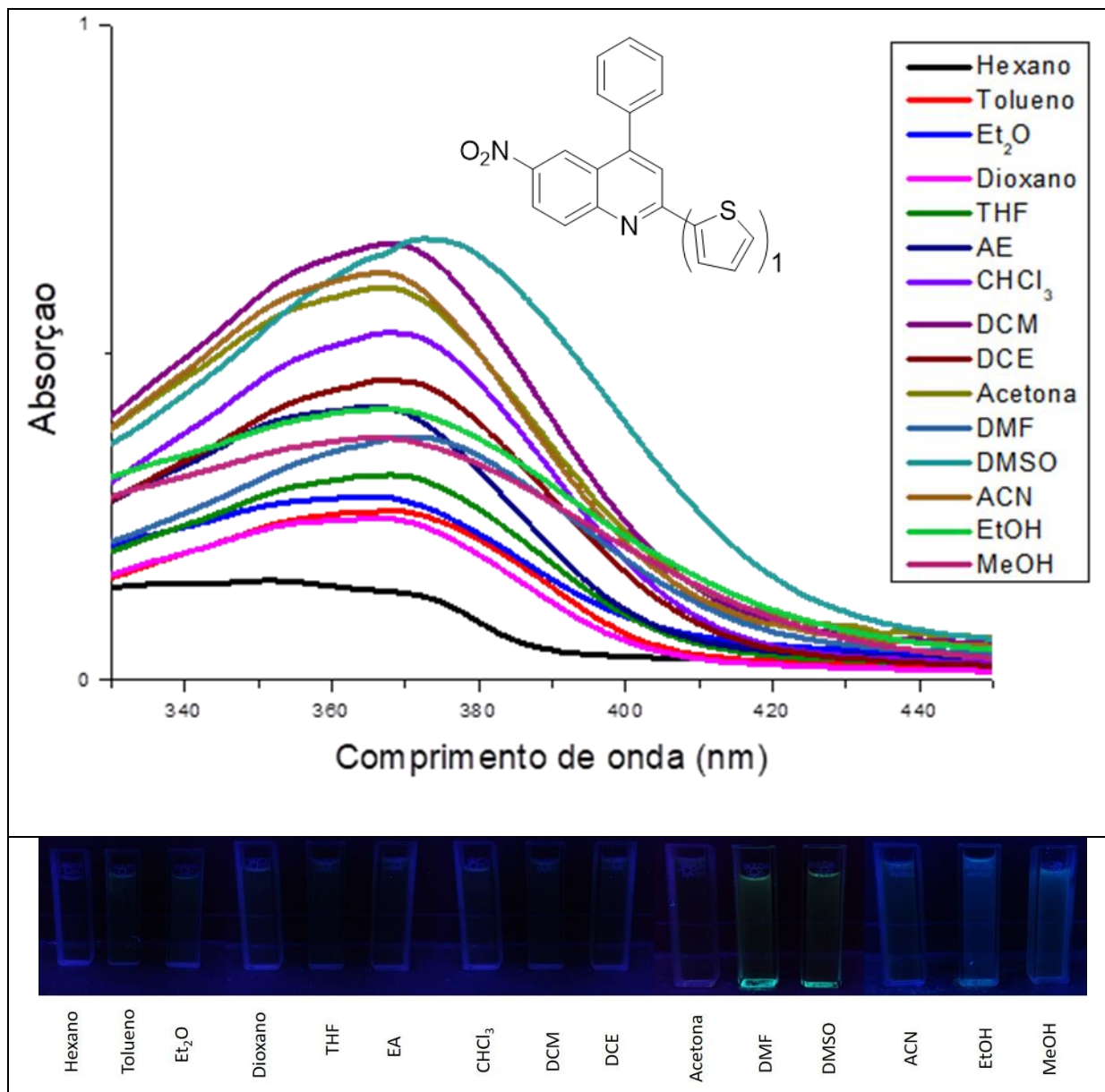
3.13.1 Efeito do solvente – estudo do solvatocromismo dos derivados quinolínicos sintetizados.

Aqui foi feita a caracterização das bandas de absorção dos compostos e observação dos efeitos batocrômico ou hipsocrômico em função dos substituintes e o solvatocromismo em função da polaridade dos solventes (ZHANG, KALE, JENEKHE, 2002). As Figuras 25, 26, 27 e 28 mostram o gráfico de absorção dos derivados quinolínicos em vários solventes e as respectivas emissões em cada solvente, utilizando luz UV 365nm. Como citado anteriormente, um trabalho semelhante já foi realizado por nós, porém o estudo envolveu derivados quinolínicos com anéis fenílicos (uma ou duas unidades) ao invés de tiofênico na posição 2 (DOS SANTOS et al., 2017). Este trabalho pode ser utilizado para a comparação do efeito da troca de um anel fenil por um tiofeno. Pôde ser visto que houve uma maior

Atividades realizadas e discussão dos resultados

amplitude nos valores de deslocamento do máximo de absorção quanto utilizado o tiofeno como substituinte. A Tabela 16 irá resumir os valores de comprimento de onda máximo de absorção.

Figura 25: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do derivado quinolínico **8**

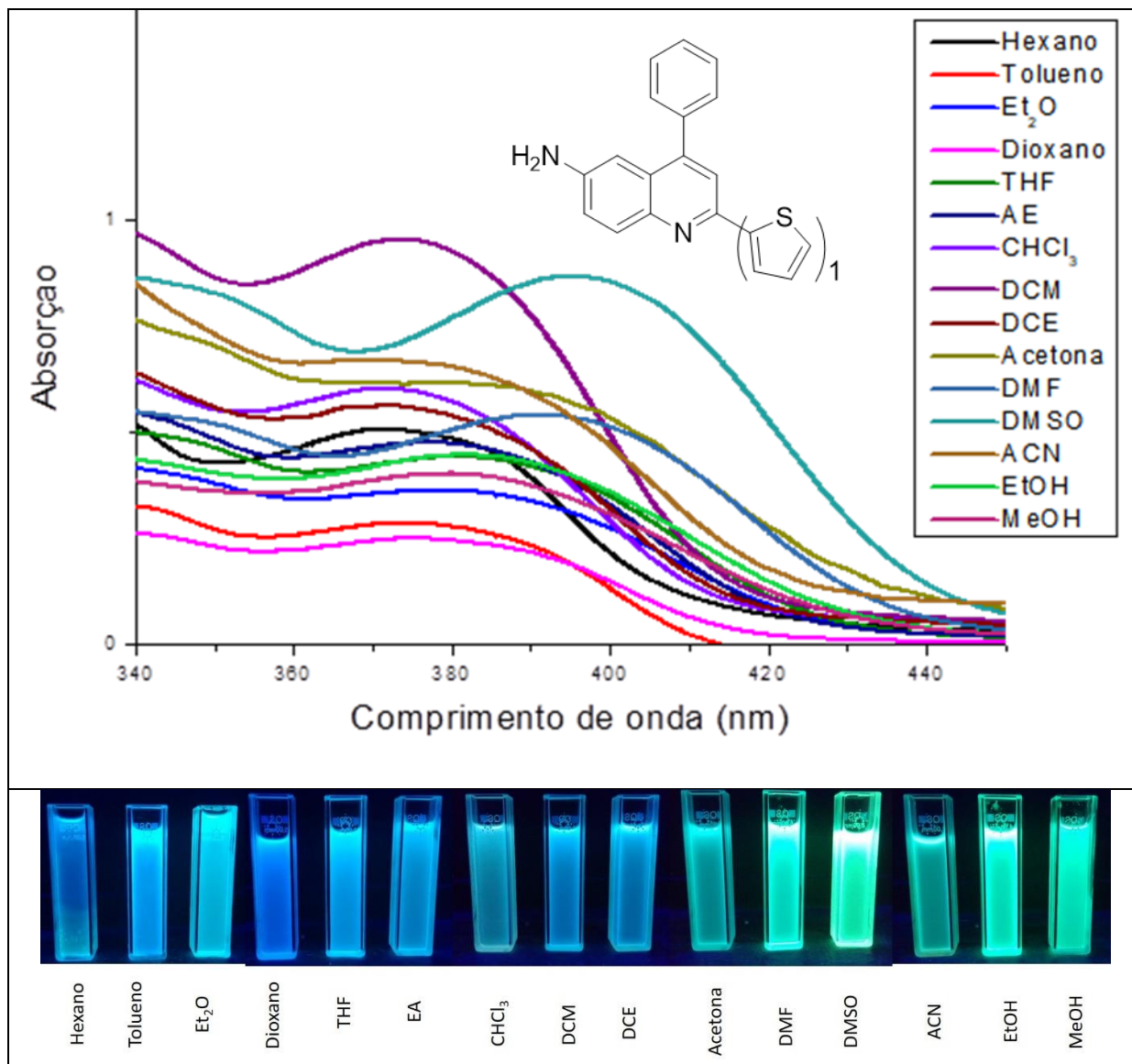


Na Figura 25 não se nota emissão na maioria dos solventes, apenas em DMF e DMSO que pode-se observar uma fraca emissão verde, estes solventes foram os que mais deslocaram

Atividades realizadas e discussão dos resultados

batocromicamente o $\lambda_{\max}$ e também pela viscosidade são os que mais limitam o movimento da molécula em solução.

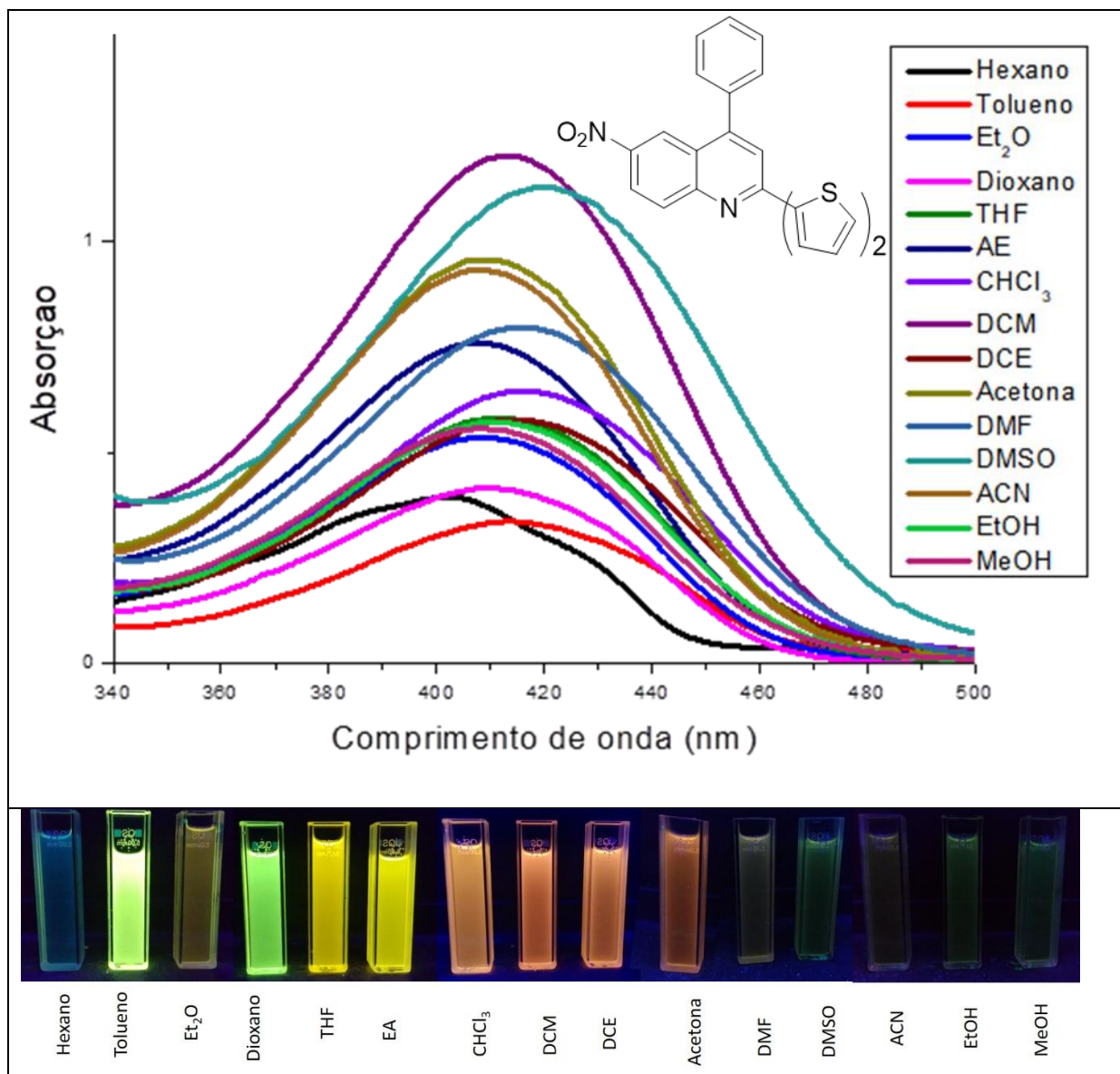
Figura 26: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do derivado quinolínico 13



Na Figura 26 observa-se a emissão em todos os solventes, variando do azul ao verde. Essa emissão mostra atuação do grupo amino no derivado quinolínico com apenas uma unidade tiofeno.

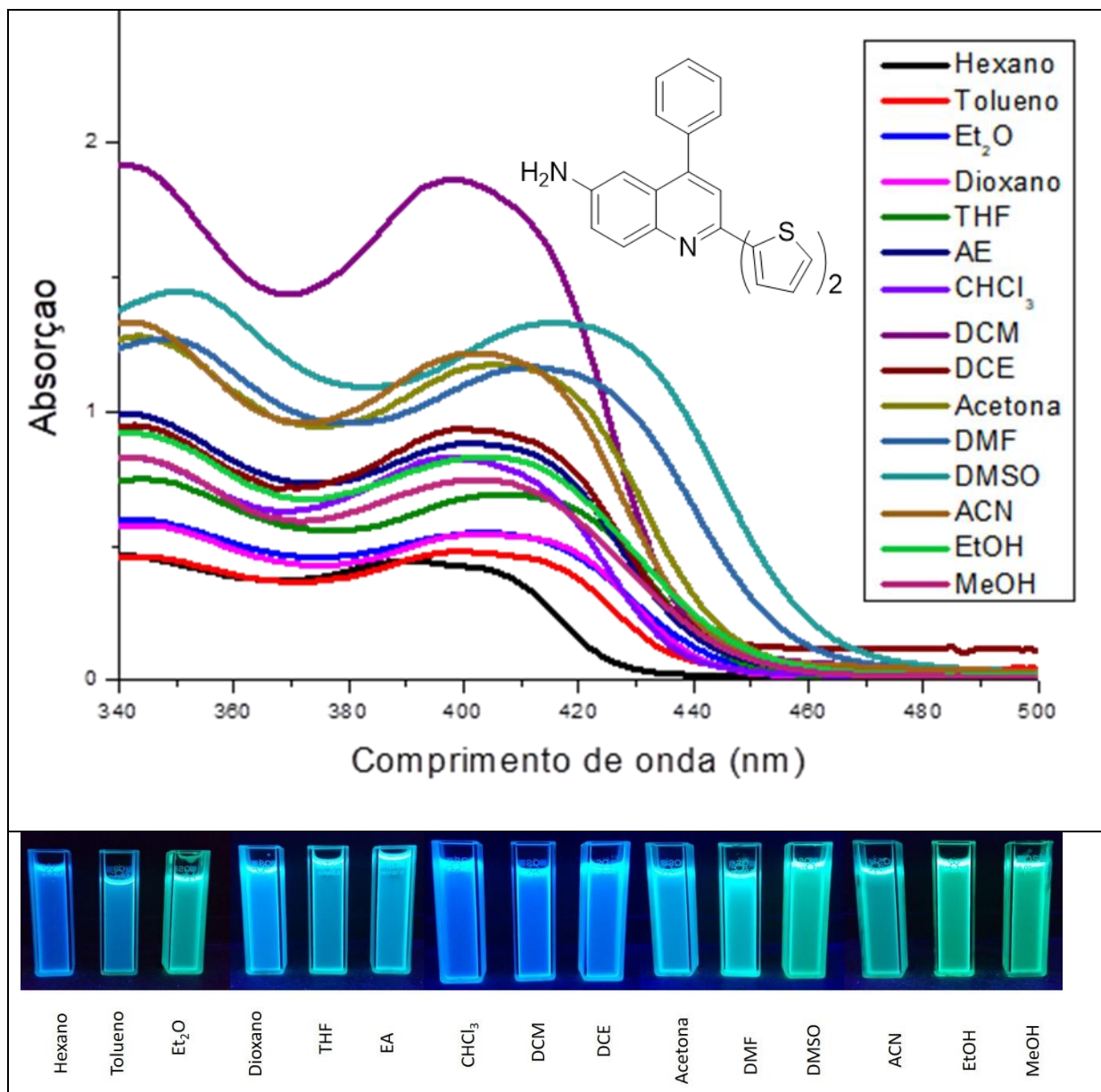
Atividades realizadas e discussão dos resultados

Figura 27: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do derivado quinolínico 9



A Figura 27 mostra o efeito causado pela segunda unidade de tiofeno ligado ao núcleo quinolínico, onde podemos ver claramente fortes emissões em tons de verde, amarelo, laranja e azul.

Figura 28: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do derivado quinolínico 14



Na Figura 28, com a molécula contendo duas unidades tiofeno e o grupo amino na posição 6, observa-se as emissões que apresentam variações em tonalidades de verde e azul.

A Tabela 16 resume os valores de comprimento de onda máximo de absorção dos quatro derivados quinolínicos contendo uma ou duas unidades de tiofeno na posição 2 do núcleo quinolínico e contendo o grupo nitro ou amino na posição 6.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

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

	Constante dielétrica (20°C)	8	9	13	14
Hexano	1,9	352	371	403	390
Dioxano	2,2	367	375	411	403
Tolueno	2,4	368	374	413	398
Et ₂ O	4,3	366	379	409	404
CHCl ₃	4,8	368	372	416	398
AE	6	365	377	407	401
THF	7,6	368	381	412	406
DCM	9,1	368	374	414	398
DCE	10,4	367	372	414	399
Acetona	20,6	368	379	409	405
EtOH	22,4	368	380	406	405
MeOH	32,6	365	380	409	402
DMF	36,7	370	391	415	411
ACN	37,5	367	375	409	402
DMSO	46,6	373	395	421	415

Nota-se que o solvente apresenta influência sobre o deslocamento do comprimento de onda da quinolína, pode-se destacar o efeito da constante dielétrica sobre essa molécula ao observar que entre o solvente de menor constante dielétrica e o de maior existe uma diferença de 21, 24, 18 e 25 nm, para os compostos **8**, **9**, **13** e **14** respectivamente. Os compostos **9** e **14** sofrem maior influência em relação a constante dielétrica. Mas é observado também que apenas a constante dielétrica não dá um padrão de comportamento na absorção dos compostos, pois este fenômeno depende também da viscosidade, polaridade e

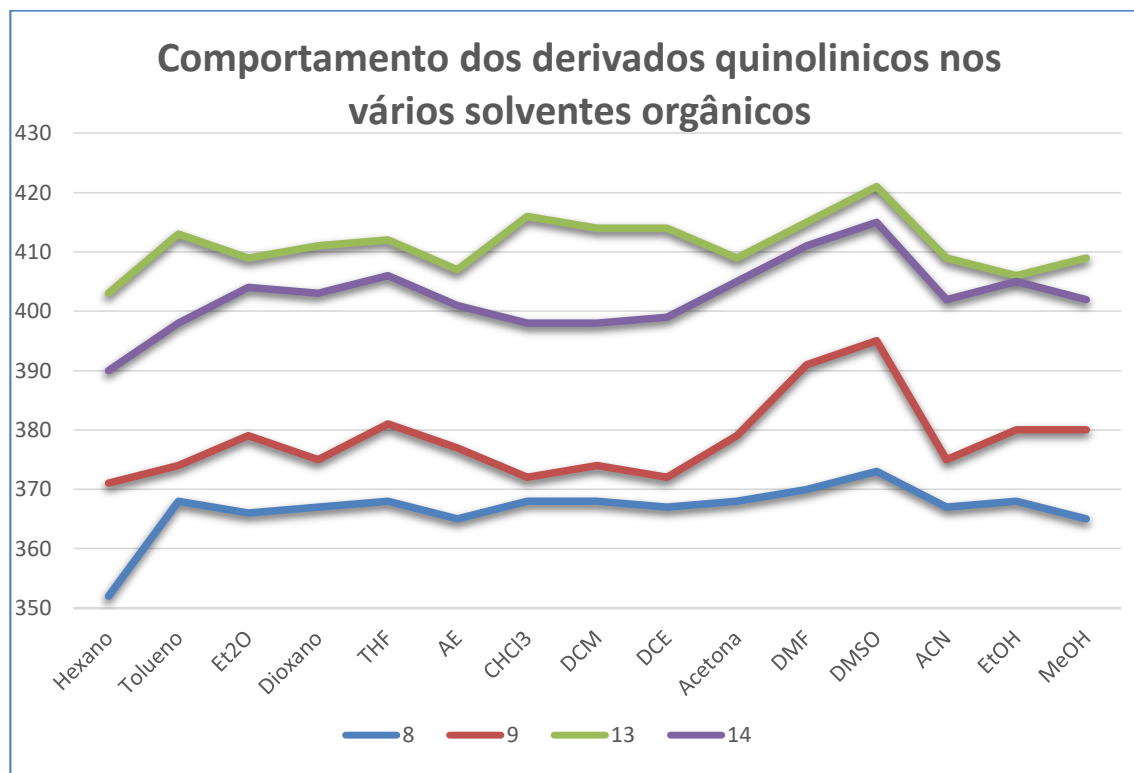
consequentemente a solubilidade do mesmo, fatores estes que causam uma mudança na estrutura eletrônica do cromóforo.

Apesar de não haver este padrão nos espectros de absorção dos compostos em função da mudança de solvente, mas sabe-se que um deslocamento hipsocrômico (aumento de energia) com o aumento da polaridade do solvente indica que o estado fundamental tende a ser melhor solvatado por solventes apolares. Assim como foi observado com o hexano e o DMSO que apresentam uma diferença de 18 à 25 nm no λ_{max} , pode se dizer que o estado fundamental é melhor solvatado por solventes com a maior polaridade, no caso o DMSO que apresenta menor energia.

Os espectros de absorção não serão afetados pelo solvente se a interação ocorrer somente no estado excitado da molécula (LAKOWICZ, 1999; SUPPAN, 1990). Nota-se nos espectros uma mudança tanto na intensidade quanto no deslocamento de absorção e isso nos leva a dizer que há interação entre o solvente e a molécula em seu estado fundamental.

Para facilitar a análise geral do comportamento dos derivados quinolínicos nos diversos solventes, foi construído o gráfico da Figura 29.

Figura 29: Gráfico do comprimento de onda máximo dos derivados quinolínicos em função dos solventes.



Em geral observa-se que em hexano todos os compostos apresentaram os menores valores, com grande deslocamento hipsocrômico para a molécula **8**. Algumas alterações acontecem nos outros solventes, mas o destaque está em DMSO e DMF que deslocam batocrômicamente o $\lambda_{\max}$. Os valores de deslocamento acompanharam um padrão de comportamento para todos os compostos e do maior para o menor pode-se observar o comprimento de onda independente do solvente se manteve na ordem **13**>**14**>**9**>**8**. Onde o derivado quinolínico **8**, se mantém com a linha mais estável conforme há troca do solvente, já os outros derivados mostram um comportamento menos linear em relação a mudança do solvente.

Assim por apresentar essa característica de influência da polaridade do solvente esses compostos podem ser chamados de solvatocrômicos. Todos os resultados obtidos neste estudo

são importantes para aplicações práticas e na química quântica no design de corantes funcionais.

Aqui ainda fica uma lacuna para estudos futuros de solvatocromismo nos ensaios de emissão de fluorescência destes compostos. Com estes dados, pode-se obter valores de deslocamento de Stokes que serão essenciais para a realização de um estudo completo de equações já citadas na introdução desta tese (ex. Lippert-Mattaga, Mc-Rae, Weller, Balshiev's, Bilot-Kawski's, Kawski-Chamma-Viallet's, entre outras).

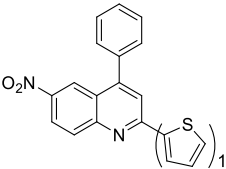
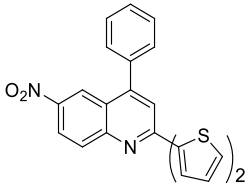
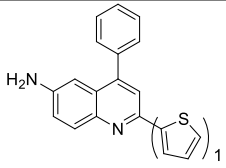
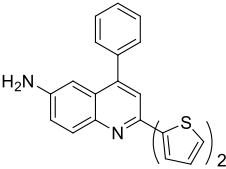
3.13.2 Caracterização física e química dos derivados quinolínicos das etapas subsequentes a RMC.

Cada modificação estrutural e cada grupo substituinte nos derivados quinolínicos, dão mudanças de propriedades que na maioria das vezes torna a molécula direcionada a diversas aplicações. Como foi mencionado na parte da síntese dos compostos com diferentes tipos de grupo na posição 6 do núcleo quinolínico, o comportamento dos derivados se mostrou semelhante para as diferentes quinolinas sintetizadas, ou seja, temos um padrão de comportamento conforme o grupo adicionado nesta posição, na maioria das vezes independente do substituinte da posição 2 ser uma de fenila ou um grupo tiofeno.

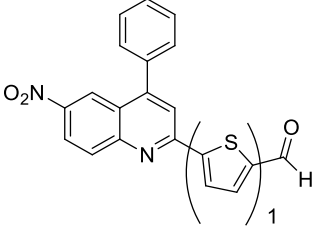
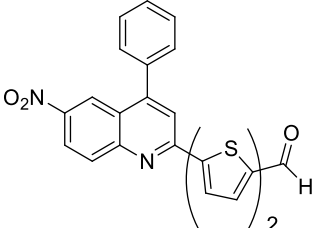
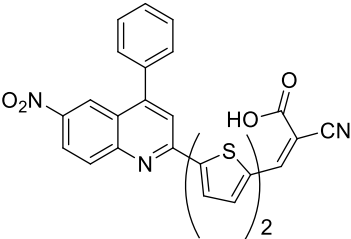
A Tabela 17 resume os valores obtidos na análise de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência, assim como os valores do deslocamento de Stokes e rendimento quântico de fluorescência dos primeiros derivados quinolínicos sintetizados que serão discutidos nas próximas páginas, onde serão mostrados os espectros de absorção e emissão dos mesmos.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Tabela 17: Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência dos derivados quinolínicos.

	Estrutura	Eg_{opt} (nm)^a	Eg_{opt} (eV)	Área fluorescência	Fluorescência (nm)	UV-vis (nm)	Absorbância (U.A)	Δ_{Stk}	Φ_f (%)
8		443	2,79	246,22	464	370	0,05369	94	0,86
9		519	2,38	1541,81	580	410	0,10578	170	2,72
13		463	2,63	5484,965	469	372	0,0508	97	20,20
14		479	2,58	5408,305	465	398	0,0952	67	10,61

Atividades realizadas e discussão dos resultados

	Estrutura	Eg_{opt} (nm)^a	Eg_{opt} (eV)	Área fluorescência	Fluorescência (nm)	UV-vis (nm)	Absorbância (U.A)	Δ_{Stk}	Φ_f (%)
20		437	2,83	581,4475	464	371	0,0842	93	1,28
21		506	2,45	1657,355	542	408	0,10183	134	3,04
23		502	2,47	4472,13	543	415	0,2327	128	3,58

(a) Estimado a partir do máximo de emissão em soluções de diclorometano $E_{g_{opt}} = 1241 / \lambda_{em}$

A mudança do deslocamento de Stokes reflete a capacidade do estado excitado de se reorganizar para um estado de energia mais baixo antes da fotoemissão (JONES et al., 2007). Assim como observado, o grupo nitro (NO_2) que é forte retirador de elétrons facilita a processos de relaxamento no estado excitado, aumentando as propriedades aceptoras do anel quinolínico. Enquanto o grupo amino aumenta a densidade de elétrons dentro do anel de quinolína e desestabiliza o estado excitado, o máximo de emissão muda para energias superiores, mas devido a presença das unidades de tiofeno este comportamento é alterado, fazendo com que a carga seja distribuída nesses grupos também (CZAPLINSKA et al., 2017)

Os valores para deslocamentos de Stokes foram obtidos entre 67 a 170 nm, isso mostra a perda de energia no estado excitado devido a rearranjos ou mudanças na estrutura da molécula. Esse deslocamento é atribuído a uma rápida relaxação da estrutura para níveis vibracionais mais baixos a partir de S_1 e os vários processos que acontecem após a absorção da luz (diagrama de Jablonski), outro fator que faz com que tenha essa perda de energia é o efeito das interações do solvente com o estado excitado da molécula. Os grupos ligados às unidades de tiofeno tendem a causar um aumento no deslocamento de Stokes quando na outra extremidade da molécula se tem o grupo nitro, como foi observado (**20**, **21** e **23**). O largo deslocamento de Stokes corresponde com transferência de carga intramolecular (ICT). Um exemplo foi o grande deslocamento de Stokes observado em **9** (170 nm) (SLODEK et al., 2014), este alto valor é em geral observado nos compostos com grupo nitro e com duas unidades de tiofeno, independente do grupo que foi ligado ao anel tiofênico (**21** e **23**). Os compostos com uma unidade de tiofeno permanecem com valores entre 93-97 nm, diferente do que ocorre com o composto **9** quando tem o grupo nitro trocado por um grupo amino e seu deslocamento de Stokes cai de 170 nm para 67 nm.

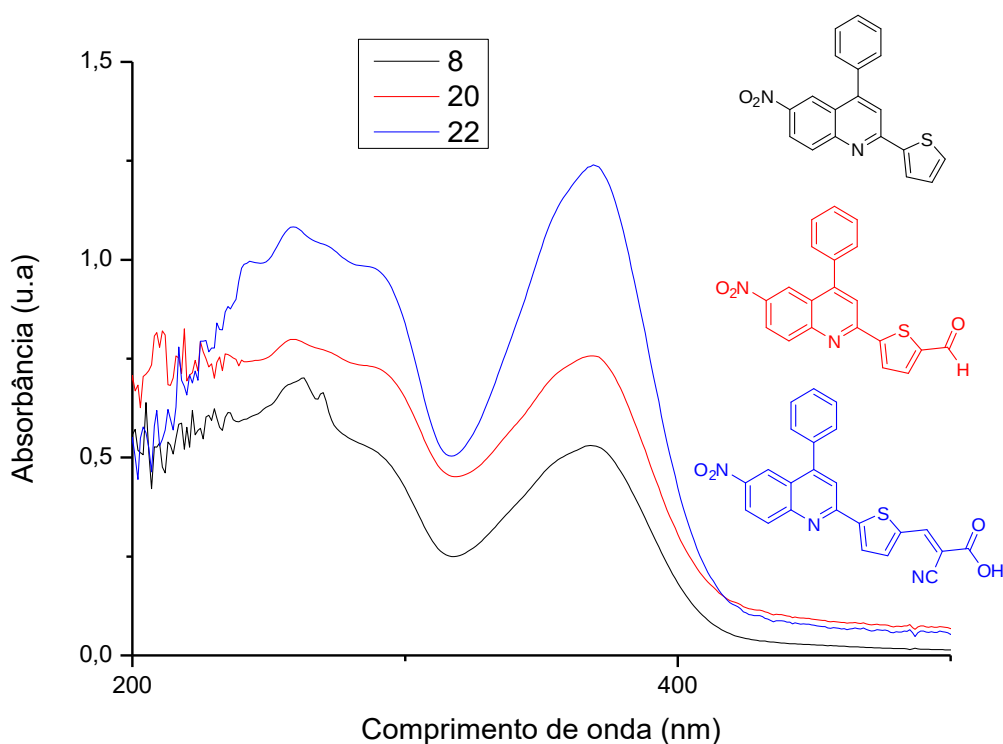
O rendimento quântico é um importante fator para compostos emissores de luz, a análise das substituições no núcleo quinolínico pode ajudar a entender melhor os efeitos causados sobre as propriedades fotoluminescentes e isso é de grande interesse da química dos materiais. Para o cálculo do rendimento quântico de fluorescência que expressa matematicamente o quanto de fótons foi emitido pela espécie dividido pelo quanto de fótons foi absorvido pela mesma, foi utilizado o método de padrão secundário onde foi usado um composto de Φ_f já conhecido (9,10-difenilantraceno, Φ_f 0,90). Os compostos foram solubilizados em clorofórmio ou etanol e a concentração padrão utilizada foi em torno de 5×10^{-6} M.

Os valores de rendimento quântico de fluorescência na Tabela 17 foram mostrados em porcentagem, assim observa-se as moléculas com grupo nitro não apresentam valores significativos de Φ_f , porém o aumento da cadeia de tiofeno ligada anel aumenta estes valores em até 3 vezes. Novamente pode-se observar o efeito da troca do grupo nitro pelo grupo amino, aumentando consideravelmente o rendimento quântico de fluorescência. Aqui é observado um efeito menor da supressão da fluorescência pelo grupo nitro no derivado com duas unidades de tiofeno, confirmando desta maneira a importância do aumento da cadeia como mostrado nos ensaios de solvatocromismo que já foram reportados em itens anteriores. Outra observação no Φ_f é feita quando se insere o grupamento aldeído na molécula e também a unidade derivada do ácido cianoacético, onde para os compostos formilados (**20** e **21**) houve um aumento do Φ_f em comparação as moléculas **8** e **9**. Observa-se também esse aumento em relação ao composto **23** que apresenta o maior valor entre as moléculas com o grupo nitro (NO_2).

As diferenças e observações feitas sobre os espectros de absorção comparativo entre as nitroquinolinas e aminoquinolinas com uma ou duas unidades de tiofeno já foram discutidas

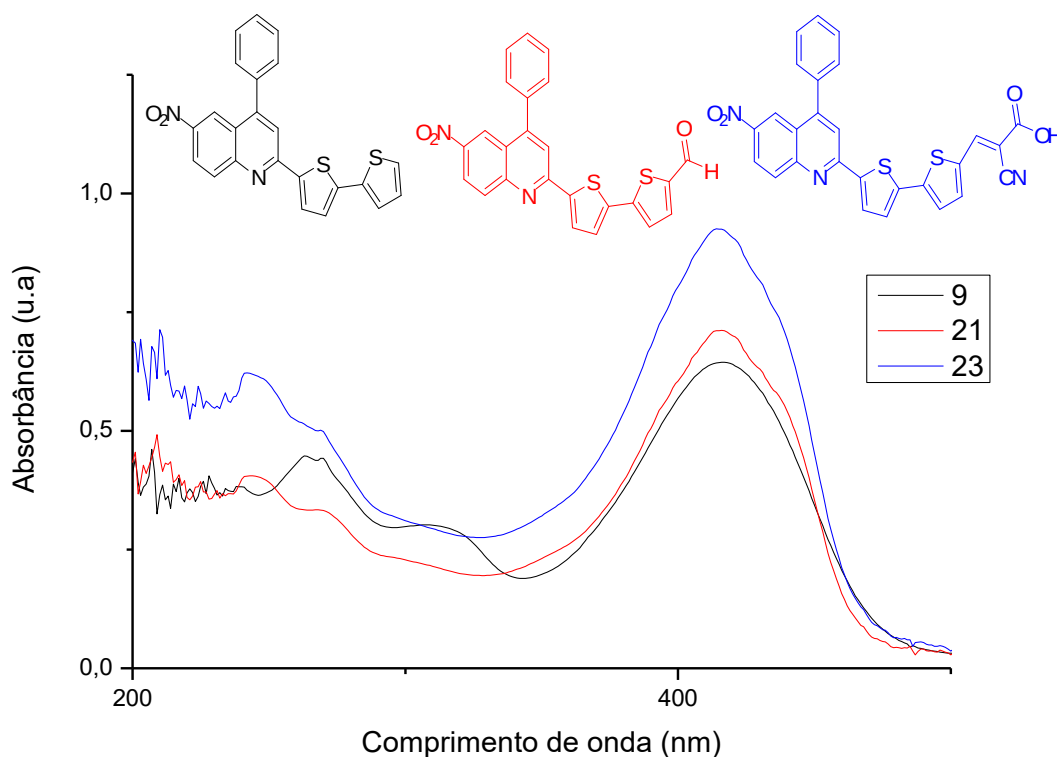
num item anterior, aqui foi feito um estudo com as inserções de grupos nas unidades tiofeno. Os espectros de absorção das amostras **8**, **20** e **22** são as nitroquinolinas com uma unidade de tiofeno como substituinte na posição 2, onde a amostra **8** contendo tiofeno com nenhum grupo ligado ao anel, a amostra **20** que é a formilada e o composto **22** que contém o grupamento do ácido cianoacético como aceptor/ancoragem. Ao analisar os espectros, em termos energéticos de absorção, pouca mudança ocorre nas modificações feitas nesses derivados. Porém mantendo a mesma concentração dos compostos observa-se o aumento da intensidade na sequência **8**, **20**, **22** (Figura 30). Este mesmo comportamento pôde ser observado nos cálculos DFT (DOS SANTOS et al, 2019).

Figura 30: Espectro de absorção dos derivados quinolínicos com uma unidade tiofeno



Os espectros de absorção das amostras **9**, **21** e **23** são das nitroquinolinas com duas unidades de tiofeno como substituinte na posição 2, onde se tem a amostra **9** contendo tiofeno nenhum grupo ligado ao anel, a amostra **21** que é a formilada e o composto **23** que contém o grupamento do ácido cianoacético comoceptor/ancoragem. Aqui também ao serem analisados os espectros, em termos energéticos de absorção, poucas mudanças ocorrem nas modificações feitas nesses derivados quinolínicos (Figura 31). Porém novamente mantendo a mesma concentração dos compostos observa-se o aumento da intensidade da banda principal na sequência **9**, **21**, **23**.

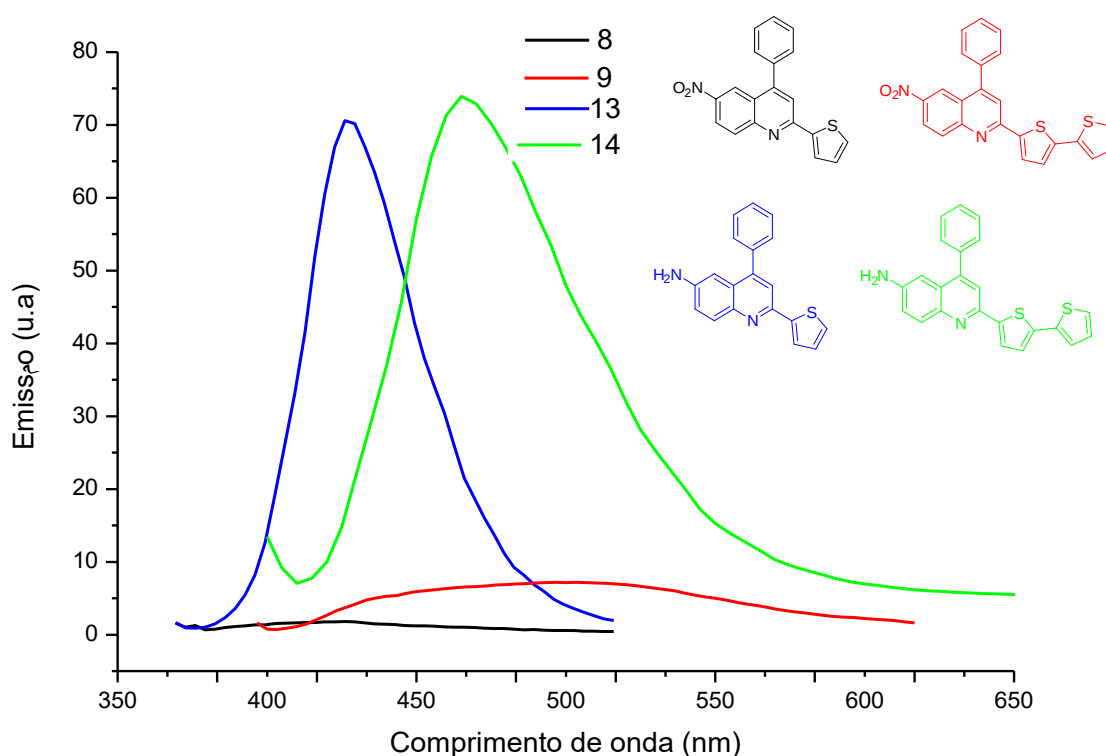
Figura 31: Espectro de absorção dos derivados quinolínicos com duas unidades tiofeno



Em geral as moléculas com duas unidades de tiofeno substituídos apresentaram um deslocamento batocrômico em relação aquelas com apenas uma unidade, independente do grupo ligado ao tiofeno.

Para se ter uma comparação em relação às substituições, foi feita a medida de emissão de fluorescência. A influência do comprimento de onda de excitação nas propriedades de fotoluminescência também foi verificada e não foi observado efeito na posição do máximo de emissão, mas sim na intensidade e a fotoluminescência mais intensa foi encontrada para a emissão com excitação no máximo da banda de absorção. Desta maneira os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos a partir da excitação nos comprimentos de onda de absorção máximos e a concentração utilizada foi em torno de 5×10^{-5} M (Figura 32 e Figura 33).

Figura 32: Espectro de emissão dos derivados quinolínicos.

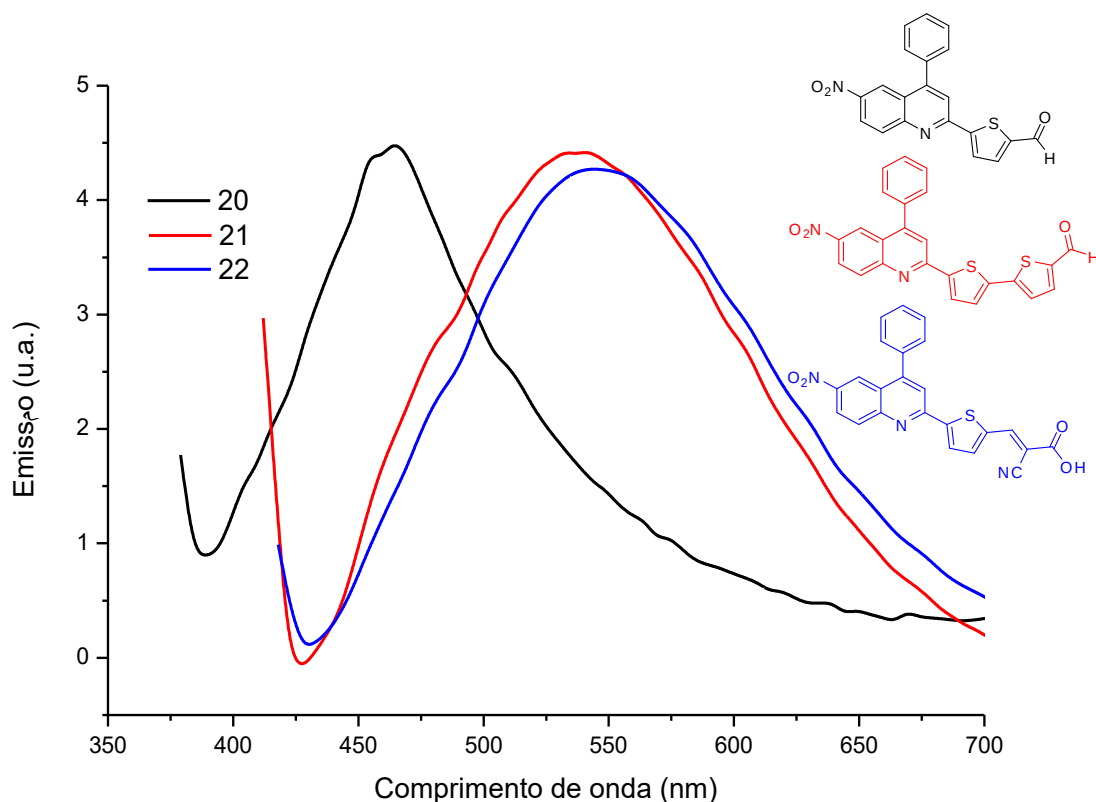


Na Figura 32 é observado o mesmo comportamento das quinolinas contendo o grupo nitro conforme já publicado recentemente junto a revista *Journal of Fluorescence* (DOS SANTOS et al., 2017) onde a fluorescência é extinta ou tem-se uma baixa intensidade, não

apresentando um comportamento parabólico intenso como nos compostos fluorescentes. Mas aqui ainda é notada a importância das unidades tiofeno no deslocamento eletrônico da molécula, observando que mesmo a amostra contendo o grupo nitro, ainda é possível observar uma área de fluorescência quando o derivado quinolínico contém duas unidades tiofeno substituídas (**9**), com comprimento máximo de emissão em torno de 580 nm. Um deslocamento para regiões de menor energia é observado na medida da fluorescência em solução quando este grupo nitro é substituído pelo grupo amino na molécula com uma unidade substituída de tiofeno (**13**), apresentando λ_{em} em torno de 469 nm. Este mesmo comportamento é observado para a molécula com duas unidades de tiofeno substituído (**14**) com intensa área de emissão, apresentando máximo de torno de 465 nm.

Na Figura 33 pode ser visto que a intensidade de emissão dos compostos com o grupo nitro não se alteram muito, mesmo com a formulação da molécula ou com a adição do grupamento do ácido cianoacético, apresentando um comportamento parabólico das curvas. Mas a diferença no deslocamento de comprimento de onda de emissão é de 78 e 79 nm para **21** e **23**, respectivamente.

Figura 33: Espectro de emissão dos derivados quinolínicos.

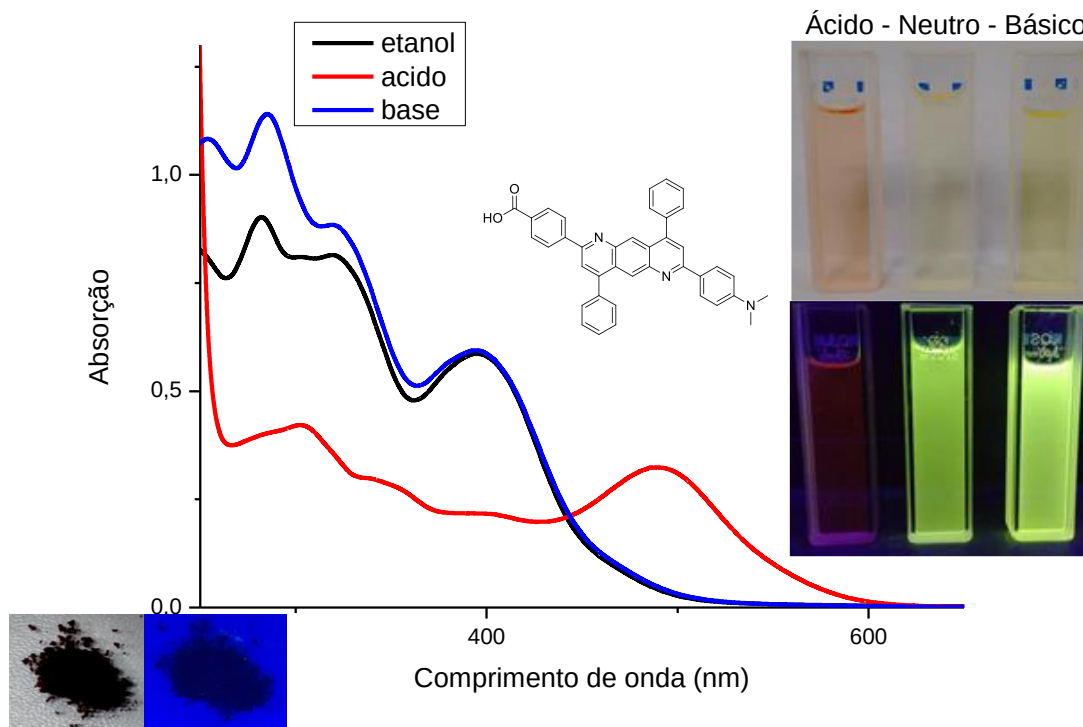


Em geral pode se observar que as moléculas em sua maioria apresentam um comportamento semelhante no espectro de emissão de fluorescência, o que muda muitas vezes é a intensidade das curvas, e as mudanças mais intensas são notadas nas comparações feitas nas moléculas com grupo nitro e com grupo amino. Outra mudança se refere ao comprimento de onda máximo de emissão, que mostra que a troca dos substituintes e suas posições tem um efeito chave sobre o comportamento da fluorescência.

3.13.3 Caracterização ótica dos derivados antrazolínicos

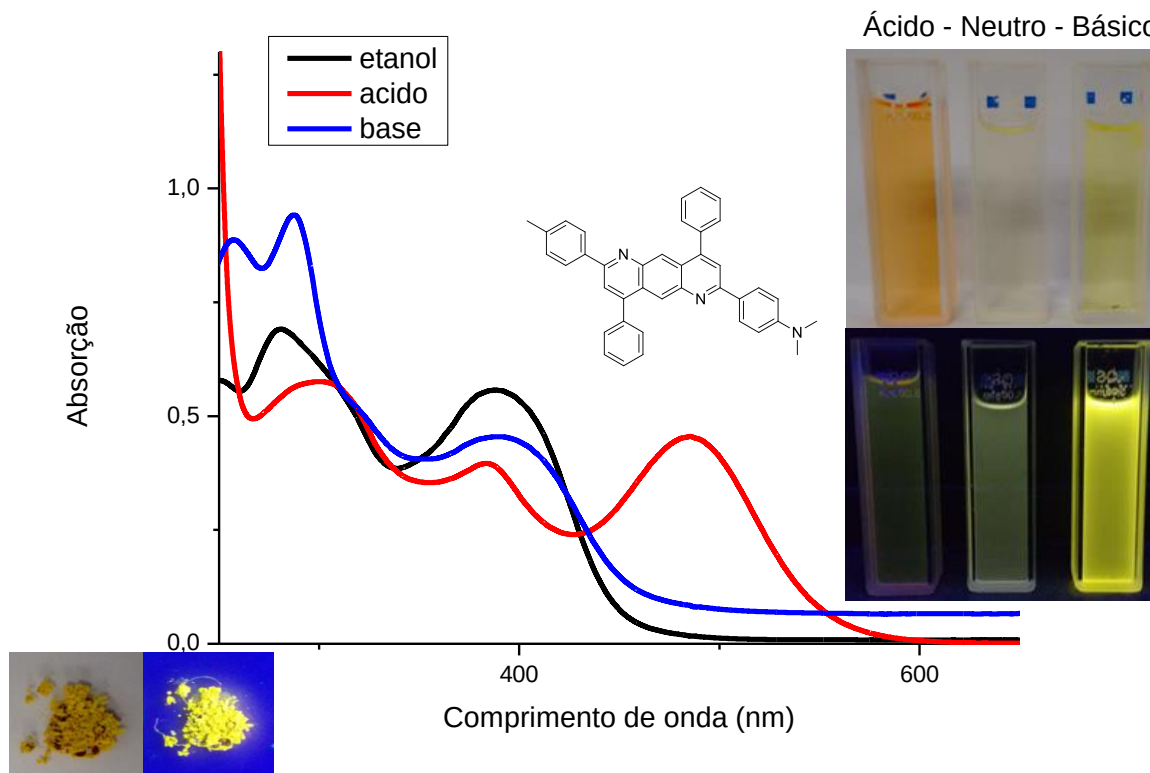
Os derivados antrazolínicos foram caracterizados através de medidas de absorção UV-Vis e os resultados sugerem que estes compostos têm uma potencial aplicação como materiais eletroluminescentes transportadores de elétrons, o que motiva o grupo de pesquisa a continuar com a investigação das propriedades dessas novas difenilantrazolinas. Inicialmente, entre todos os derivados antrazolínicos sintetizados, foram escolhidos duas moléculas para a realização de alguns ensaios. A escolha foi feita por fatores primários como a estrutura da molécula, onde uma é do tipo D- π -A e outra do tipo D- π -D, e também fatores secundários como rendimento reacional, disponibilidade do produto e aspecto físico do mesmo foram levados em consideração.

Na Figura 34 é observada a absorção do composto **26a** em meio ácido (ácido acético em etanol, pH $\sim$ 1), básico (Hidróxido de amônio em etanol, pH $\sim$ 12) e neutro (apenas em etanol), semelhante ao que foi feito nos estudos de curcuminas apresentado na literatura (EREZ et al., 2014).

Figura 34: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do derivado antrazolínico tipo D- π -A

Aqui observa-se que em meio básico e neutro, a molécula apresenta o mesmo comportamento e mostrando uma última banda de absorção com λ_{max} em 395 nm, enquanto que em meio ácido uma nova banda aparece em 490 nm, causando um deslocamento para o vermelho. Sobre a emissão em meio básico e neutro observa-se a cor amarela e em meio ácido vermelha, quando irradiados com luz UV-Vis 365 nm. Em estado sólido (canto inferior esquerdo) não apresenta fluorescência como mostrado.

Na Figura 35 se observa a absorção do composto **26b** em meio ácido (ácido acético em etanol, pH ~ 1), básico (Hidróxido de amônio em etanol, pH ~ 12) e neutro (apenas em etanol).

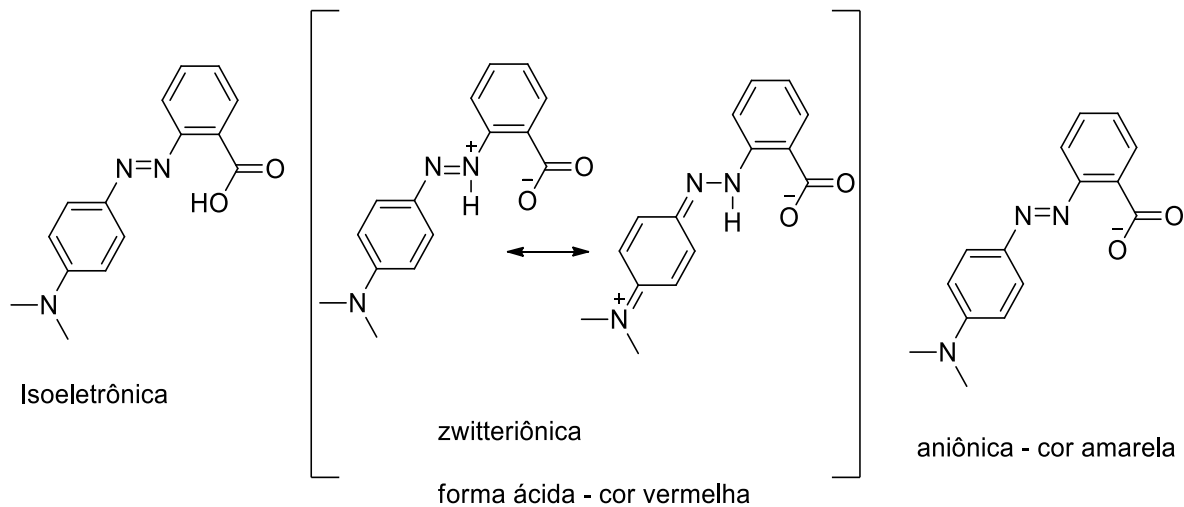
Figura 35: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda do derivado antrazolínico tipo D- π -D

Aqui novamente observa-se que em meio básico e neutro, a molécula apresenta o mesmo comportamento e mostrando uma última banda de absorção com λ_{max} em 388 nm, enquanto que em meio ácido uma nova banda aparece em 486 nm, causando um deslocamento para o vermelho. Para esta molécula a emissão em meio básico observa-se a intensa cor amarela, em meio neutro observa-se a cor amarela bem fraca e em meio ácido a emissão aparece alaranjada, quando irradiados com luz UV-Vis 365 nm. Em estado sólido (canto inferior esquerdo) apresenta intensa fluorescência amarela como mostrado.

Sobre o composto **26a**, este corante apresenta os mesmos grupos nas extremidades que o indicador vermelho de metila (Figura 36), tendo o grupo carboxílico e o dimetilamino aos extremos da estrutura da molécula, o que causa um deslocamento eletrônico quando estes mudam a estrutura eletrônica. Assim a molécula deve atuar num mecanismo semelhante para

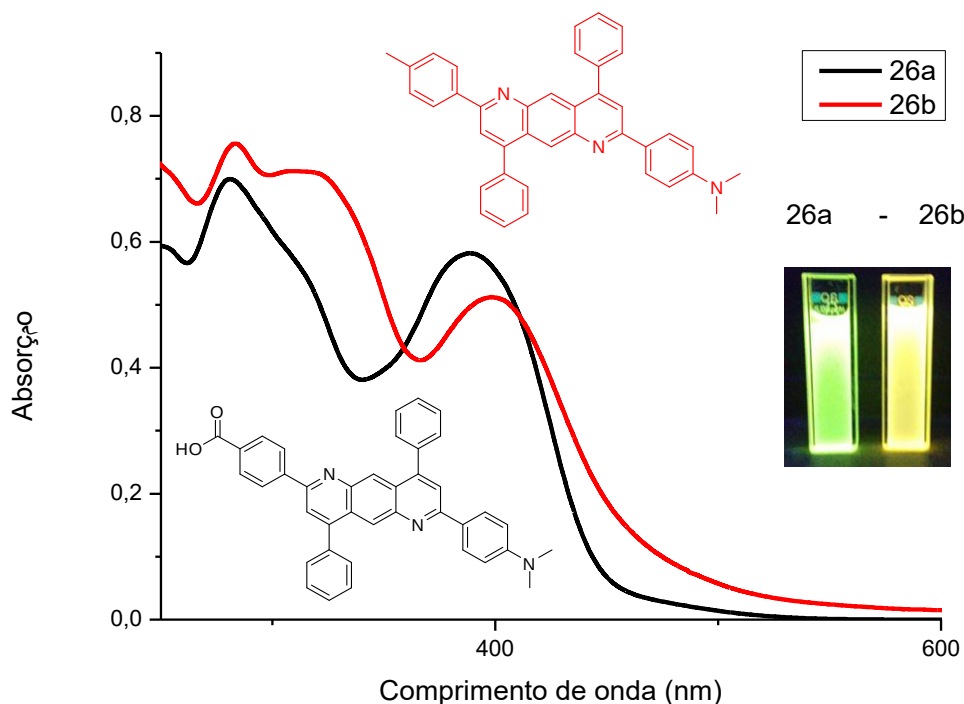
a mudança de cor e absorção, como descrito por Costa e colaboradores (2008) e Tobey (1958).

Figura 36: Formas estruturais do Vermelho de Metila



Por fim, para mostrar a importância do substituinte e a mudança na emissão que apenas um grupo substituinte causa na molécula, são observadas as emissões das moléculas **26a** e **26b** em diclorometano (Figura 37).

Figura 37: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda dos derivados antrazolínicos em Diclorometano



Apesar dos espectros de absorção serem semelhantes para as moléculas, na emissão os grupos mostram sua diferente atuação no mecanismo de cores. Na molécula **26a** com grupo dimetilamino e carboxílico observa-se uma banda de absorção com λ_{max} em 388 nm, e a cor laranja na emissão. Já a molécula **26b** com o mesmo grupo dimetilamino, mas com o grupo metil na outra extremidade, o λ_{max} está em 398 nm, e a emissão passa a ser verde.

Estas simples caracterizações mostram a importância desta classe de moléculas e estimula a continuidade na síntese de novos derivados e o aprofundamento dos estudos relativos a estes compostos, realizando medidas de emissão, cálculo de rendimento quântico de fluorescência, entre outros ensaios.

Como era esperado, em relação aos derivados quinolínicos dos quais partiram, as antrazolinas apresentaram um deslocamento batocrômico com comprimento máximo de absorção em torno de 400 nm para a maioria dos compostos, pois ao se adicionar mais um

anel piridinico fundido a estrutura da quinolina aumenta-se a conjugação da mesma. Em algumas moléculas, essa característica junto ao fato da estrutura ser do tipo D- π -A, com o COOH como grupo de ancoragem, torna estes derivados importantes para aplicação destes compostos em DSSCs.

3.14 ESTUDOS TEÓRICOS ATRAVÉS DE CÁLCULOS COMPUTACIONAIS DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS.

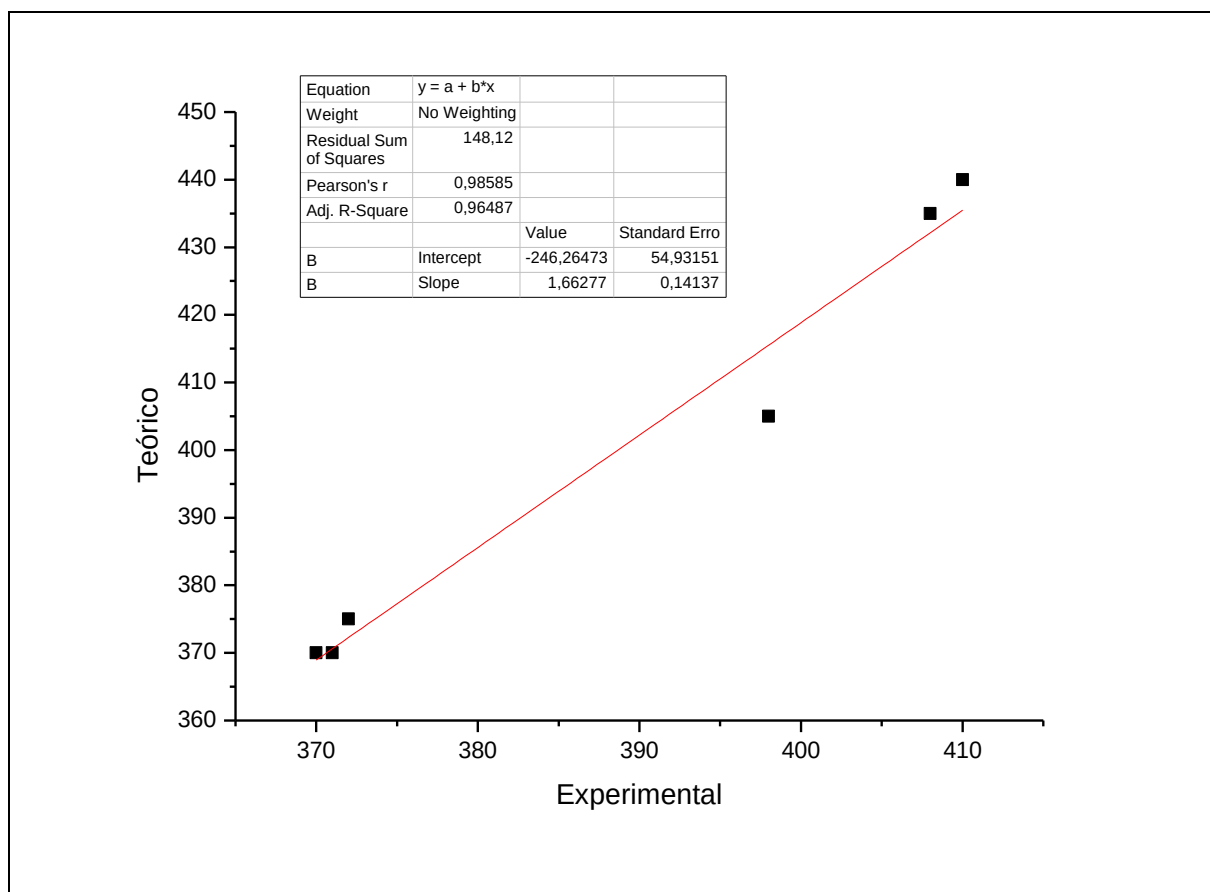
Para obter uma visão profunda da estrutura molecular e da distribuição de densidade eletrônica, a configuração geométrica dos corantes foi otimizada pelos cálculos da teoria funcional da densidade (DFT) no nível B3LYP/6-311G (d) com o pacote do programa Gaussian 16. Foram calculados os níveis de energia HOMO e LUMO e o *gap* teórico destas estruturas otimizadas. Os resultados completos foram publicados na revista *Journal of Molecular Modeling* (DOS SANTOS et al., 2019), onde além dos cálculos para as moléculas sintetizadas foram feitos estudos das moléculas que podem ser alcançadas pelo esquema reacional mostrado no início do trabalho, totalizando 27 moléculas. Estes estudos aconteceram em colaboração com o pós-doutorando Eliezer Fernando Oliveira do Grupo de Sólidos Orgânicos e Novos Materiais (GSONM) de Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), Universidade de Campinas (UNICAMP), e o Professor Francisco Carlos Lavarda do Departamento de física da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP).

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Com estes dados teóricos foi possível construir uma tabela comparativa com o experimental das moléculas sintetizadas (Tabela 18) e montar um gráfico de correlação entre os dados teóricos e experimentais como mostrado na Figura 38.

Tabela 18: Espectro de absorção teórico e experimental

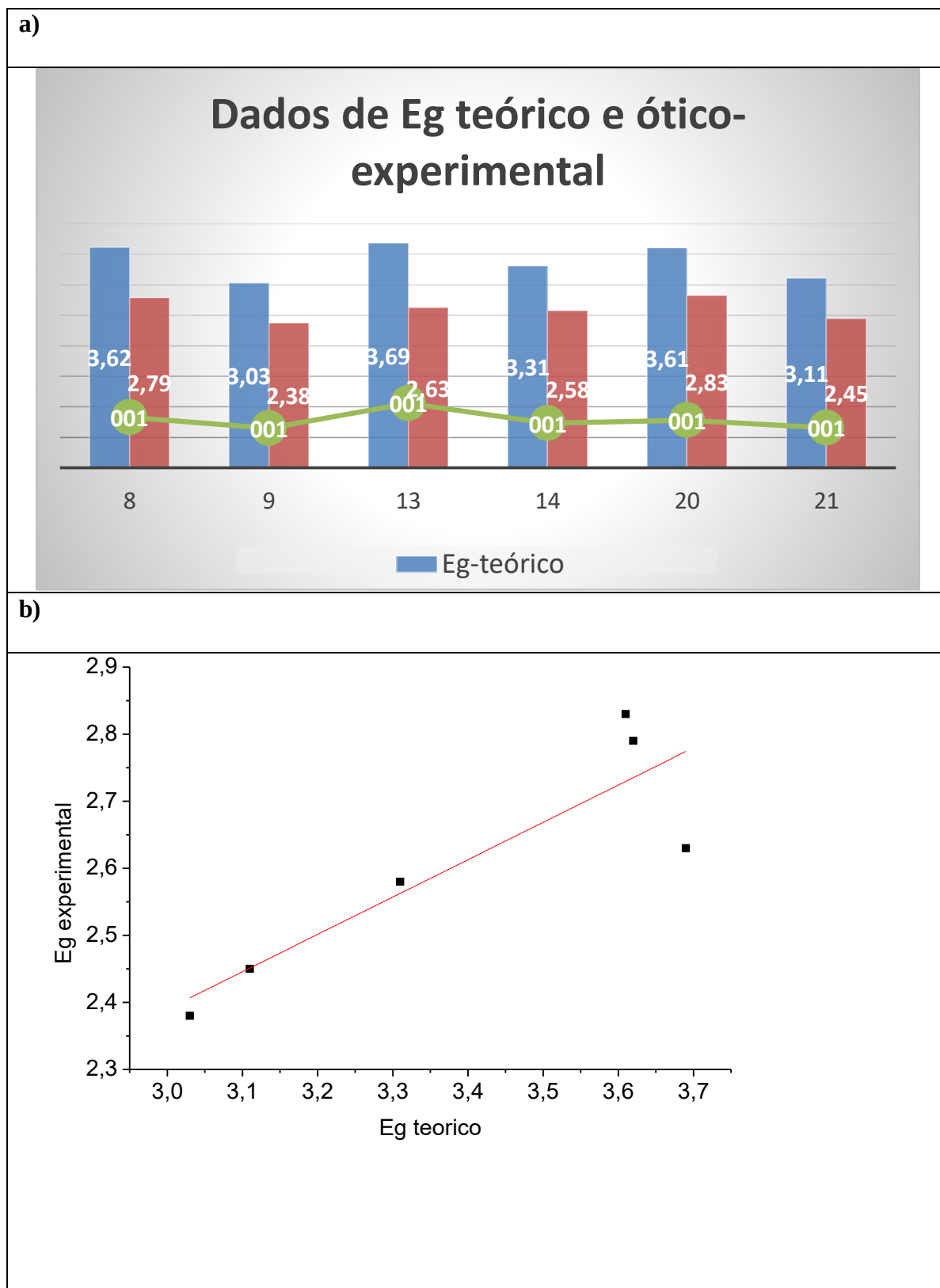
Nome	Teórico $\lambda_{\max}$ (nm)	Experimental $\lambda_{\max}$ (nm)
8	370	370
9	440	410
13	375	372
14	405	398
20	370	371
21	435	408
30	445	393

Figura 38: Correlação teórico-experimental dos valores de $\lambda_{\max}$ 

Na Figura 38 pode-se observar que os cálculos teóricos apresentam boa correlação com os dados experimentais, onde a constante de Pearson R, com valor de 0,98 indica uma correlação forte.

Foi também feito um estudo de correlação dos valores de gap de energia, obtidos por cálculo computacional e por medidas óticas (UV-Vis). Para uma melhor visualização da diferença encontrada entre o teórico e experimental, a Figura 39a mostra um gráfico de barras, mostrando numericamente os valores de cada gap de energia. A Figura 39b mostra que foi obtida forte correlação entre os valores ($R=0,88$).

Figura 39: a) Gráfico de barras com valores teórico e ótico dos gaps b) Correlação teórica-experimental do gap de energia



3.15 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA EXPERIMENTAL.

Os potenciais de redução e oxidação (redox) das quinolinas sintetizadas foram determinados por voltametria cíclica (VC). Na Tabela 19 são resumidos os valores obtidos para E_{ox} , E_{red} , E_{gap} , HOMO e LUMO obtidos através das curvas de voltametria cíclica.

Tabela 19: Características eletroquímicas dos derivados quinolínicos.

Amostra	E_{ox} (eV)	E_{red} (eV)	E_{gap} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
8	1,44	-1,22	2,66	-6,26	-3,60
20	1,46	-1,10	2,56	-6,28	-3,72
22	1,48	-1,25	2,73	-6,30	-3,57
9	0,60	-1,22	1,82	-5,42	-3,60
21	1,02	-1,10	2,12	-5,84	-3,72
23	1,44	-1,10	2,54	-6,26	-3,72

$E_{HOMO} = -4.82 - E_{ox,onset}$.

$E_{LUMO} = -4.82 - E_{red,onset}$.

$E_{g\ el} = E_{ox,onset} - E_{red,onset} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$.

As quinolinas são bem conhecidas como compostos heterocíclicos que são deficientes em elétrons e que quando conectadas a moléculas ou grupos ricos eletronicamente, formam um sistema Aceptor-Doador que causa eficientemente uma transferência de carga intramolecular (ICT). Este sistema pode influenciar os níveis de energia HOMO-LUMO e assim modificar as propriedades espectroscópicas e eletroquímica dos compostos (SLODEK et al., 2014). Nas Figuras 40 até 45 são mostrados os voltamogramas dos derivados quinolínicos (**8**, **20**, **22**, **9**, **21** e **23**), que ao serem analisadas comprovam este comportamento destes derivados.

Figura 40: Voltamograma cíclico do derivado 8.

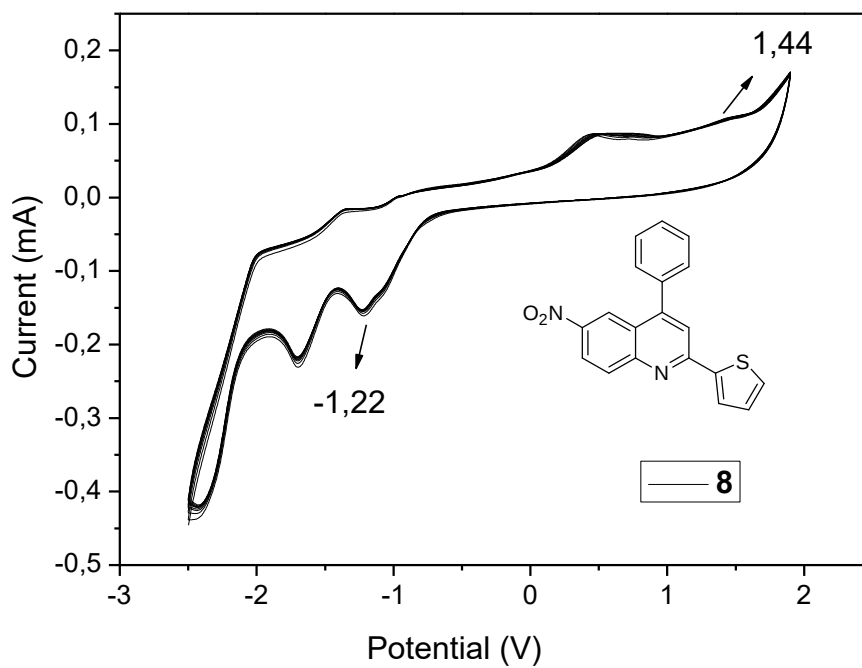


Figura 41: Voltamograma cíclico do derivado 20

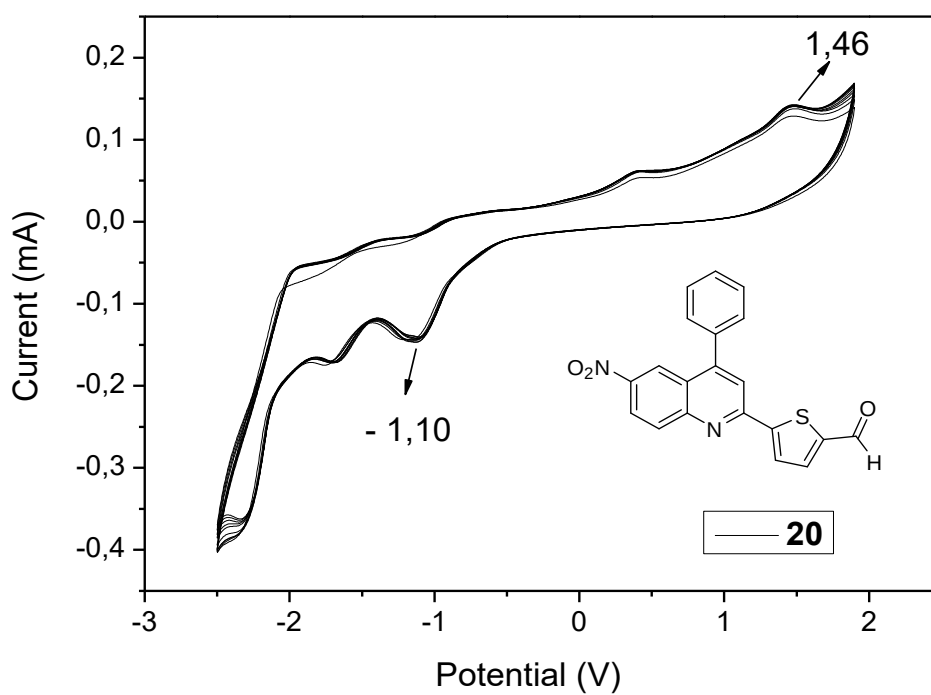


Figura 42: Voltamograma cíclico do derivado 22

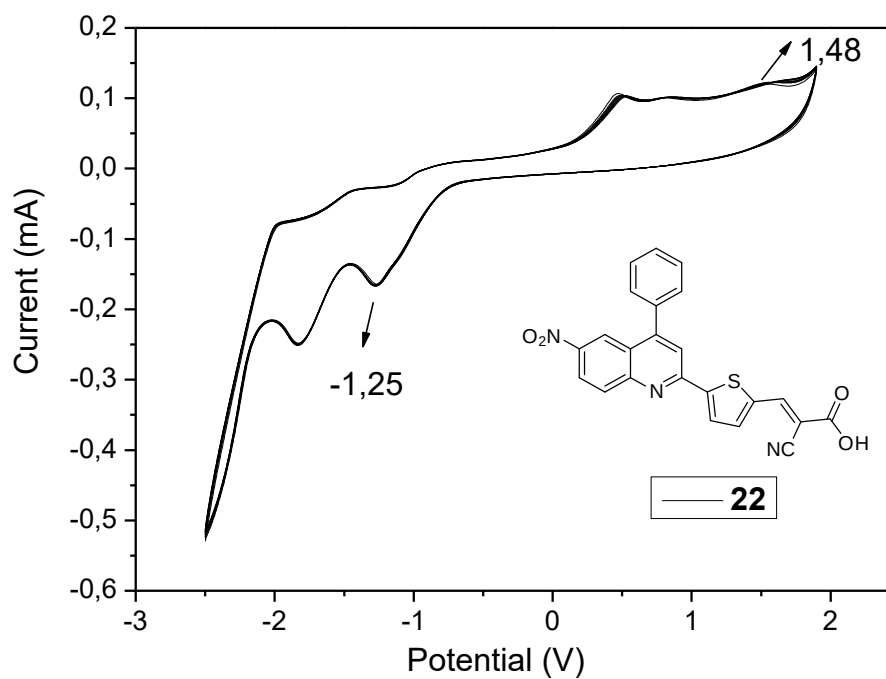


Figura 43: Voltamograma cíclico do derivado 9

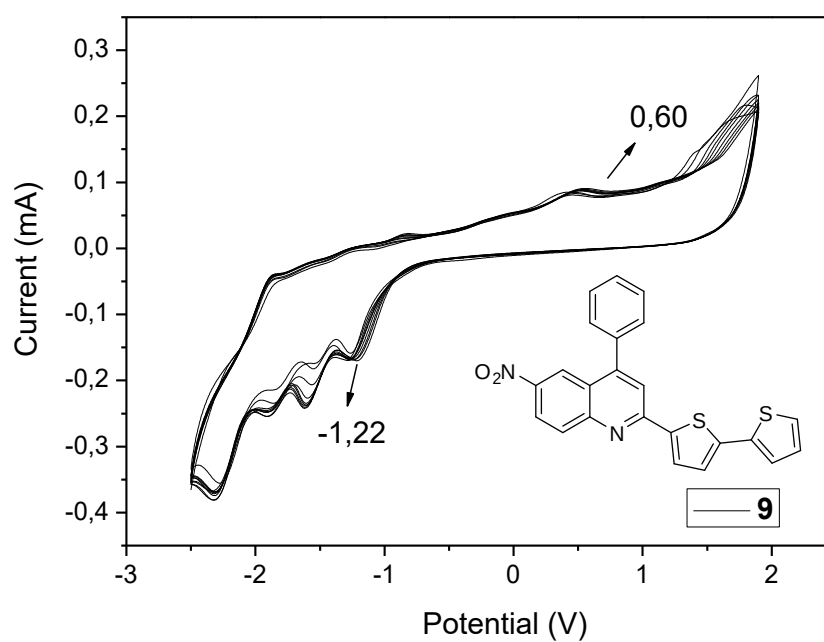


Figura 44: Voltamograma cíclico do derivado 21

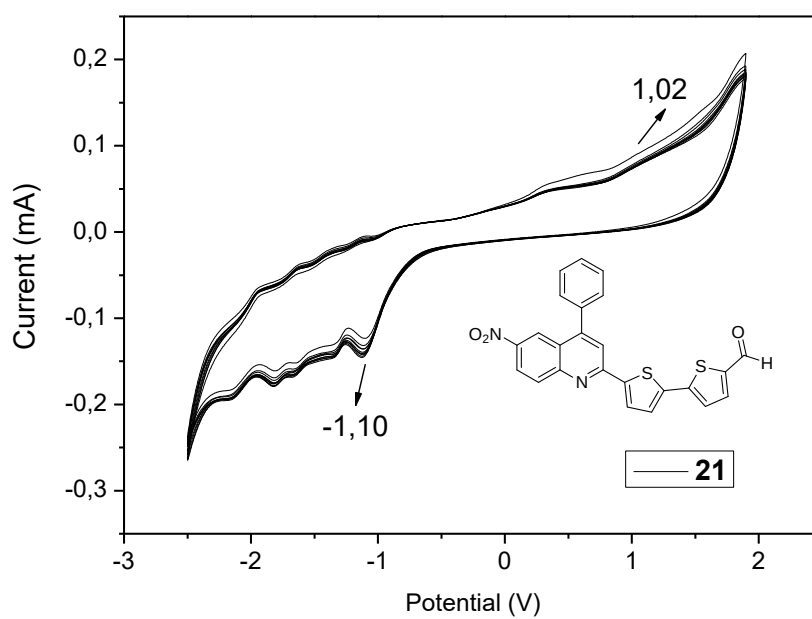
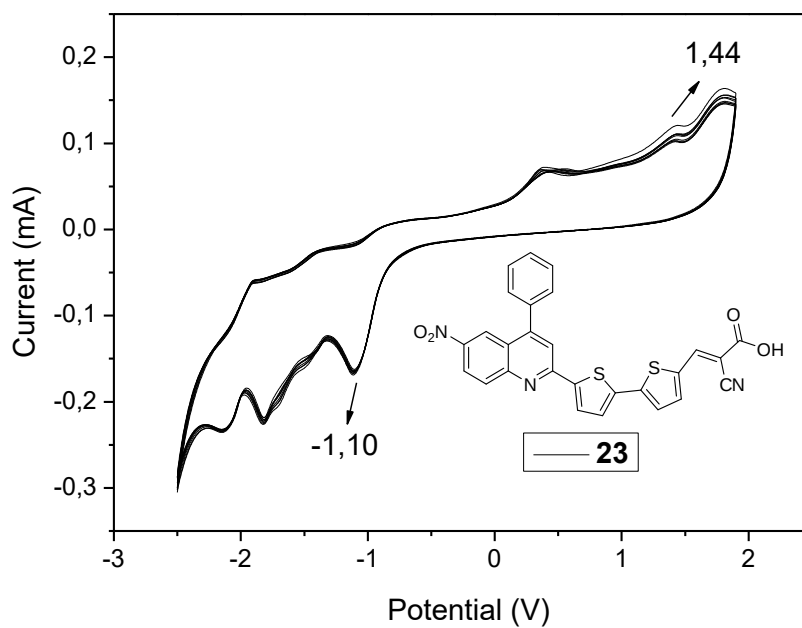


Figura 45: Voltamograma cíclico do derivado 23



Com exceção do potencial de oxidação para **9** e **21**, todos os outros valores de potencial tanto de oxidação quanto de redução apresentam valores semelhantes. O comportamento das curvas de redução é similar, apresentando potencial reversível. Já o comportamento no processo de oxidação apresenta diferenças mais significativa.

Com os dados obtidos da voltametria cíclica foi possível calcular o *gap* eletroquímico de energia e com este valor fazer uma comparação com os dados óticos e teóricos de algumas moléculas (Tabela 20).

Tabela 20: Valores de gap de energia, teórico, ótico e eletroquímico.

	E_{gap}-teórico (eV)	E_{gap}-ótico (eV)	E_{gap}- eletroq (eV)
8	3,62	2,79	2,66
20	3,61	2,83	2,56
9	3,03	2,38	1,82
21	3,11	2,45	2,12

A voltametria cíclica dos compostos estudados revela que todos eles passam por processos semelhantes de oxidação e redução. Uma observação que pode ser vista é que nos compostos com duas unidades tiofeno, aparecem três processos de redução no voltamograma. Pode-se observar também que a natureza dos substituintes no anel de quinolínico influencia fortemente as propriedades eletrônicas. As modificações destes substituintes alteram as posições e valores dos níveis LUMO e HOMO, portanto afeta diretamente o comportamento da luz absorvida e emitida. Além disso, os intervalos da banda óptica são muito próximos dos intervalos da banda eletroquímica.

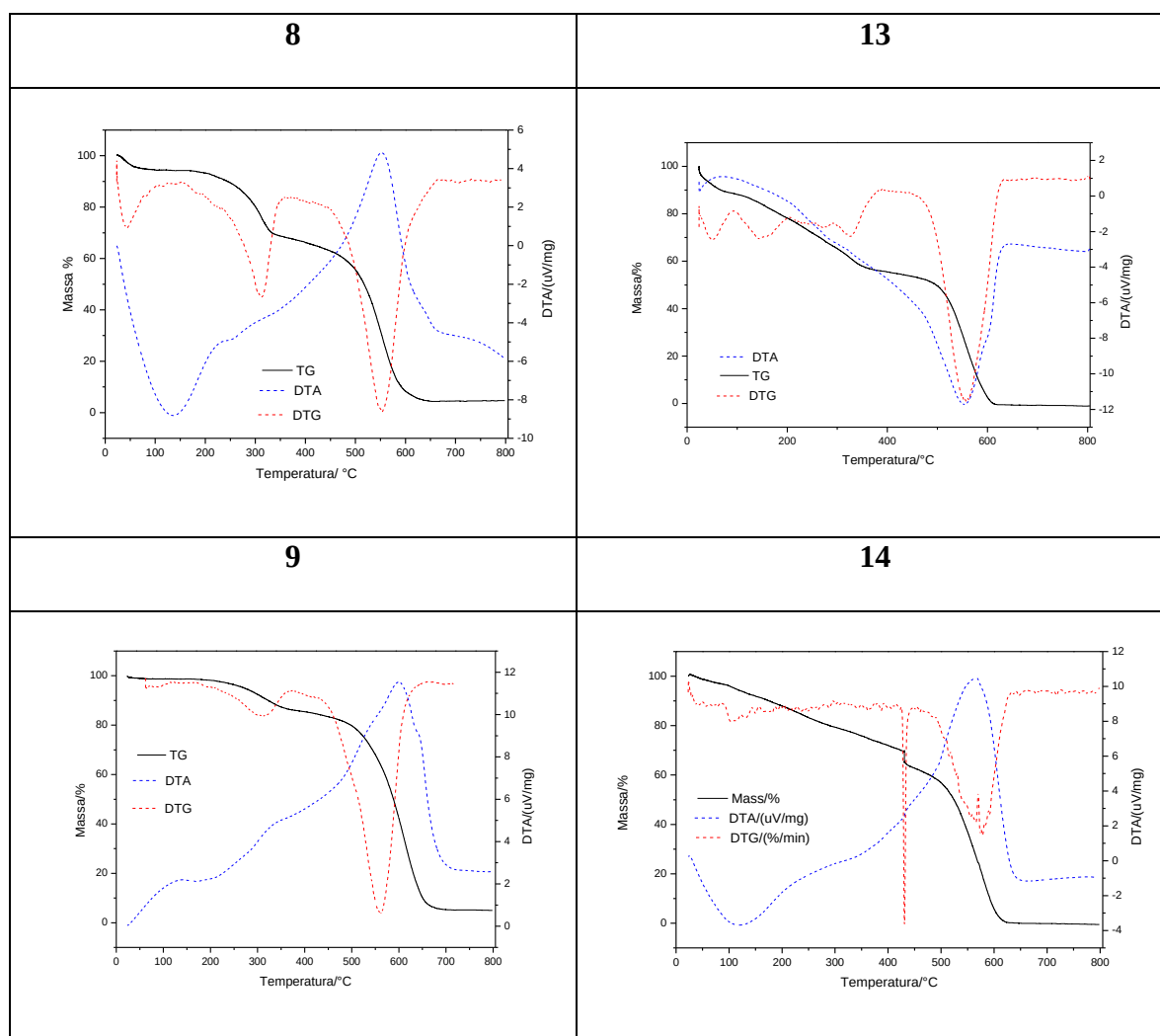
Estas propriedades eletroquímicas e espectrais dos compostos estudados implicam que eles podem ser materiais D-A muito promissores.

3.15.1 Caracterização térmica dos derivados quinolínicos

Curvas TG-DTA foram obtidas usando um equipamento Netzsch, modelo STA 449 F3, utilizando 70 μL de cadinhos abertos de alfa-alumina com amostras de cerca de 5 mg e uma taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em uma atmosfera de ar seco com vazão de $50,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma faixa de temperatura de $30,0\text{--}800,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 46).

A estabilidade térmica dos cromóforos orgânicos sintetizados foi analisada pela análise termogravimétrica (TG) que é uma técnica na qual a massa da amostra é medida em função da temperatura. Buscou-se uma estabilidade térmica relativamente alta da molécula que é conveniente para a fabricação de dispositivos processados em solução e o funcionamento de células solares orgânicas que estão expostas a tempérie (LIU et al., 2014).

Figura 46: Termogramas dos derivados quinolínicos.



A temperatura de 10% de perda de massa é considerada como o início da decomposição (T_d) e foi superior a 200°C para todos os compostos. Os derivados quinolínicos com grupo amina se mostraram menos estáveis termicamente do que os com o grupo nitro, ainda assim todos começam a se decompor em temperaturas acima de 200 °C, se decompondo em geral duas etapas. Essas decomposições são confirmadas quando observam-se as curvas no DTG pelos picos endotérmicos mostrados.

Tabela 21: Temperatura de decomposição dos derivados quinolínicos.

Derivado quinolínico	Temperatura decomposição T_d (perda de 10% massa)
8	232 °C
13	207 °C
9	242 °C
14	211 °C

O maior valor é para a nitroquinolina com duas unidades de tiofeno, mostrando que ao aumentar o número de unidades extensoras da ponte π , aumenta-se também a estabilidade térmica (Tabela 21). Comportamento semelhante a este tinha sido observado nas moléculas contendo respectivamente uma e duas unidades fenil substituídas na posição 2 do anel quinolínico.

Importante destacar que o aspecto das curvas TG, também depende de fatores ligados às características da amostra, que sempre devem ser levados em conta, a fim de ser possível obter informações corretas a partir das curvas TG. A fim de obter mais informações sobre as propriedades da fase sólida, os derivados podem ser avaliados utilizando calorimetria de varredura diferencial (DSC) para sondar seu comportamento de fusão e cristalização. Pequenas moléculas orgânicas que podem formar fase vítrea amorfa acima da temperatura ambiente são referidas como “vidros moleculares amorfos” e constituem um novo tipo de material orgânico para várias aplicações, incluindo dispositivos optoeletrônicos (CZAPLINSKA et al., 2017). Além disso, os compostos baseados em sistemas D-A, principalmente compostos azo, apresentam propriedades óticas não lineares (NLO) interessantes, com especial atenção à aplicação como materiais limitadores óticos (CZAPLINSKA et al., 2017). Eles possuem excelentes estabilidades químicas e térmicas, boas solubilidades, propriedades de transporte de elétrons e rendimentos quânticos de

fluorescência razoavelmente altos. Essas combinações estruturais nos derivados quinolínicos incluindo unidades aceptoras e doadoras, oferecem a oportunidade de aprimorar suas propriedades optoeletrônicas e aplicá-las em DSSCs e OLEDs (CZAPLINSKA et al., 2017).

3.15.2 Caracterização eletroquímica experimental dos derivados antrazolínicos-voltametria.

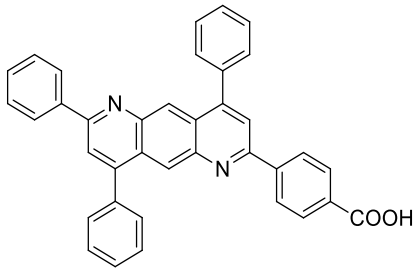
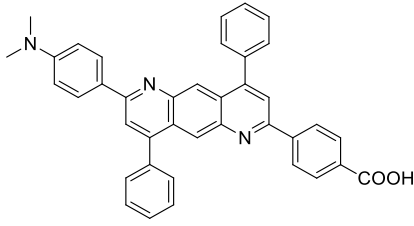
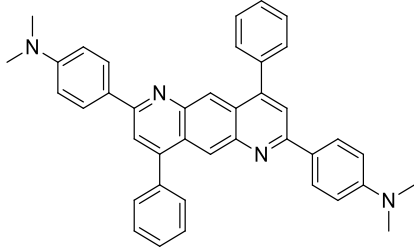
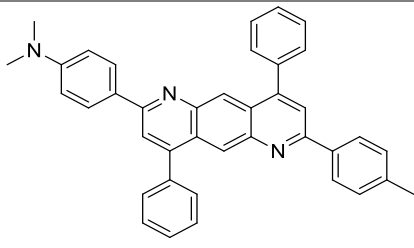
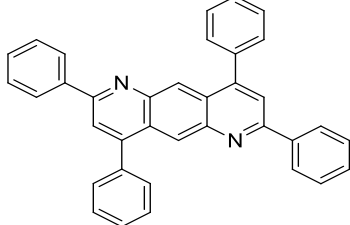
Foram selecionados alguns derivados antrazolínicos com base em suas propriedades, disponibilidade de material e aspecto físico da amostra para a realização de estudo de caracterização eletroquímica através de medidas de voltametria cíclica.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando um potenciostato AUTOLAB, modelo PGSTAT302N (NOVA software) da Metrohm. Um sistema de três eletrodos foi usado, consistindo em um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, um fio de platina como contra-eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência com taxa de varredura de 50 mV s^{-1} e 10 ciclos cada. Cada amostra foi preparada usando 20 mg em 15 mL de soluções de 1,2-diclorobenzeno/acetonitrila (4:1 v/v) com hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (TBABF₆) 0,1 M (grau de análise eletroquímica).

Na Tabela 22 são resumidos os valores obtidos para E_{ox} , E_{red} , E_{gap} , HOMO e LUMO obtidos através das curvas de voltametria cíclica.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Tabela 22: Características eletroquímicas das antrazolinas

	Amostra	E_{ox}	E_{red}	$E_{g\ el}$	HOMO	LUMO
	26j	1,51	-1,19	2,7	-6,33	-3,63
	26a	1,41	-1,17	2,58	-6,23	-3,65
	26c	0,98	-1.16	2,14	-5,8	-3,66
	26b	1,49	-1,20	2,69	-6,31	-3,62
	26i	1,54	-1,34	2,88	-6,36	-3,48

$$EHOMO = -4.82 - E_{ox,onset}.$$

$$ELUMO = -4.82 - E_{red,onset}.$$

$$E_{g\ el} = E_{ox,onset} - E_{red,onset} = EHOMO - ELUMO.$$

Todas as antrazolinas tiveram redução reversível com potenciais de redução formal de -1,16 a -1,34, valores estes que fazem destas moléculas semicondutoras do tipo n. Sugerindo também que são promissores materiais para aplicação em eletrônica e optoeletrônica (AGRAWAL, JENEKHE, 1996).

O potencial de ionização (IP) e a afinidade eletrônica (EA) de cada molécula foi obtida através dos potenciais de redução e oxidação onset. Os valores de gap de energia eletroquímico e ótico apresentaram boa correlação.

Os níveis de energia HOMO e LUMO foram estimados pelos potenciais onset em comparação com ferroceno (4,82 eV) (SLODEK et al., 2014). Afinidade eletrônica (níveis LUMO) foram estimadas do onset do potencial de redução ($EA = E_{\text{red onset}} + 4,82\text{eV}$). Os altos valores de afinidade eletrônica, juntamente com a estabilidade térmica destes compostos, mostra que estas moléculas tem promissoras propriedades de transporte de elétrons para serem aplicadas em OLEDs (SLODEK et al., 2014). Os voltamogramas e estruturas de cada amostra são mostrados nas Figuras de 47 até 51.

Figura 47: Voltamograma cíclico do derivado 26i

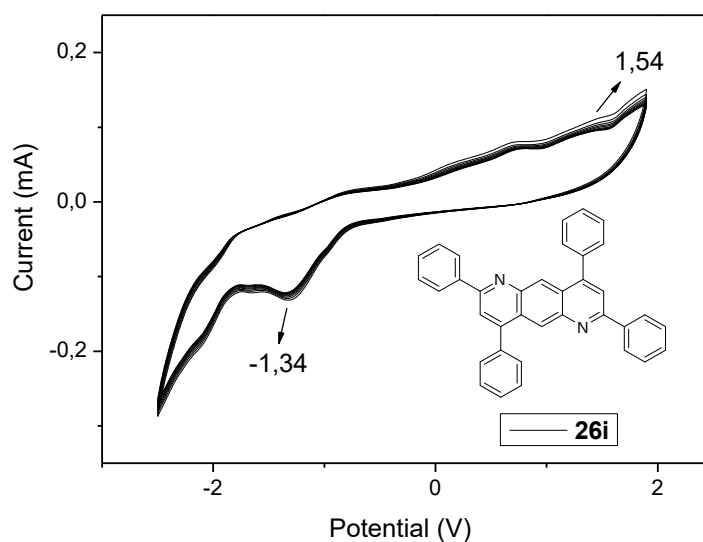


Figura 48: Voltamograma cíclico do derivado 26j

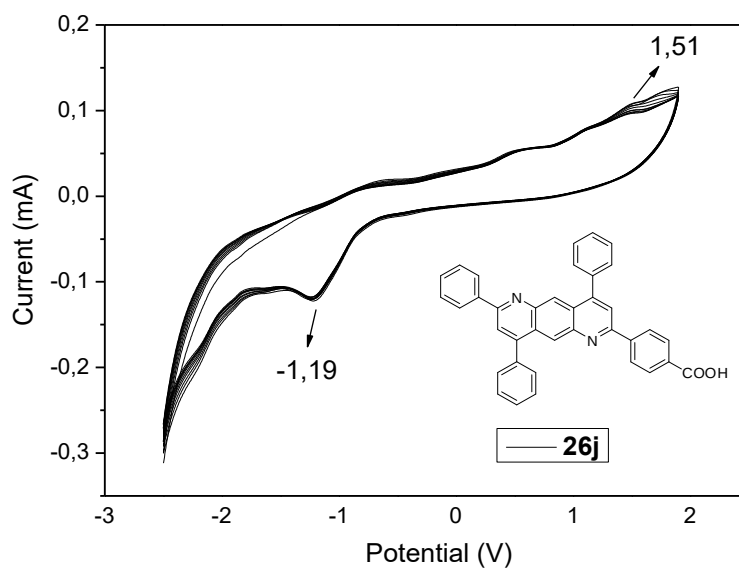


Figura 49: Voltamograma cíclico do derivado 26a

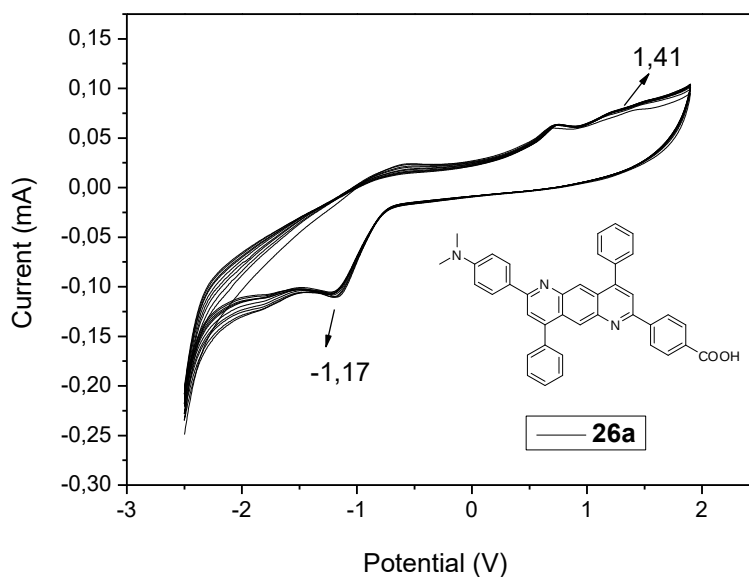


Figura 50: Voltamograma cíclico do derivado 26c

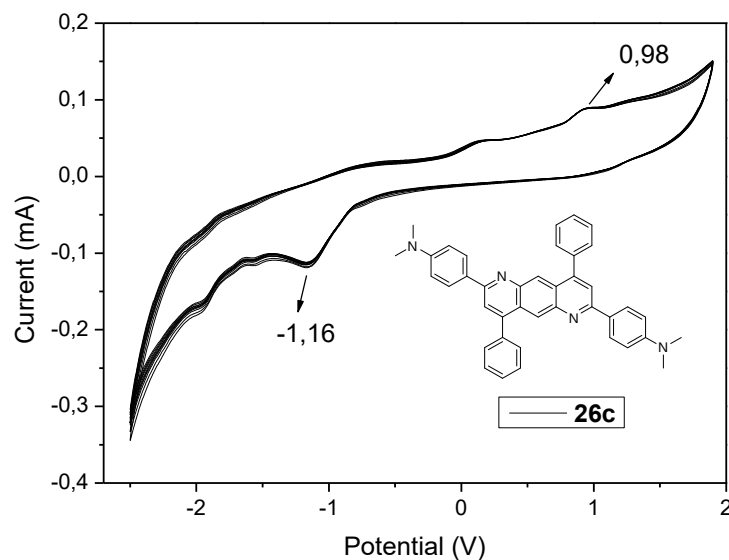
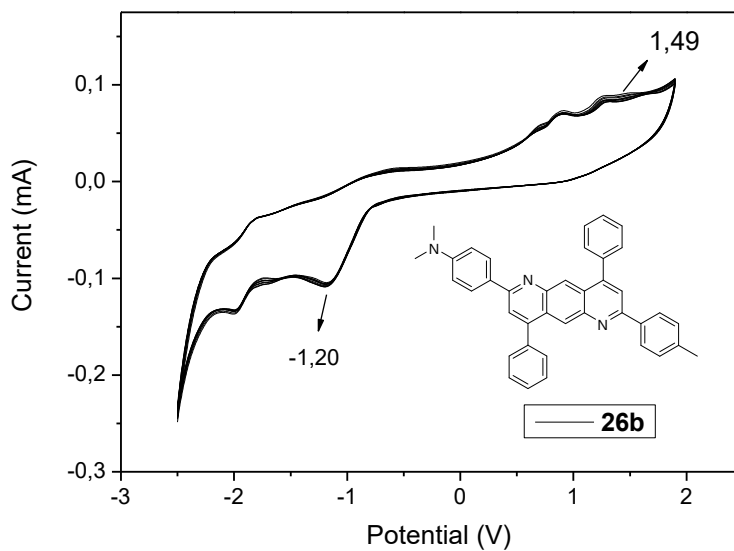


Figura 51: Voltamograma cíclico do derivado 26b



A voltametria cíclica dos compostos estudados revela que todos eles passam por processos semelhantes de oxidação e redução. Dentre as inúmeras aplicações, acredita-se que estes compostos em virtude de suas propriedades de absorbância, fluorescência e

eletroquímicas, algumas destas reportadas na literatura, encontrarão uso como marcadores fluorescentes para atuar como elementos reportadores em estudos macromoleculares, assim como em DSSCs (Aqueles contendo estrutura D- π -A e com grupo de ancoragem COOH) e OLEDs (SHANKAR et al., 2016).

3.16 APLICAÇÃO DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS COMO INICIADOR DE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO.

Um trabalho de colaboração com o doutorando Rafael Turra Alarcon, aluno do programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Gilbert Bannach do Laboratório de Análise Térmica da UNESP-Bauru, foi também realizado com objetivo de verificar o desempenho de alguns derivados quinolínicos sintetizados como iniciadores em reações de fotopolimerização de resinas de dimetacrilato (DOS SANTOS et al., 2017). A fotopolimerização de resinas de dimetacrilatos tem sido muito aplicada na odontologia como material para restauração dentaria, selamento de fissuras, cimentação e adesivo. Na indústria o uso também é grande, visando a produção de uma variedade de outros produtos como: revestimentos para fibras ópticas, lentes de contato e materiais para impressão (JAKUBIAK et al., 2000; LU, LOVELL, BOWMAN, 2001; YE et al., 2007). Os resultados deste trabalho de colaboração foram publicados na revista *Journal of Applied Polymer Science* (ALARCON et al., 2019). Desta colaboração também foi desenvolvido outro trabalho envolvendo o estudo da degradação térmica do monomero UDMA que está em fase de escrita para submissão de artigo científico.

4.PARTE EXPERIMENTAL

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E PROCESSOS CROMATOGRÁFICOS

As soluções orgânicas foram concentradas em evaporadores rotatórios do tipo Büchi e Marconi com operação a pressão reduzida. Placas de sílica gel 60 da Aldrich® foram usadas para análises por cromatografia em camada delgada (CCD). Para cromatografia em coluna, utilizou-se como fase estacionária sílica gel 60 SIGMA 80-230. Através de métodos usuais os solventes e reagentes comerciais foram convenientemente purificados (CARREY, 2003). 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®. As amostras sintetizadas e padrões foram reveladas em uma lanterna de UV de emissão (Boiton) com comprimentos de onda de 254nm e 365 nm. Em alguns casos as amostras também foi utilizada uma solução ácida de vanilina ou molibdato.

4.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- ^1H , 400 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX-400 no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (USP). Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, d = dubleto, dd = duplo dubleto, ddd = duplo duplo dubleto, t = tripleto, td = triplo dubleto, m = multiplete, etc.), a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz) e o número de hidrogênios deduzido da integral relativa.

4.3 ESPECTOFOTOMETRIA DE UV-VIS E FLUORESCÊNCIA

Os espectros de absorção na região do UV-Vis apresentados durante o trabalho foram obtidos em um equipamento da Agilent Technologies (Cary2848) utilizando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico à temperatura ambiente, no laboratório de síntese orgânica e processos (UNESP). Para medidas feitas para cálculo de rendimento quântico e outros parâmetros as amostras foram preparadas na concentração aproximada de 5×10^{-5} M. Para melhor visualização do espectro e análise dos mesmos por imagens, a concentração utilizada foi em torno de 1×10^{-3} M.

As curvas de emissão de fluorescência foram obtidas utilizando-se um espectrofotômetro de microplaca da Biotek (modelo Synergy H1), no laboratório de Bioquímica da Faculdade de Ciências de Bauru (UNESP). Em geral para as curvas de fluorescência, as medidas foram feitas na concentração aproximada de 5×10^{-5} M.

4.4 TERMOGRAVIMETRIA - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG-DTA) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

As curvas TG-DTA para cada polímero foram obtidas usando o sistema de análise térmica da Netzsch, modelo STA 449 F3. Aproximadamente 20 mg de amostra foram medidas e colocadas em um cadinho aberto de alfa-alumina de 70 μ L. Os parâmetros foram ajustados a uma taxa de aquecimento de $10,0 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e um fluxo de $50,0 \text{ mL min}^{-1}$ em atmosfera de ar seco. O intervalo de temperatura foi de $30,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

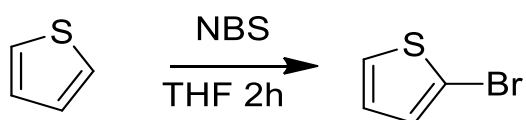
4.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As curvas DSC para cada polímero foram obtidas com um sistema Mettler-Toledo DSC1 Stare. Aproximadamente 15 mg de amostra foram colocados em um cadinho de alumínio fechado de 40 μ L com tampa perfurada. A taxa de aquecimento foi de $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e a taxa de fluxo foi de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A atmosfera utilizada foi de ar seco. Os procedimentos de aquecimento / resfriamento foram realizados de $-35,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.6 VOLTAMETRIA CICLICA (VC)

Os potenciais de redução e oxidação (redox) das quinolinas sintetizadas foram determinados por voltametria cíclica (VC). As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando um potenciostato AUTOLAB, modelo PGSTAT302N (NOVA software) da Metrohm. Um sistema de três eletrodos foi usado, consistindo em um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, um fio de platina como contra-eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência com taxa de varredura de 50 mV s^{-1} e 10 ciclos cada. Cada amostra foi preparada usando 20 mg em 15 mL de soluções de 1,2-diclorobenzeno/acetonitrila (4:1 v/v) com hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) 0,1 M (grau de análise eletroquímica).

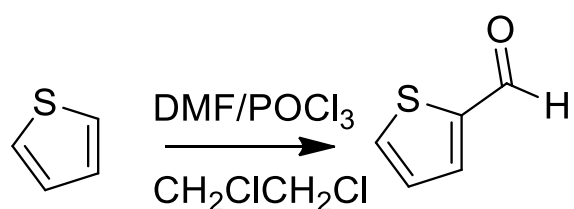
4.7 PROCEDIMENTO PARA AS REAÇÕES DE BROMAÇÃO DO TIOFENO.



Procedimento: Uma mistura de tiofeno (5,00 g, 29,7 mmol) e THF (50 mL) foram inseridos em um balão sob atmosfera de N₂. *N*-bromossuccinimida (5,43 g, 30,5 mmol) foi dividida em 5 partes, e cada parte foi adicionada a cada 3 min a 0°C. Após duas horas de

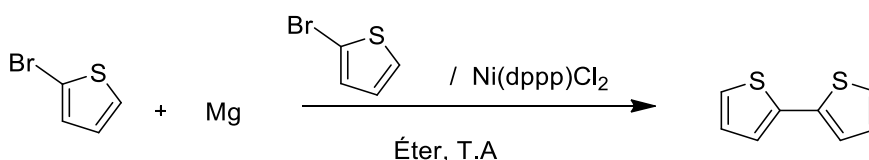
reação à temperatura ambiente, o produto foi extraído com clorofórmio, purificado por cromatografia de coluna (sílica/ hexano). Rendimento: 32%.

4.8 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE VILSMEIER DO TIOFENO.



Procedimento: O reagente de Vilsmeier preparado por mistura de POCl₃ (4,6 ml, 49,4 mmol) e DMF (3,9 mL, 50,2 mmol) foi adicionado a uma solução de 1,2-dicloroetano (30 mL) contendo tiofeno (4,21 g, 50 mmol) arrefecida com gelo. A mistura da reação foi aquecida a refluxo durante 12 h, hidrolisou-se com solução aquosa saturada de acetato de sódio (50 mL) durante 6 h, e extraiu-se com diclorometano (50 ml) três vezes. A fase orgânica foi recolhida e depois seca sobre MgSO₄ anidro. A amostra foi em seguida sujeita a concentração por evaporação rotativa, e o volume remanescente foi purificado por cromatografia em coluna eluída com acetato de etila/hexano (1: 3) para se obter um produto líquido incolor (86%). O mesmo procedimento foi realizado para a síntese do 2,2-bitiofeno-5-carboxaldeído (**15**), obtendo 84% de rendimento. As outras formulações dos derivados quinolínicos seguiram o mesmo procedimento.

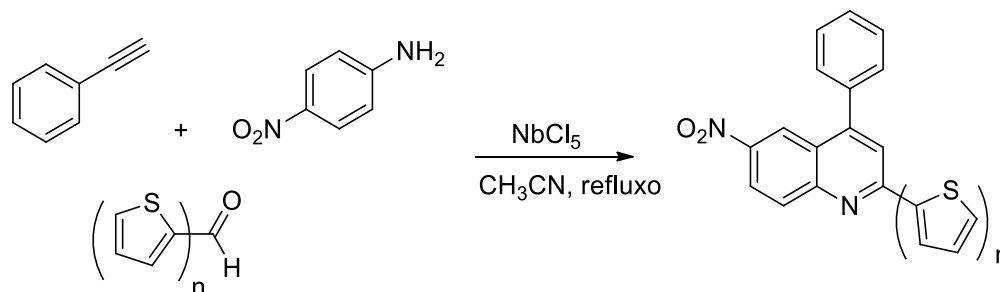
4.9 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE GRIGNARD PARA AUMENTO DE UNIDADES DE TIOFENO.



Procedimento: Reagente de Grignard: Aparas de magnésio (0,94 g, 38,6 mmol) em éter etílico (40 ml) foram adicionados a 2-bromotiofeno (4,84 g, 29,7 mmol) num banho de gelo. A mistura resultante foi aquecida a refluxo durante 60 min e, em seguida, arrefecida até à temperatura ambiente.

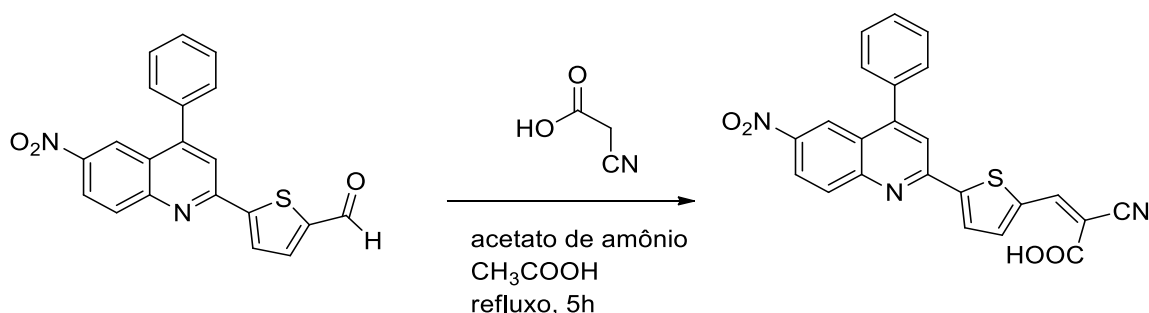
O reagente de Grignard foi adicionado gota a gota a uma solução de 2-bromotiofeno (4,02 g, 24,6 mmol) e cloreto de [1,3-bis (difenilfosfino) propano]-níquel (II) (100,7 mg, 0,18 mmol) em éter (30 mL). A mistura resultante foi aquecida a refluxo durante a noite e depois verteu-se algumas gotas de água para terminar a reação. A mistura resultante foi extraída com éter (50 ml) três vezes; A fase orgânica foi em seguida recolhida e seca sobre MgSO_4 anidro. O solvente foi removido por evaporação rotativa, e o resíduo foi purificado por cromatografia em coluna (gel de sílica, hexano) para se obter 2,2'-bitiofeno como um líquido incolor (85%).

4.10 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS RMCS PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS TIOFENOQUINOLINICOS, UTILIZANDO NbCl_5 COMO CATALISADOR.



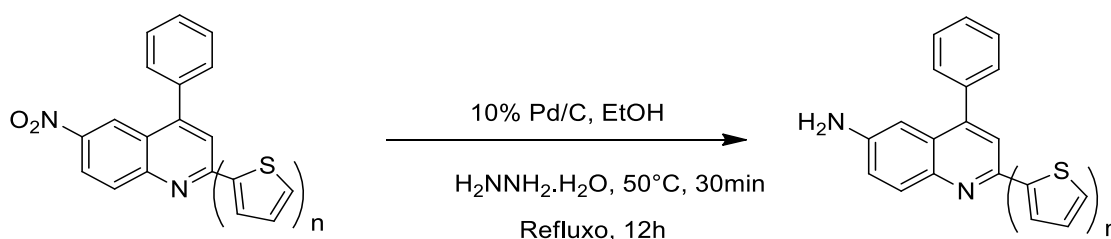
Procedimento: Para uma solução de NbCl_5 (50 mol %, 0,1351 g) dissolvidos em 2,0 mL de acetonitrila anidra (CH_3CN) foi adicionado uma solução contendo os correspondentes derivados de benzaldeído utilizados (1 mmol), para-nitroanilina (1 mmol) e fenilacetileno dissolvidos em 3 mL de solvente anidro (CH_3CN). A reação foi realizada em atmosfera de ar, sob refluxo e em constante agitação. O tempo reacional foi de 24-48 horas, mas mesmo assim o andamento da reação foi verificado monitorando o consumo da *p*-nitroanilina, para que fosse confirmado que estes foram os melhores tempos reacionais encontrados. A reação foi cessada pela adição de água destilada e extraída com acetato de etila (3 x 20 mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica lavada com soluções saturadas de NaHCO_3 (2 x 10 mL) e NaCl (2 x 10 mL). A fase orgânica foi seca utilizando MgSO_4 anidro, filtrando o solvente e evaporado a pressão reduzida. A mistura resultante obtida foi recristalizada em MeOH, em alguns casos mais de um processo de recristalização foi necessário.

4.11 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE KNOVENAGEL PARA INSERÇÃO DO GRUPAMENTO ACIDO CIANOACÉTICO (MÉTODO I).



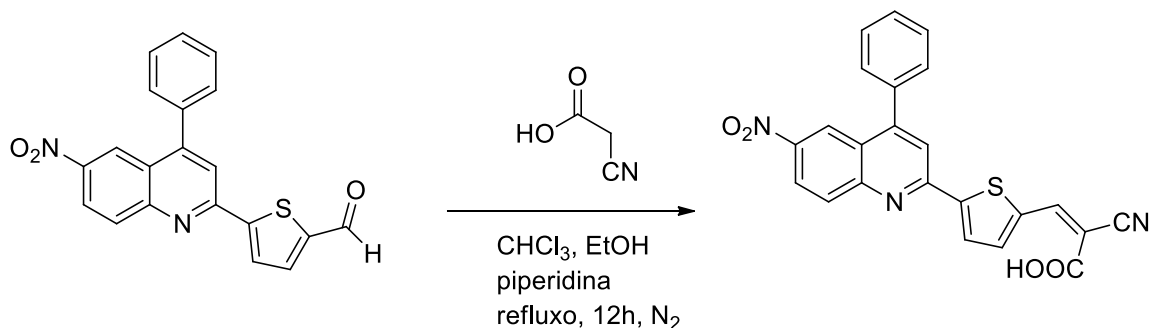
Procedimento: Uma mistura de ácido cianoacético (0,112g, 1 mmol) e acetato de amônio (0,019 mg, 1 mmol) foram adicionados a ao composto **7** (0,360 g, 1 mmol) dissolvida em ácido acético (5 mL). Esta mistura foi aquecida a refluxo durante 5 h, após o qual, a água deionizada (100 mL) foi vertida na mistura, levando à precipitação. As partículas em suspensão foram recolhidas por filtração, lavadas com água, metanol e éter etílico, e em seguida secou-se sob vácuo para se obter o produto como um sólido marrom (85%). Os outros derivados quinolínicos seguiram o mesmo procedimento.

4.12 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO PARA PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE 6-AMINO-2-TIOFENO-4-FENILQUINOLINAS.



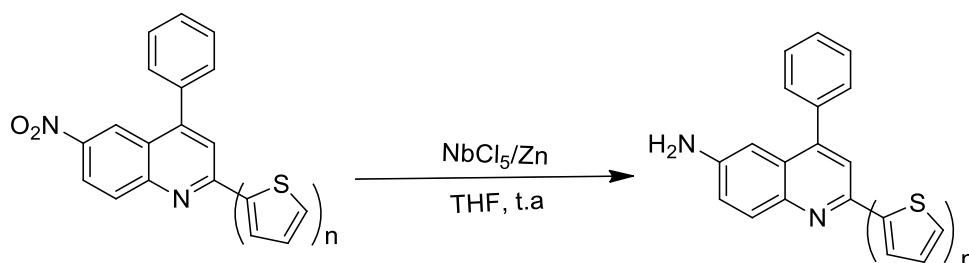
Procedimento: Uma solução de etanol (20 mL) com 1,0 mmol do derivado tiofenoquinolina foi aquecida a 50°C na presença de 0,05 g de Pd/C e 3 mL de monohidrato de hidrazina por 30 minutos. A mistura tornou-se clara ao longo da reação. Após este tempo a mistura foi mantida em refluxo durante 12 h. Após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

4.13 PROCEDIMENTOS PARA AS REAÇÕES DE KNOEVENAGEL PARA INSERÇÃO DO GRUPO CARBOXÍLICO E CIANO (MÉTODO II).



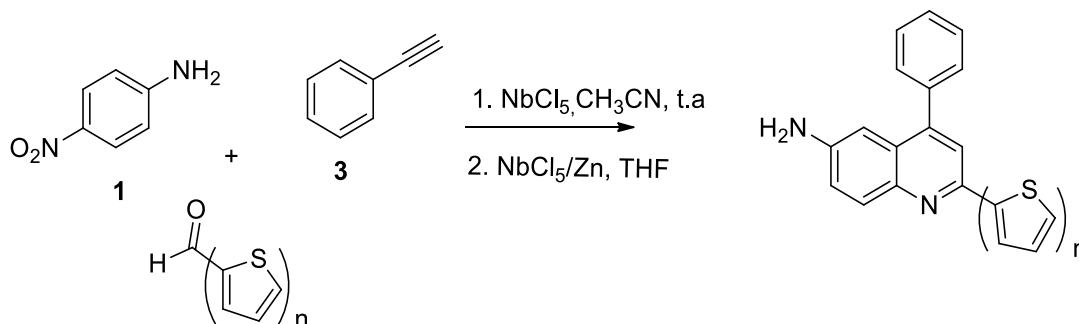
Procedimento: A uma solução do composto quinolínico (0,09 g, 0,2 mmol) e ácido cianoacético (0,1417 g,) em CHCl_3 (15 mL) e EtOH (5 mL), adicionou-se piperidina (0,0103g). A solução foi submetida a refluxo durante 12 h sob uma atmosfera de N_2 . Após arrefecimento até à temperatura ambiente, a mistura foi vertida em CHCl_3 (30 mL) e lavada com água (2 x 30 mL). A fase orgânica foi seca sobre MgSO_4 e o solvente foi evaporado. O resíduo foi purificado por cromatografia em coluna de gel de sílica utilizando $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ como eluente para proporcionar um pó de cor avermelhada. Os outros compostos seguiram o mesmo procedimento.

4.14 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO UTILIZANDO COMPLEXO NbCl_5/Zn PREPARAÇÃO DE DERIVADOS AMINOQUINOLÍNICOS



Procedimento: Pentacloreto de Nióbio (270 mg, 1,0 mmol), zinco em pó (262 mg, 4,0 mmol) e THF (3 mL) foram misturados e a mistura resultante foi sonicada durante 30 min. Uma solução preta do complexo foi obtida. A esta solução foi adicionado o derivado quinolínico (0,5 mmol). A mistura de reação foi agitada durante 1,5 h à temperatura ambiente. Após a reação terminar, como indicado por TLC, foi adicionada água e, em seguida, extraiu-se com éter. O extrato orgânico combinado foi lavado com salmoura, secou-se sobre Na_2SO_4 anidro, e concentrou-se sob pressão reduzida. O produto bruto foi purificado por cromatografia por coluna de sílica-gel (hexano: acetato de etila = 2: 1) para se obter a anilina (44 mg, 95%).

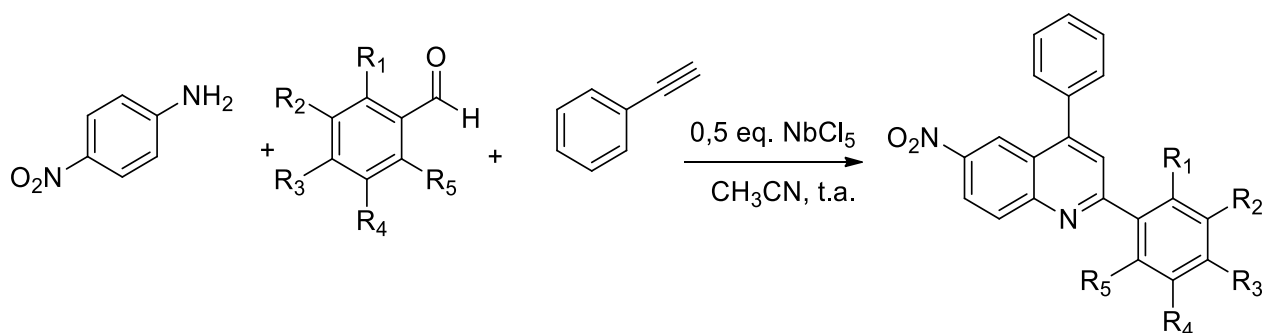
4.15 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES ONE-POT PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS TIOFENOQUINOLINICOS, UTILIZANDO NbCl_5 COMO CATALISADOR.



Procedimento: Para uma solução de NbCl_5 [50 mol %, 0,1351 g] dissolvidos em 2,0 mL de acetonitrila anidra (CH_3CN) foi adicionado uma solução contendo os correspondentes derivados de benzaldeído utilizados (1 mmol), *p*-nitroanilina (1 mmol) e fenilacetileno dissolvidos em 3 mL de solvente anidro (CH_3CN). A reação foi realizada em atmosfera de ar, sob refluxo à temperatura de 110°C e em constante agitação. O tempo reacional foi de 24-48 horas, mas mesmo assim o andamento da reação foi verificado monitorando o consumo da *p*-nitroanilina, para que fosse confirmado que estes foram os melhores tempos reacionais encontrados. Então separadamente, pentacloreto de nióbio (270 mg, 1,0 mmol), zinco em pó (262 mg, 4,0 mmol) e THF (3 mL) foram misturados e a mistura resultante foi sonicada durante 30 min. Uma solução preta do complexo foi obtida. Esta solução foi adicionada à RMC inicial. A mistura de reação foi agitada durante 6h à temperatura ambiente. Após a reação terminar, como indicado por TLC, foi cessada pela adição de água destilada e extraída com acetato de etila (3 x 20 mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica lavada com

soluções saturadas de NaHCO_3 (2 x 10 mL) e NaCl (2 x 10 mL). A fase orgânica foi seca utilizando MgSO_4 anidro, filtrando o solvente e evaporado a pressão reduzida. A mistura resultante obtida foi recristalizada em MeOH , em alguns casos mais de um processo de recristalização foi necessário.

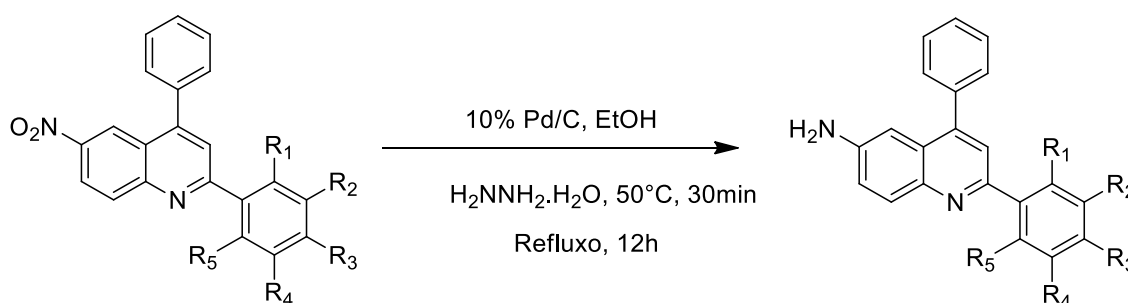
4.16 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS RMCS PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS 2,4-DIFENILQUINOLINICOS, UTILIZANDO NbCl_5 COMO CATALISADOR.



Procedimento: Para uma solução de NbCl_5 (50 mol %, 0,1351 g) dissolvido em 2 mL de acetonitrila anidra (CH_3CN) foi adicionada uma solução contendo os correspondentes derivados de benzaldeído utilizados (1,0 mmol), *p*-nitroanilina (1,0 mmol) e fenilacetileno (1,1 mmol) dissolvidos em 3 mL de solvente anidro (CH_3CN). A reação foi realizada em atmosfera de ar, a temperatura ambiente e em constante agitação. O tempo reacional foi fixado em 96 horas, mas mesmo assim o andamento da reação foi verificado monitorando o consumo da *p*-nitroanilina, para que fosse confirmado que após este tempo o rendimento da reação não se alteraria. A reação foi cessada pela adição de água destilada e extraída com acetato de etila (EtOAc) (3 x 20 mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica foi lavada com soluções saturadas de NaHCO_3 (2 x 10 mL) e NaCl (2 x 10 mL). A fase orgânica foi seca

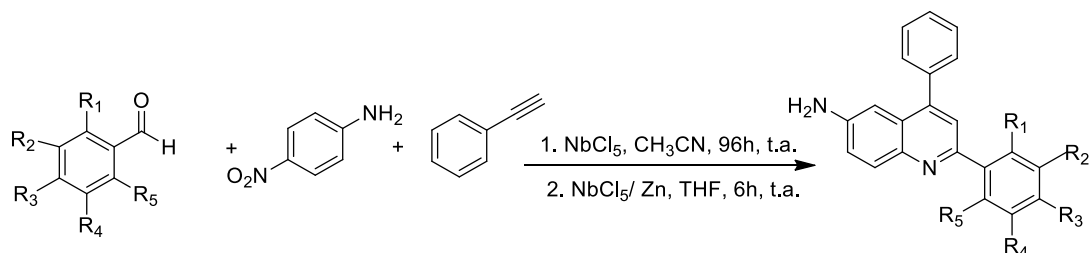
utilizando MgSO_4 anidro e após filtração, o solvente foi evaporado a pressão reduzida. A mistura resultante obtida foi recristalizada em MeOH, em alguns casos mais de um processo de recristalização foi necessário para obtenção de maiores rendimentos.

4.17 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO PARA PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE 6-AMINO-2,4-DIFENILQUINOLINAS.



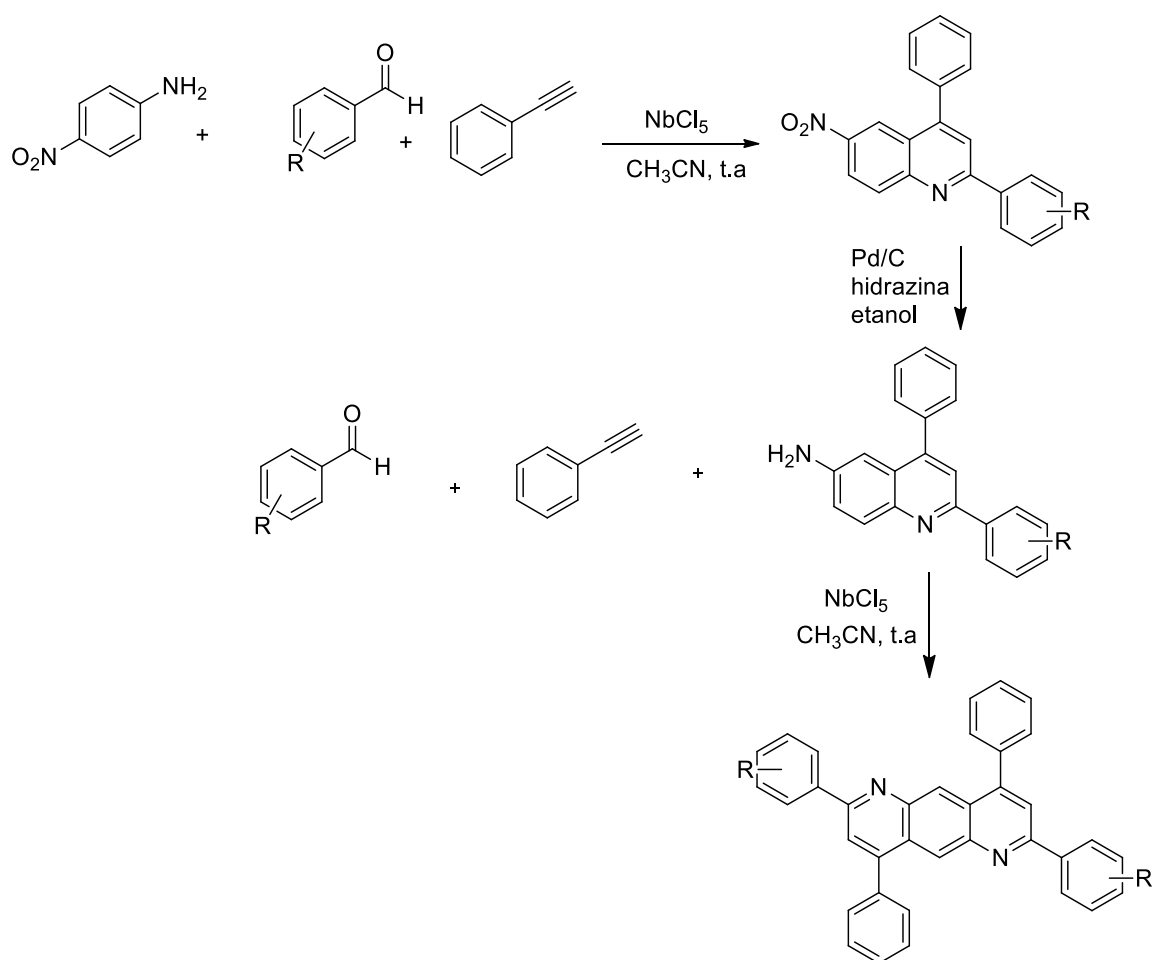
Procedimento: Uma solução de etanol (20 mL) com 1,0 mmol do derivado de 6-nitro-2,4-difenil-quinolina foi aquecida a 50°C na presença de 0,05 g de Pd/C e 3 mL de monohidrato de hidrazina por 30 minutos. A mistura tornou-se clara ao longo da reação. Após este tempo a mistura foi mantida em refluxo durante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

4.18 PROCEDIMENTO PARA SÍNTESE DIRETA DAS AMINOQUINOLINAS (REAÇÃO ONE-POT)



Procedimento: A uma solução de NbCl₅ (50 mol%) em 7.0 mL de acetonitrila anidra mantida em temperatura ambiente foram adicionados uma solução de *p*-nitroanilina (1,0 mmol), fenilacetileno (1,0 mmol), derivados de benzaldeídos (1,0 mmol) em 3,0 mL de acetonitrila anidra. A mistura reacional foi suspensa após 96 horas de reação. Separadamente preparou-se uma solução contendo pentacloreto de nióbio (270 mg, 1,0 mmol), zinco em pó (460 mg, 4,0 mmol) e THF (3,0 mL), essa mistura foi sonicada por 30 min à temperatura ambiente. Obteve-se uma solução negra que foi adicionada ao “pot” reacional anterior. Essa reação se procedeu por 6 horas à 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, o eluente utilizado foi hexano:acetato de etila = 2:1, obtendo assim os derivados aminoquinolínicos.

4.19 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS RMCS PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS ANTRAZOLINICOS UTILIZANDO NbCl_5 COMO CATALISADOR.

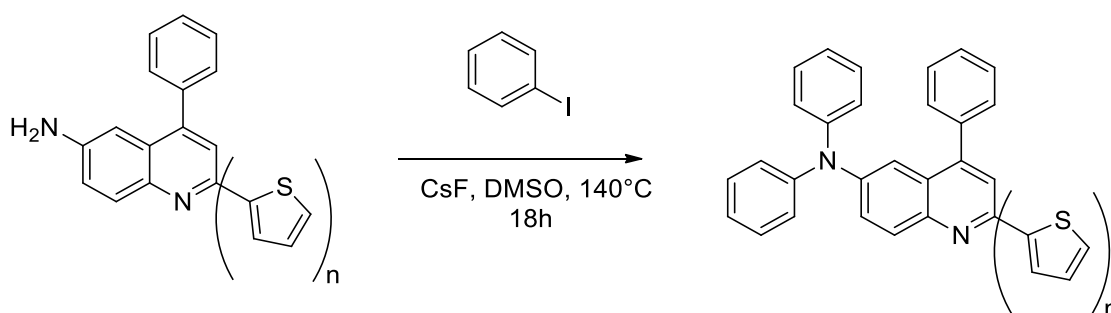


Procedimento: Na segunda etapa foi repetido o mesmo procedimento para a síntese geral (RMC) de derivados quinolínicos. Para uma solução de NbCl_5 (50 mol %, 0,1351 g) dissolvido em 2 mL de acetonitrila anidra (CH_3CN) foi adicionada uma solução contendo os correspondentes derivados de benzaldeído utilizados (1,0 mmol), o derivado quinolírico desejado (1,0 mmol) e fenilacetileno (1,1 mmol) dissolvidos em 3 mL de solvente anidro (CH_3CN). A reação foi realizada em atmosfera de ar, a temperatura ambiente e em constante agitação. O tempo reacional foi fixado em 96 horas, mas mesmo assim o andamento da reação

Parte experimental

foi verificado monitorando o consumo da *p*-nitroanilina, para que fosse confirmado que após este tempo o rendimento da reação não se alteraria. A reação foi cessada pela adição de água destilada e extraída com acetato de etila (EtOAc) (3 x 20 mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica foi lavada com soluções saturadas de NaHCO₃ (2 x 10 mL) e NaCl (2 x 10 mL). A fase orgânica foi seca utilizando MgSO₄ anidro e após filtração, o solvente foi evaporado a pressão reduzida. A mistura resultante obtida foi recristalizada em MeOH, em alguns casos mais de um processo de recristalização foi necessário para obtenção de maiores rendimentos.

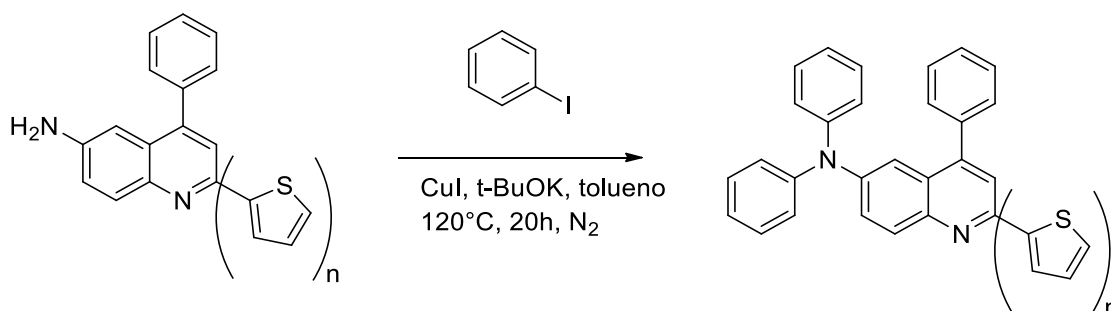
4.20 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE BIFENILAÇÃO DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS (MÉTODO I)



Procedimento: 1 mmol de derivado quinolínico , 0,448 g (2,1 mmol) de iodobenzeno e 0,334 g (2,2 mmol) de fluoreto de cézio em 10 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). Foram aquecidos a 140 ° C durante 18 h. A mistura reacional foi arrefecida até à temperatura ambiente e vertida em água destilada para precipitar o produto bruto. O produto foi purificado através de cromatografia em coluna em gel de sílica eluída em clorofórmio, e

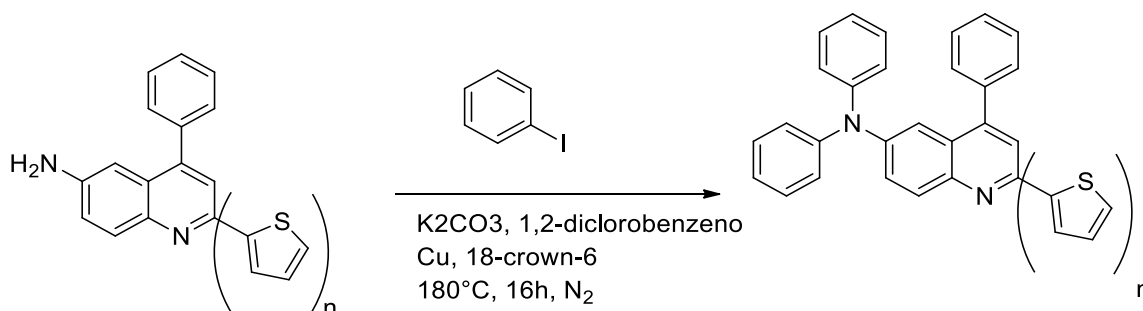
subsequentemente, a solução de clorofórmio concentrada foi vertida em hexano para dar o produto desejado. Em alguns casos foi necessário a recristalização em DMF/MeOH

4.21 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE BIFENILAÇÃO DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS (MÉTODO II).



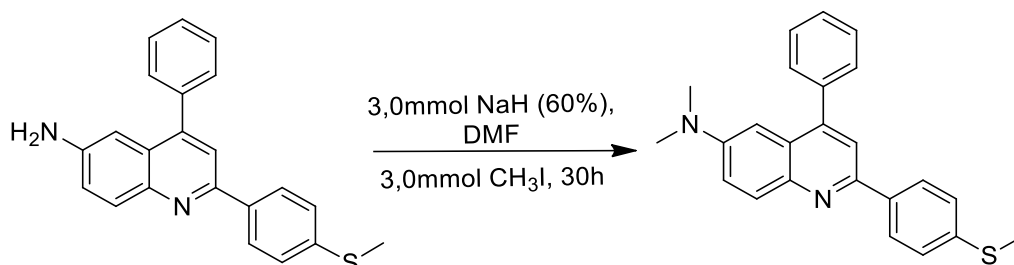
Procedimento: 1 mmol de derivado quinolínico , 0,896 g (4,2 mmol) de iodobenzeno, 0,05 mmol de iodeto de cobre, 1,5 mmol de terc-butóxido de potássio foram dissolvidos em 5 mL de tolueno. Foram aquecidos a 120°C durante 20 h em atmosfera de nitrogênio. A mistura reacional foi arrefecida até à temperatura ambiente e 15mL de éter dietílico foram adicionados. A mistura foi filtrada e o líquido evaporado num rotaevaporador. O produto foi purificado através de cromatografia em coluna em gel de sílica eluída em éter de petróleo [, e subsequentemente, a solução recolhida foi concentrada para dar o produto desejado.

4.22 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE BIFENILAÇÃO DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS (MÉTODO III).



Procedimento: 1 mmol de derivado quinolínico, 1,02 g (5 mmol) de iodobenzeno, 2,6 g de carbonato de potássio, 0,20g de éter 18-coroa-6, 0,54g de cobre em pó foram vertidos em 20 mL de 1,2-diclorobenzeno. Foram aquecidos a 180° C durante 16h em atmosfera de nitrogênio. A mistura reacional foi arrefecida até à temperatura ambiente e vertida em um filtro e lavada com água. O produto foi purificado através de recristalização em etanol e depois uma cromatografia em coluna em gel de sílica eluída em clorofórmio:acetato (1:1), e subsequentemente a solução foi concentrada para dar o produto desejo.

4.23 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE ALQUIILAÇÃO DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS.



Procedimento: Adicionou-se NaH (120 mg, 60%, 3 mmol) e iodeto de metila (187 mL, 3 mmol) a uma solução em DMF (2 mL) do derivado quinolinico (342 mg, 1 mmol) e a mistura foi agitada durante 30h à temperatura ambiente. Em seguida, a mistura reacional foi extraída duas vezes com acetato de etila e fase orgânica lavada com solução saturada de NaCl, seca sobre MgSO₄, filtrada e concentrada in vácuo. O produto bruto foi purificado por cromatografia em coluna eluida com CHCl₃ para proporcionar o produto desejado puro.

5.ATIVIDADES FUTURAS

5 ATIVIDADES FUTURAS

Devido aos diversos desdobramentos que o trabalho proporcionou, bem como os avanços obtidos na síntese dos derivados quinolínicos com estrutura doador-ponte π -acceptor, entre outros, vimos que aqui além do término das caracterizações de moléculas que se mostraram interessantes teoricamente e experimentalmente, poderemos dar continuidade a outros processos desenvolvidos ao longo do trabalho. Assim, este trabalho resultou em outros projetos que poderão ser investigados de agora em diante por outros membros do grupo de pesquisa do Laboratório de Síntese Orgânica e Processos (LSOP) de Bauru. Dentre as ramificações experimentais que ainda precisam ser realizadas citamos:

- Melhorias estruturais para aplicação de diferentes classes de moléculas (Quinolínas, Antrazolíneas, Rodamíneas, Ftaleínas, Mebendazol, entre outras);
- Aplicação dos derivados do tipo D- π -A em DSSCs e outros dispositivos (ex. OLEDs);
- Estudos de fotopolimerização em diferentes resinas metacrilicas (UDMA, TEGDMA, EMA, entre outras);
- Análises de derivados como sensores (catiônicos, ânionicos, moleculares, solvatocrômicos, halocrômicos);
- Cálculos DFT de interações dos diferentes derivados aplicados aos sensores.
- Estudo de equações de correlação solvatocrômica dos compostos.

6.CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

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

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

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

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

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

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

7.REFERÊNCIAS

7 REFERÊNCIAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ANDRADE, A.; SANTOS, G. C.; SILVA-FILHO, L. C. Synthesis of quinoline derivatives by multicomponent reaction using niobium pentachloride as Lewis acid. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, Provo, v. 52, n. 1, p. 273-277, 2015.

Referências

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

ANVAR, S. et al. Efficient and environmentally-benign three-component synthesis of quinolines and bis-quinolines catalyzed by recyclable potassium dodecatungstocobaltate trihydrate under microwave irradiation. **RSC Advances**, Cambridge, v. 2, n. 23, p. 8713-8720, 2012.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

FEHNEL, E. A. Friedländer Syntheses with o-Aminoaryl Ketones. I. Acid-Catalyzed Condensations of o-Aminobenzophenone with Ketones¹. **The Journal of organic chemistry**, Columbus, v. 31, n. 9, p. 2899-2902, 1966.

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

Referências

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

GENOVESE, S. et al. An alternative quinoline synthesis by via Friedländer reaction catalyzed by Yb (OTf) 3. **Tetrahedron letters**, Oxford, v. 52, n. 27, p. 3474-3477, 2011.

GHASSAMIPOUR, S.; SARDARIAN, A. R. Friedländer synthesis of poly-substituted quinolines in the presence of dodecylphosphonic acid (DPA) as a highly efficient, recyclable and novel catalyst in aqueous media and solvent-free conditions. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v. 50, n. 5, p. 514-519, 2009.

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

Referências

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

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

HASHMI, G. et al. Review of materials and manufacturing options for large area flexible dye solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 15, n. 8, p. 3717-3732, 2011.

HATCHETT, C. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, Londres, p.49, 1802.
Disponível em :<<http://www.jstor.org/stable/107114>>. Acesso em 04 de Janeiro de 2018.

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

KUANG, D. et al. Co-sensitization of organic dyes for efficient ionic liquid electrolyte-based dye-sensitized solar cells. **Langmuir**, Washington, v.23, p.10906–10909, 2007.

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

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

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

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

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

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

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

LEARDINI, R. et al. Annulation reactions with iron (III) chloride: oxidation of imines. **The Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v. 57, n. 6, p. 1842-1848, 1992.

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

Referências

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

PELLERANO, C. et al. New quinoline derivatives: synthesis and evaluation for antiinflammatory and analgesic properties--Note I. **Farmaco (Societa chimica italiana: 1989)**, v. 45, n. 3, p. 269-284, 1990.

PERICHERLA, K.; KHUNGAR, B.; KUMAR, A. One-pot, three-component synthesis of 1-amidomethyl-imidazo [1, 2-a] pyridines catalyzed by ytterbium triflate. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v. 53, n. 10, p. 1253-1257, 2012.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

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

Referências

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

VAUGHAN, D.; JHA, A. Convenient synthesis of novel 2, 2-dialkyl-1, 2-dihydronaphtho [2, 1-b] furans. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v. 50, n. 41, p. 5709-5712, 2009.

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

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

WANG, G-W.; JIA, C-S.; DONG, Y-W. Benign and highly efficient synthesis of quinolines from 2-aminoarylketone or 2-aminoarylaldehyde and carbonyl compounds mediated by hydrochloric acid in water. **Tetrahedron letters**, Oxford, v. 47, n. 7, p. 1059-1063, 2006.

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

Referências

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

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

XU, X. et al. In Vitro and In Vivo Mechanisms of Action of the Antiproliferative and Immunosuppressive Agent, Brequinar Sodium. **The Journal of Immunology**, New York, v.160, p.846-853, 1998.

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

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

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

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

YAO, C. et al. One-pot solvent-free synthesis of quinolines by C–H activation/C–C bond formation catalyzed by recyclable iron (III) triflate. **RSC Advances**, Cambridge, v. 2, n. 9, p. 3759-3764, 2012.

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

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

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

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

ZHANG, L. et al. Rare-Earth Metal Chlorides Catalyzed One-pot Syntheses of Quinolines under Solvent-free Microwave Irradiation Conditions. **Chinese Journal of Chemistry**, Shanghai, v. 31, n. 4, p. 465-471, 2013.

Referências

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

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

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

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

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

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

Referências

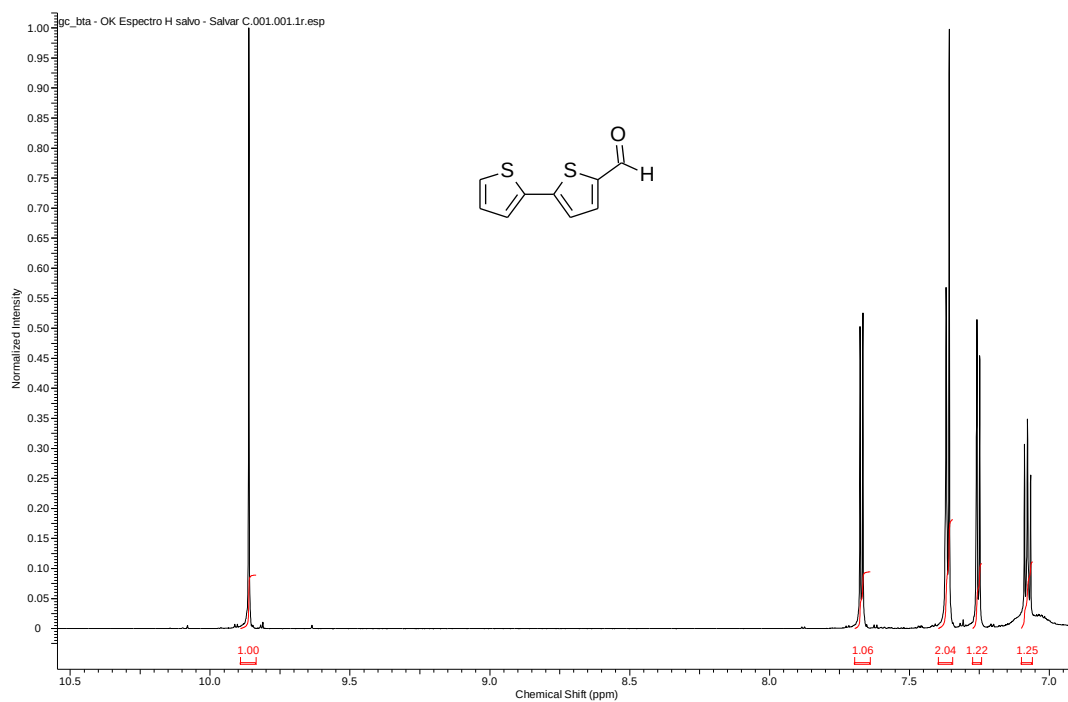
ZHUO, F. et al. TMEDA-assisted effective direct ortho arylation of electron-deficient N-heteroarenes with aromatic Grignard reagents. **The Journal of organic chemistry**, Columbus, v. 78, n. 7, p. 3243-3249, 2013.

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

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

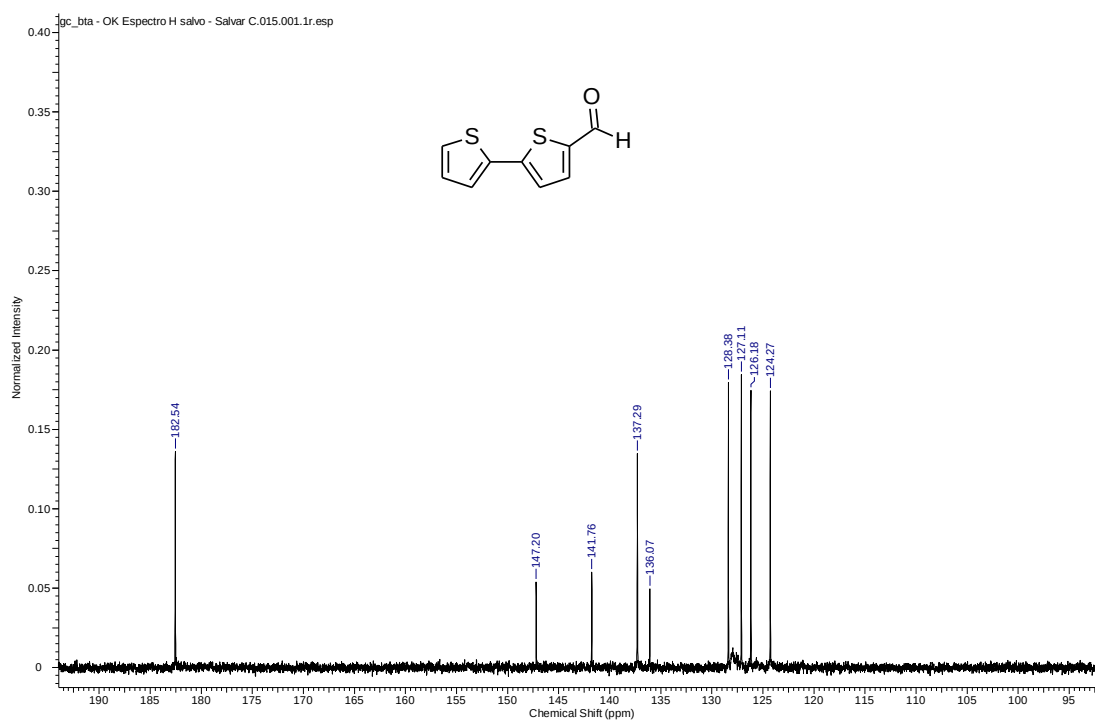
8. APÊNDICE

Espectro de RMN ^1H

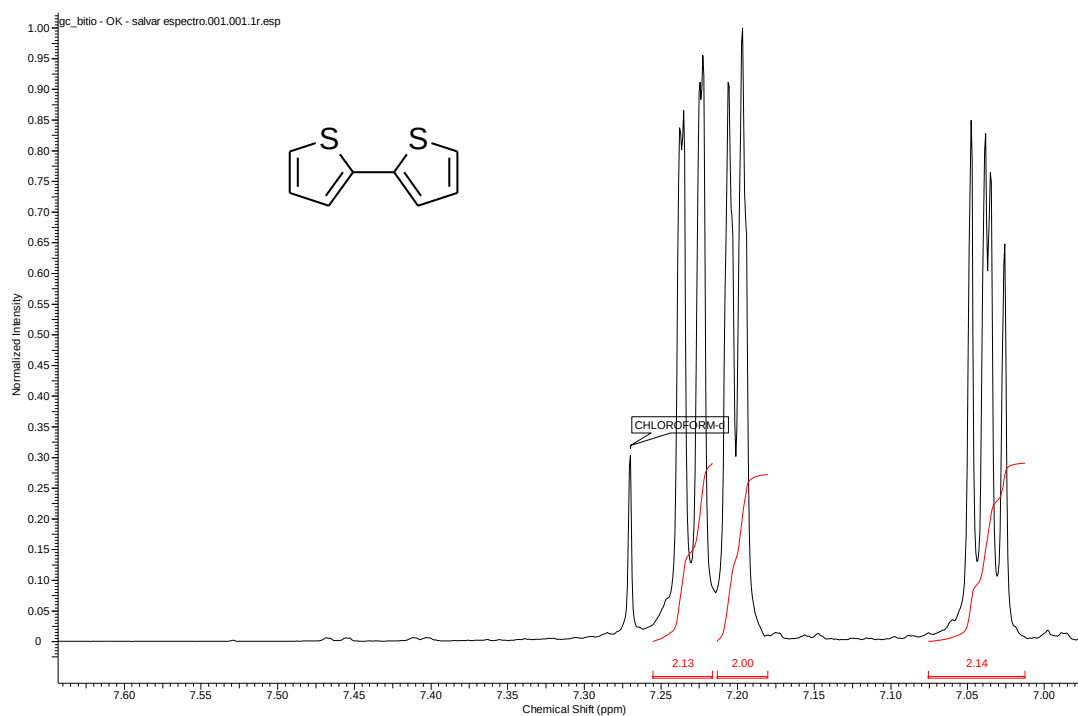


Espectro

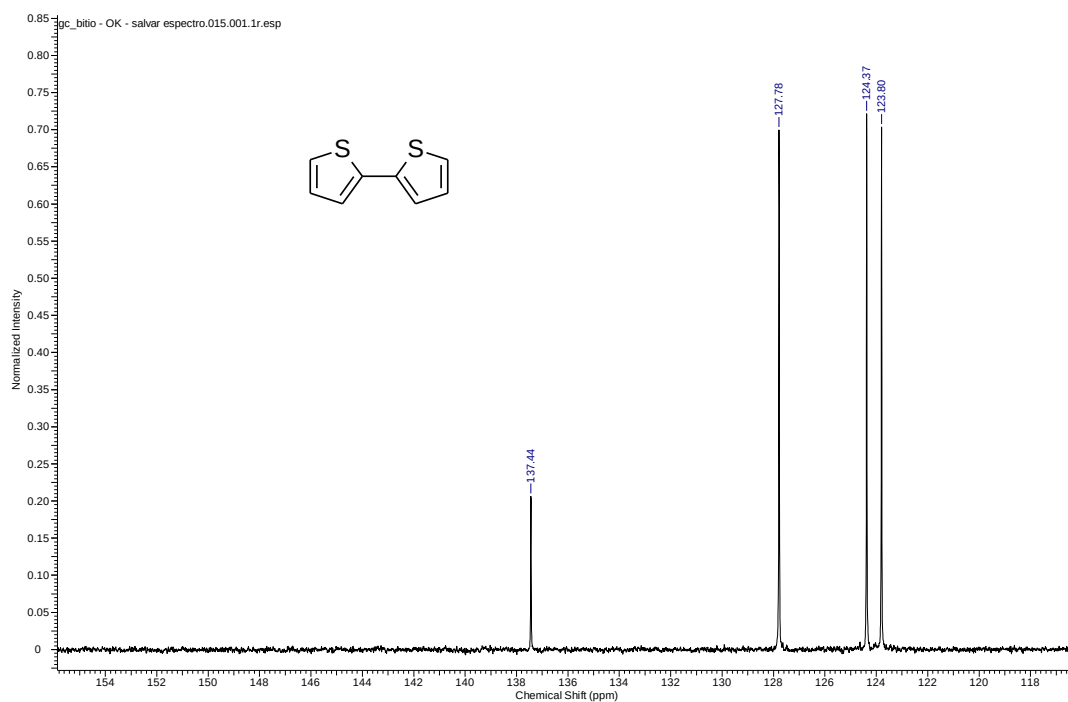
de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



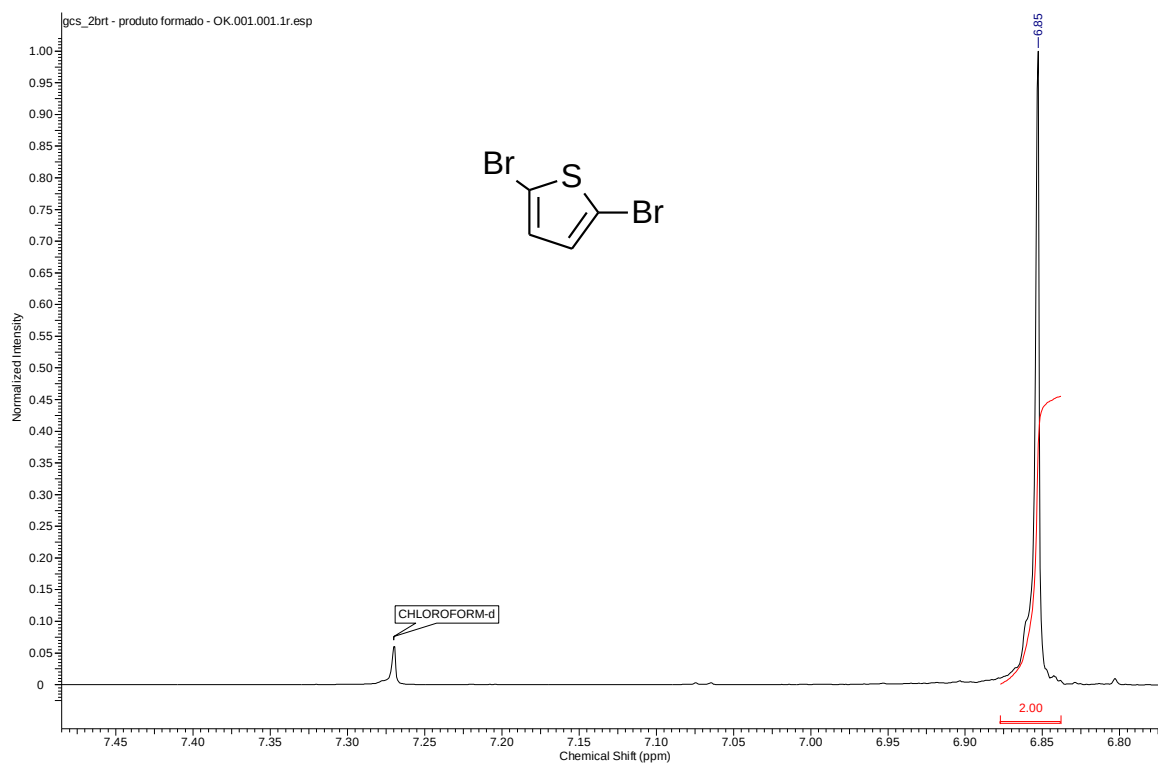
Espectro de RMN ^1H .



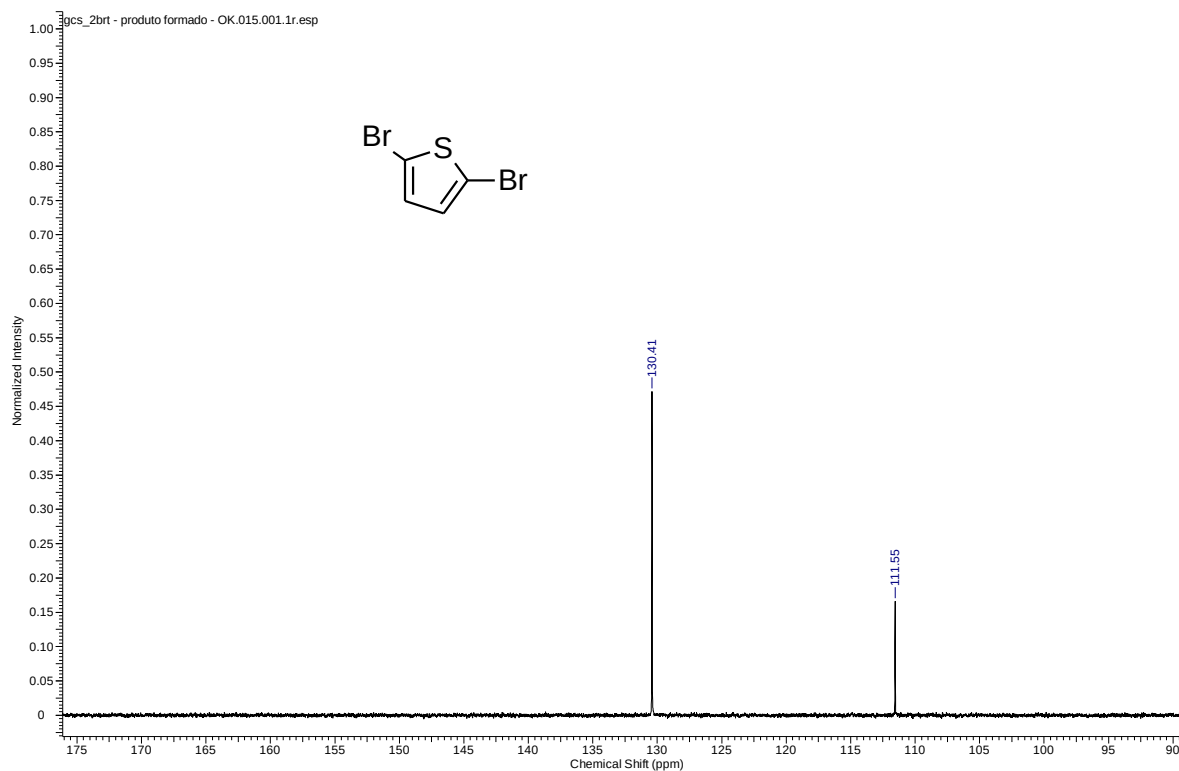
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



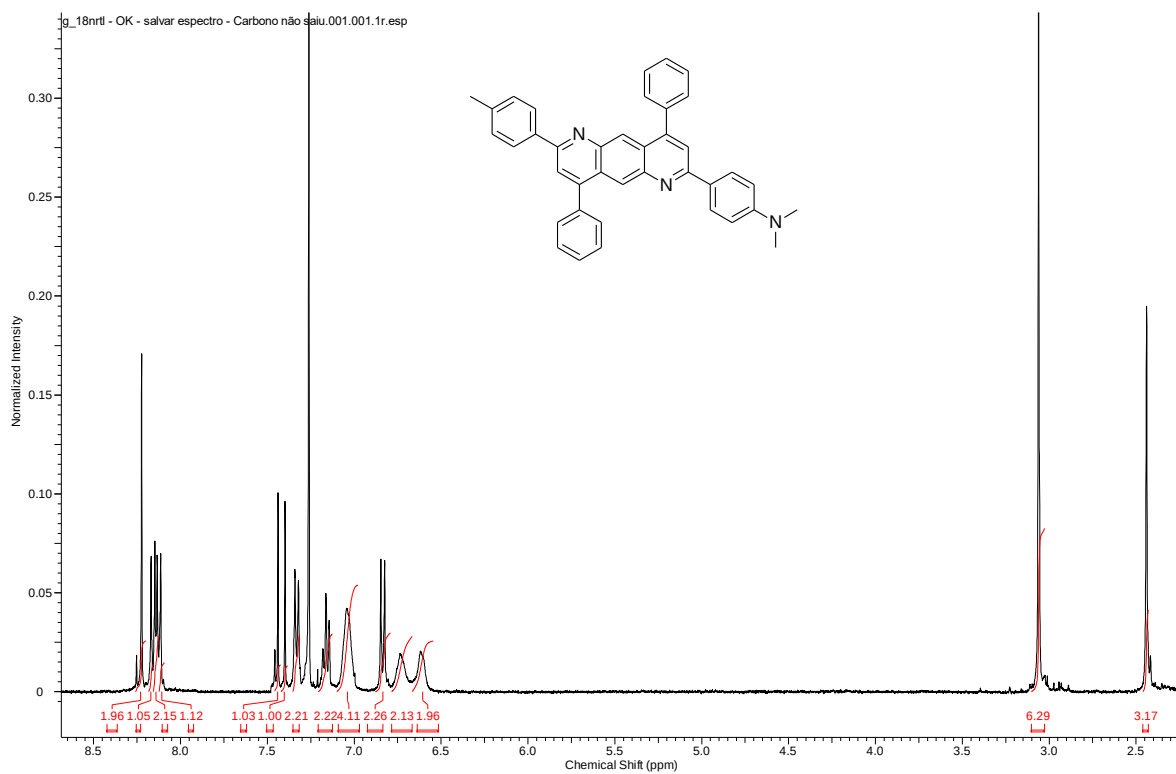
Espectro de RMN ^1H



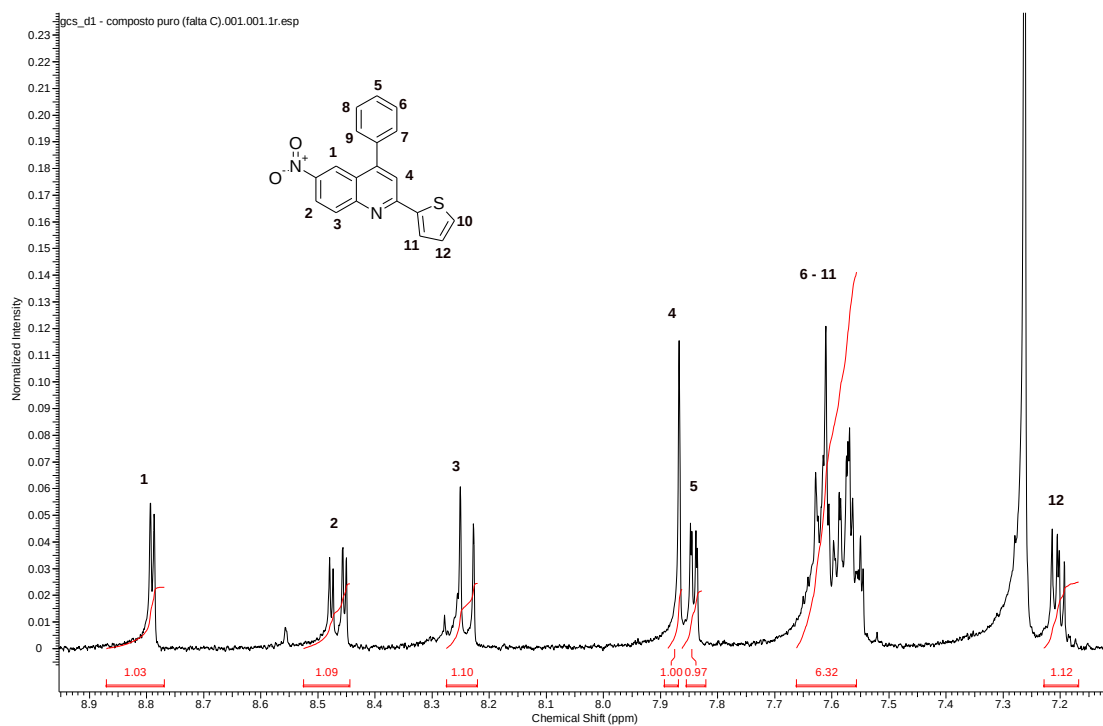
Espectro de RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$



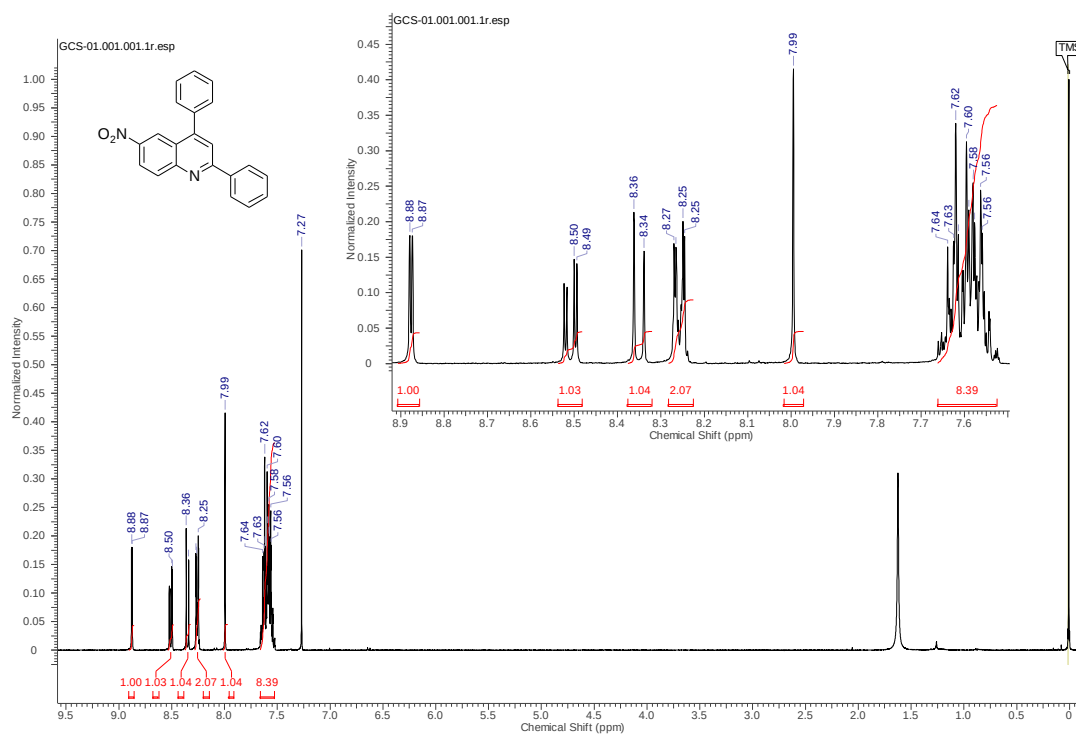
Espectro de RMN ^1H



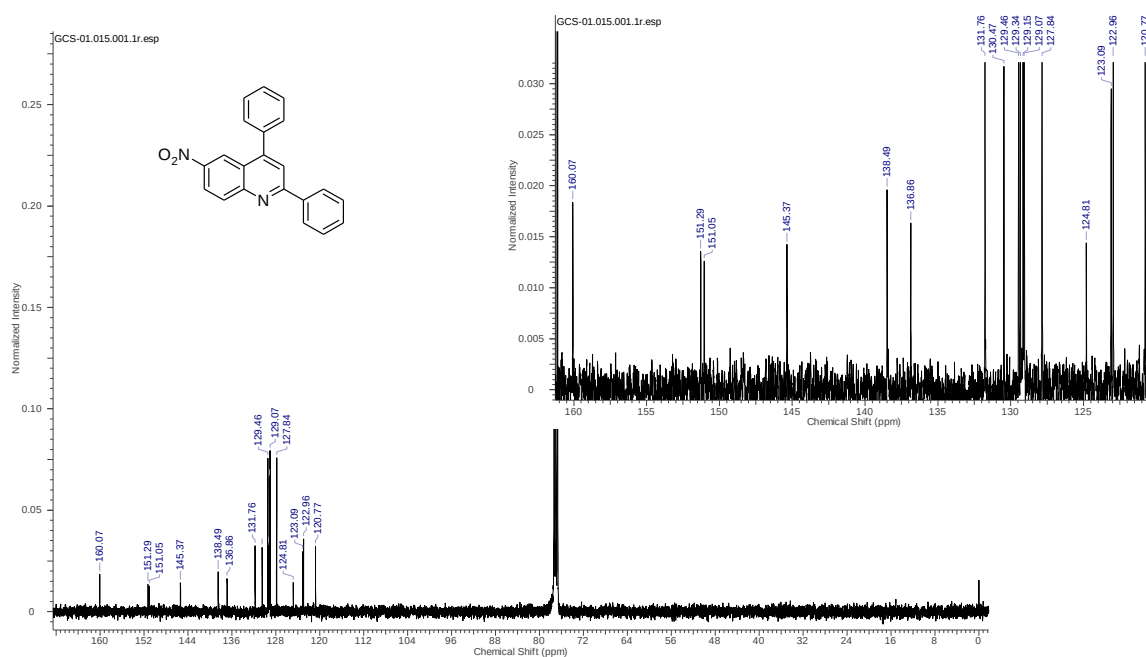
Espectro de RMN ^1H



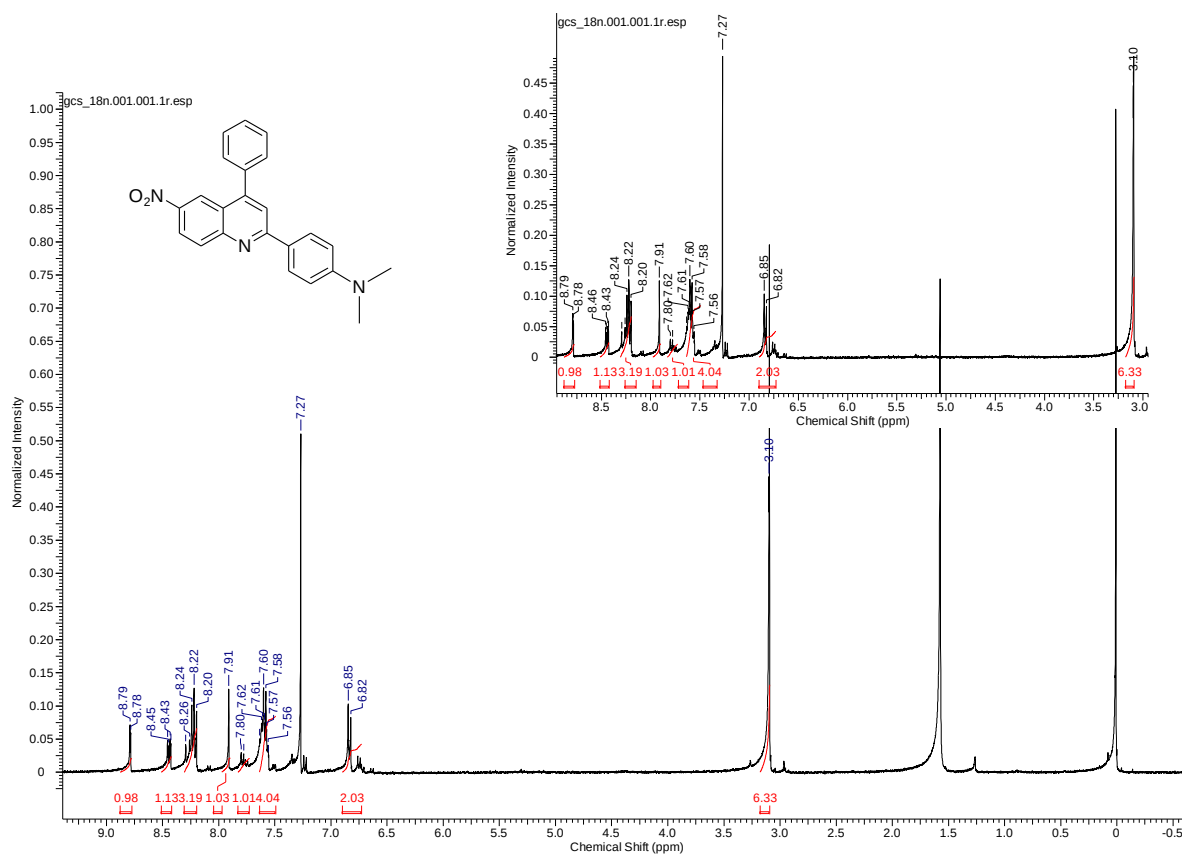
Espectro de RMN ^1H



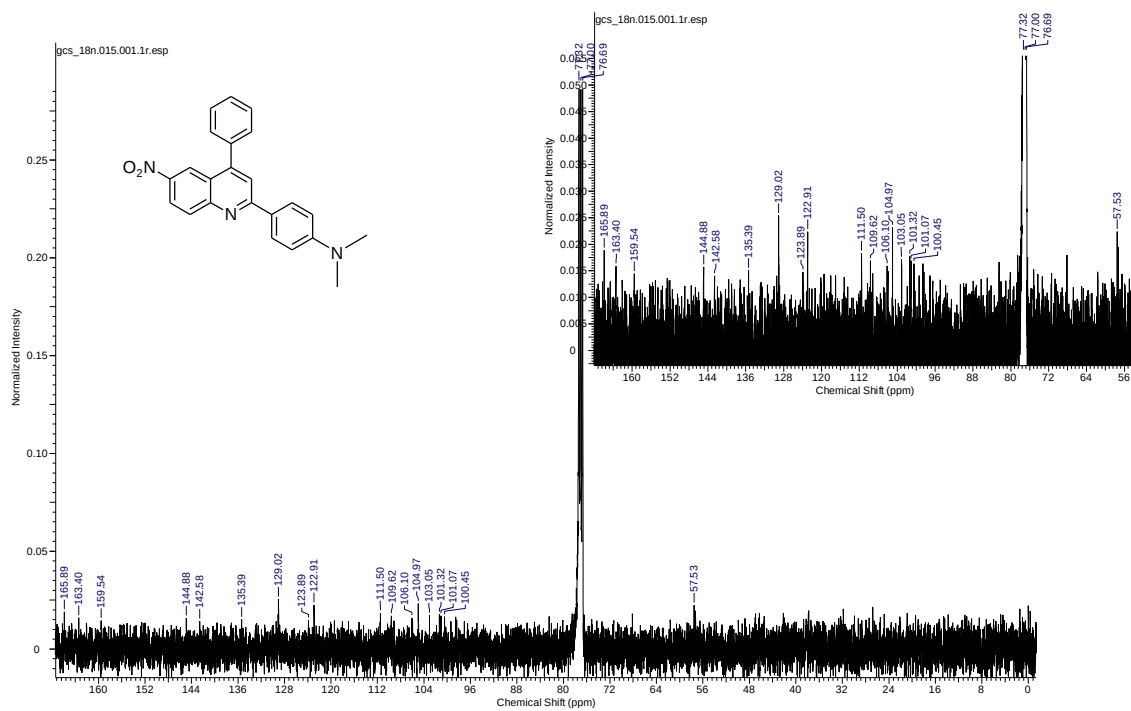
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



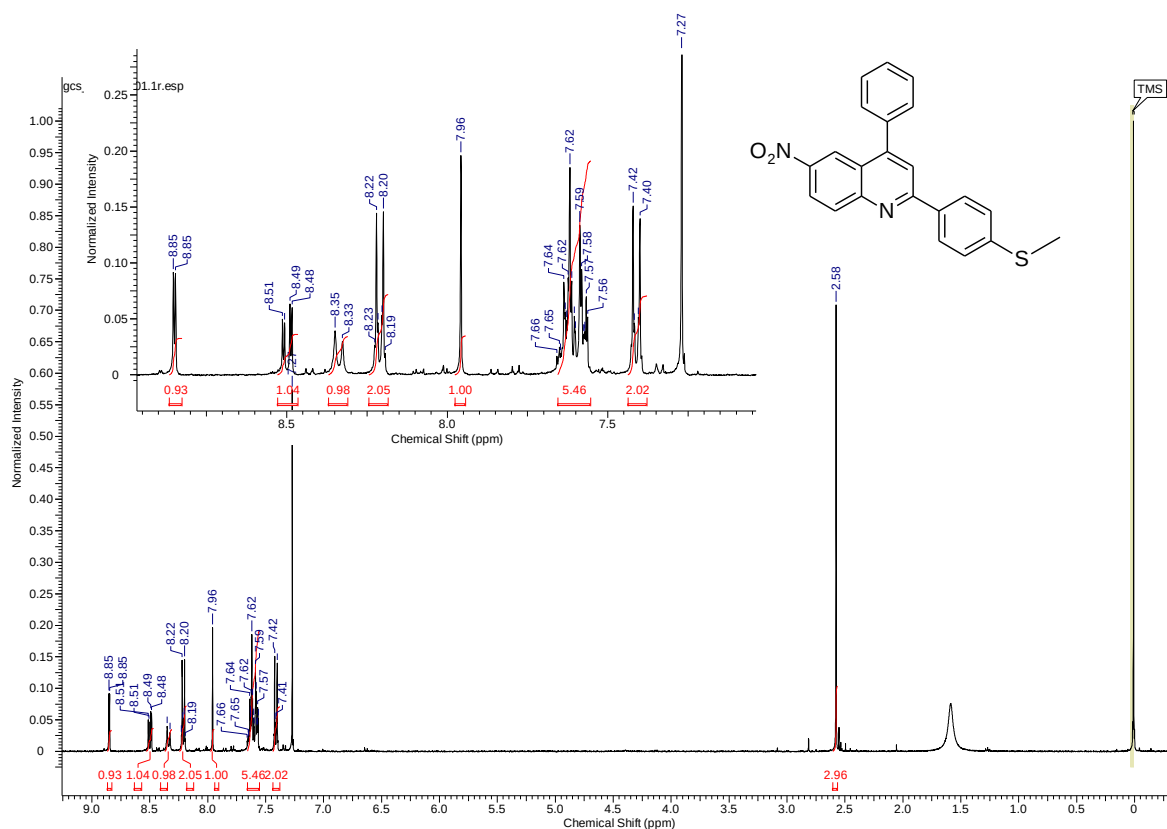
Espectro de RMN ^1H



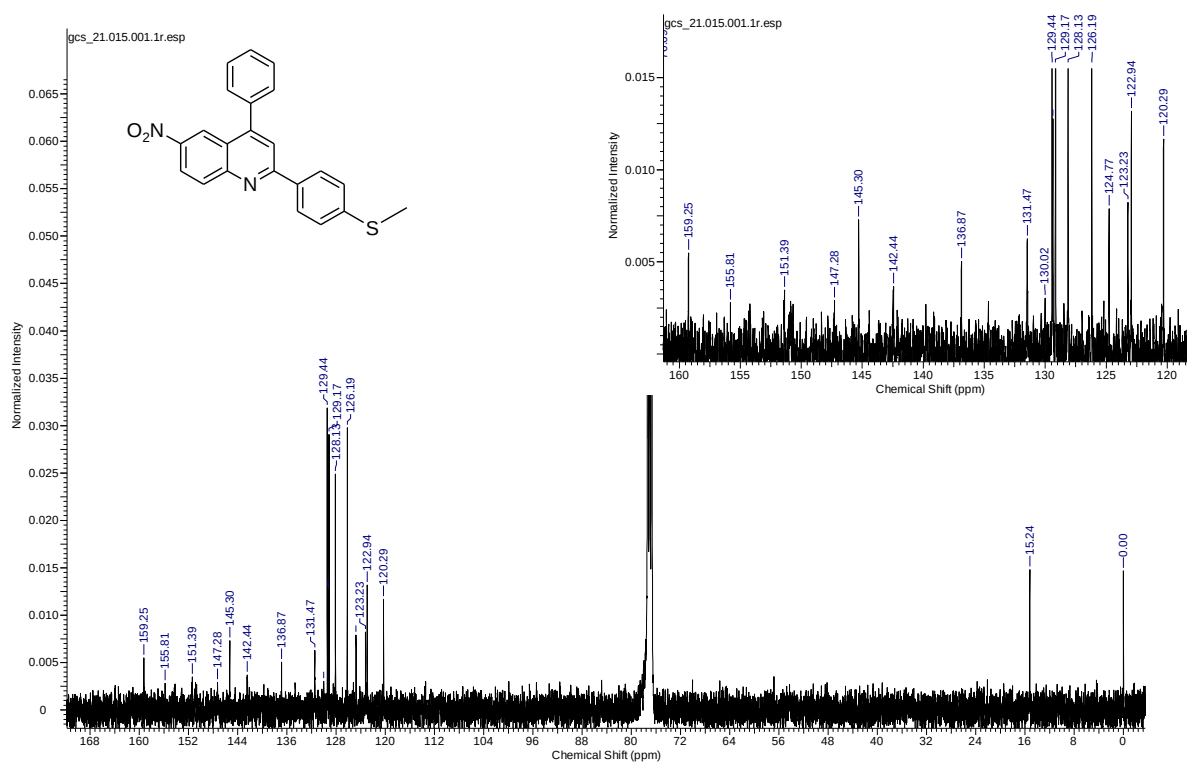
Espectro de RMN ^{13}C { ^1H }

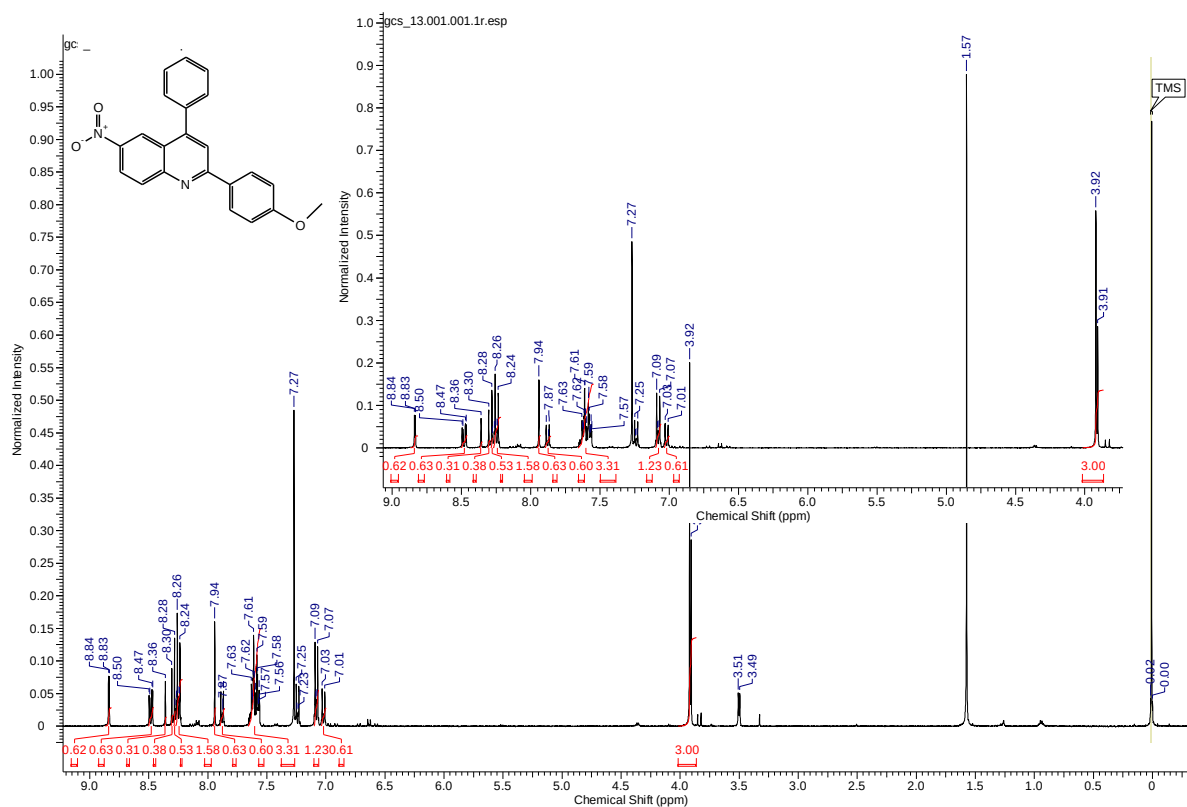
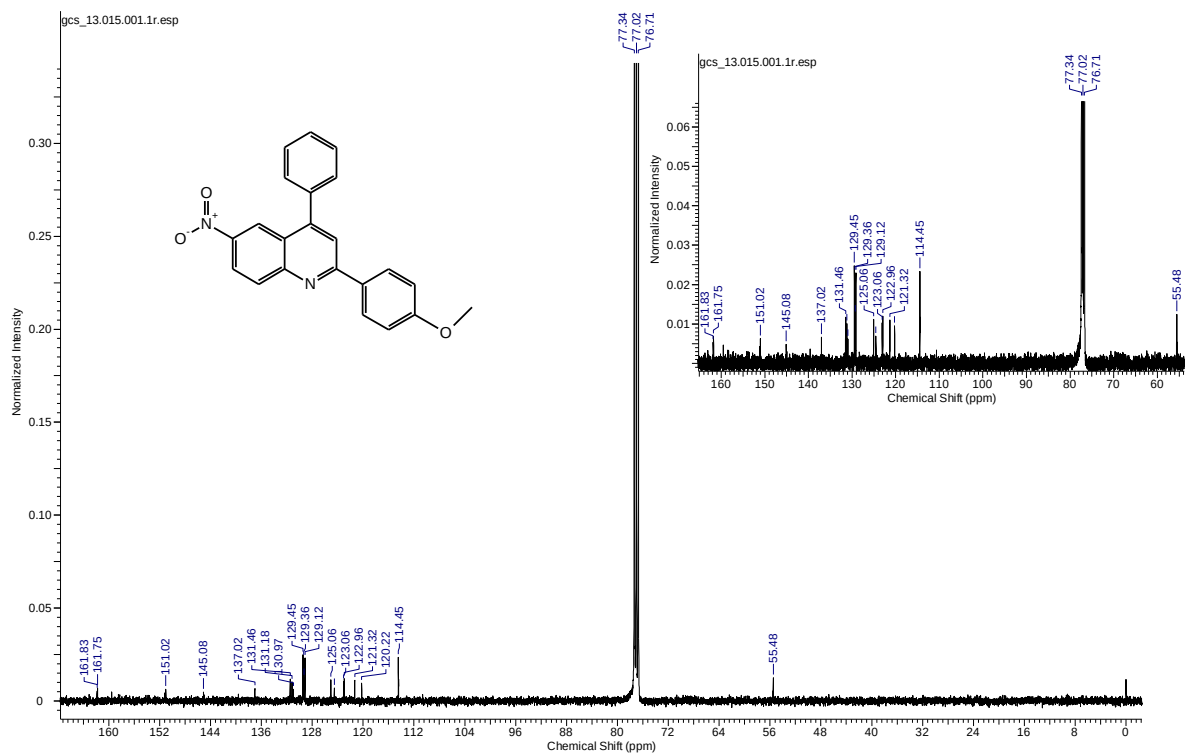


Espectro de RMN ^1H

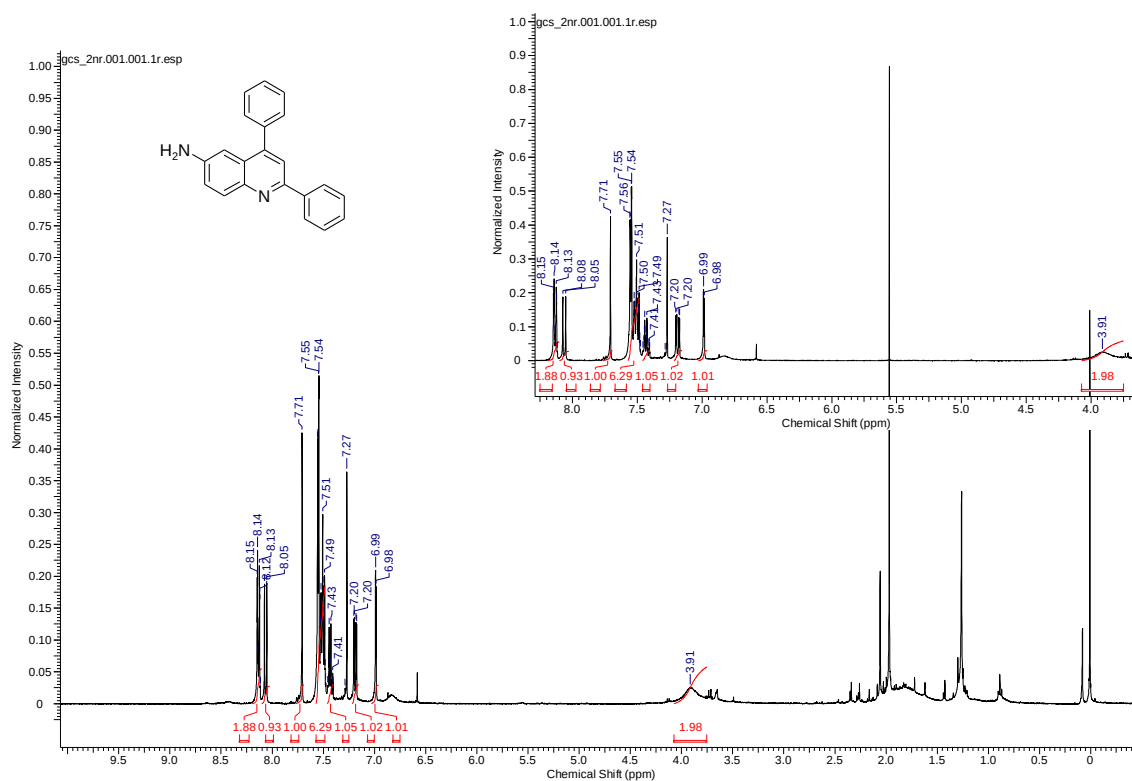


Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$

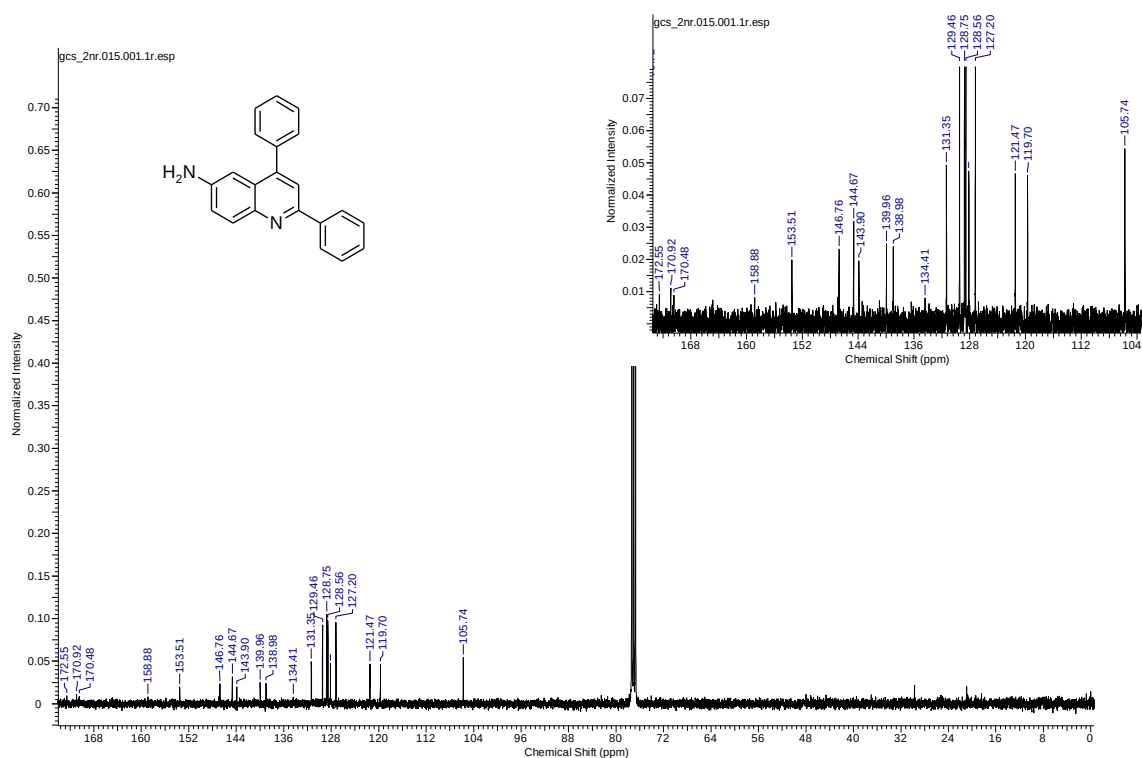


Espectro de RMN ^1H Espectro de RMN ^{13}C { ^1H }

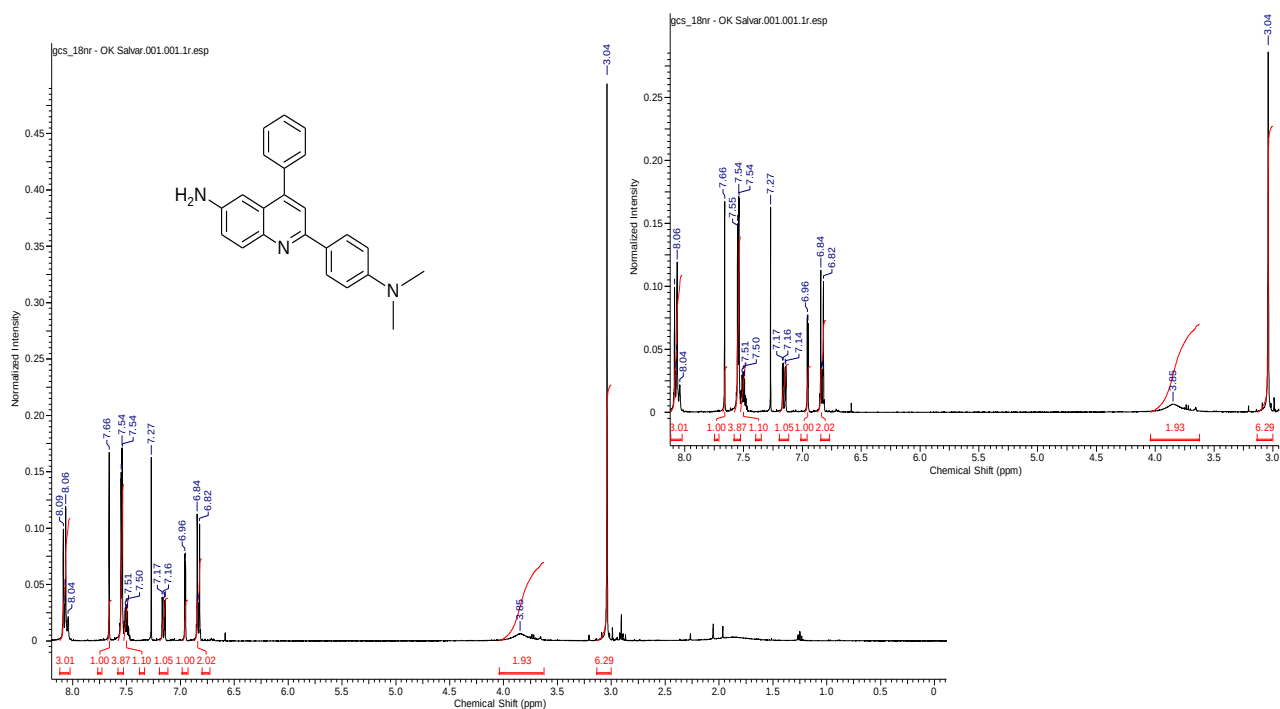
Espectro de RMN ^1H



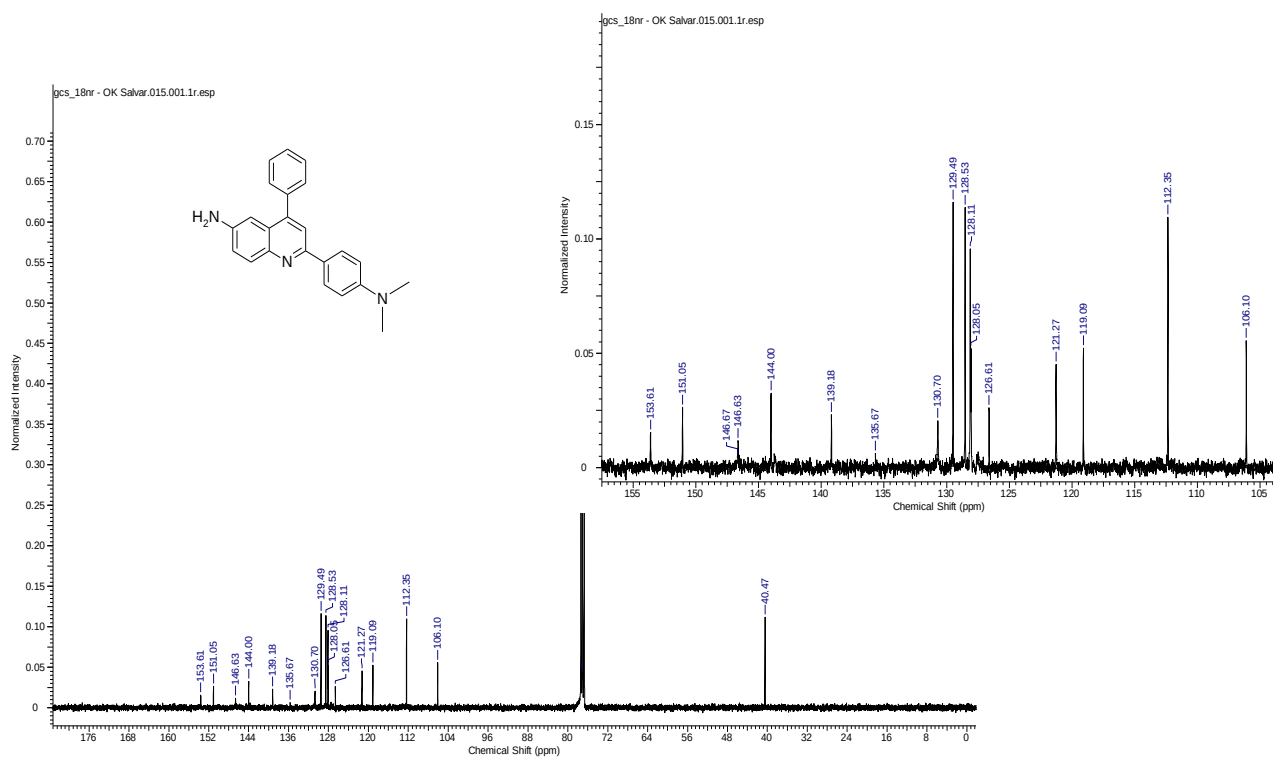
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



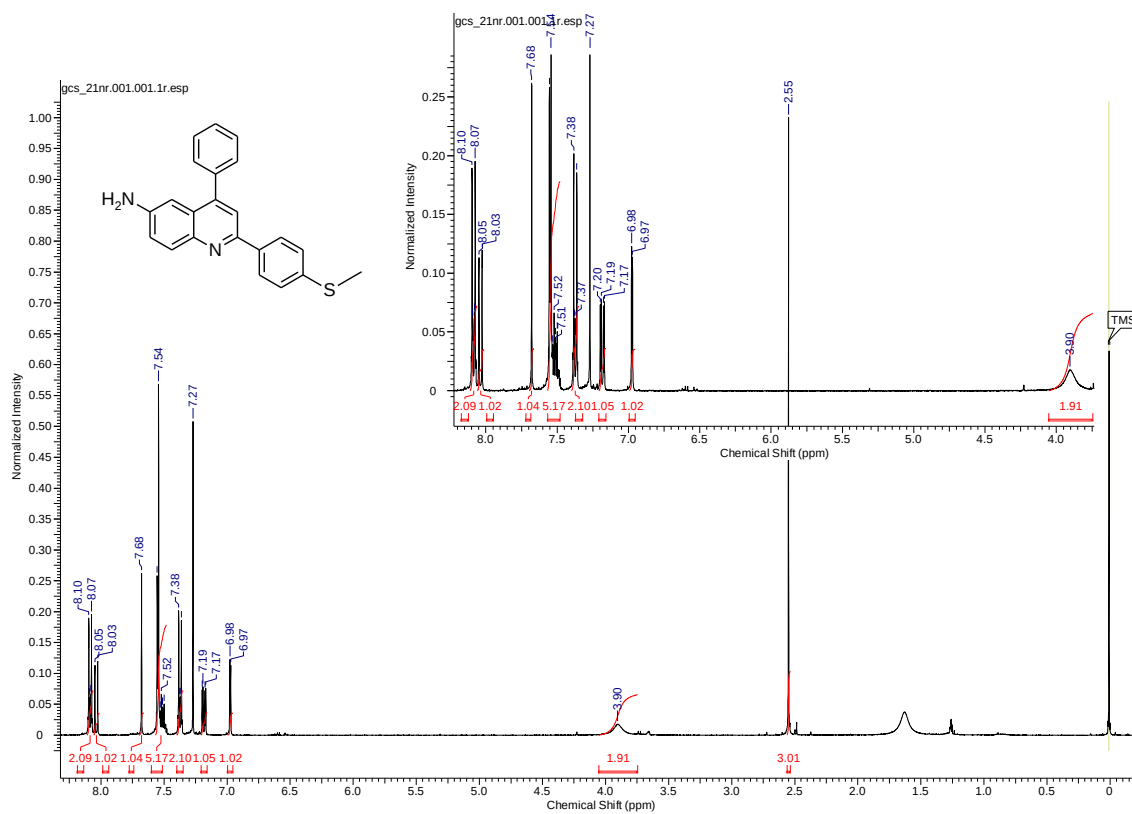
Espectro de RMN ^1H



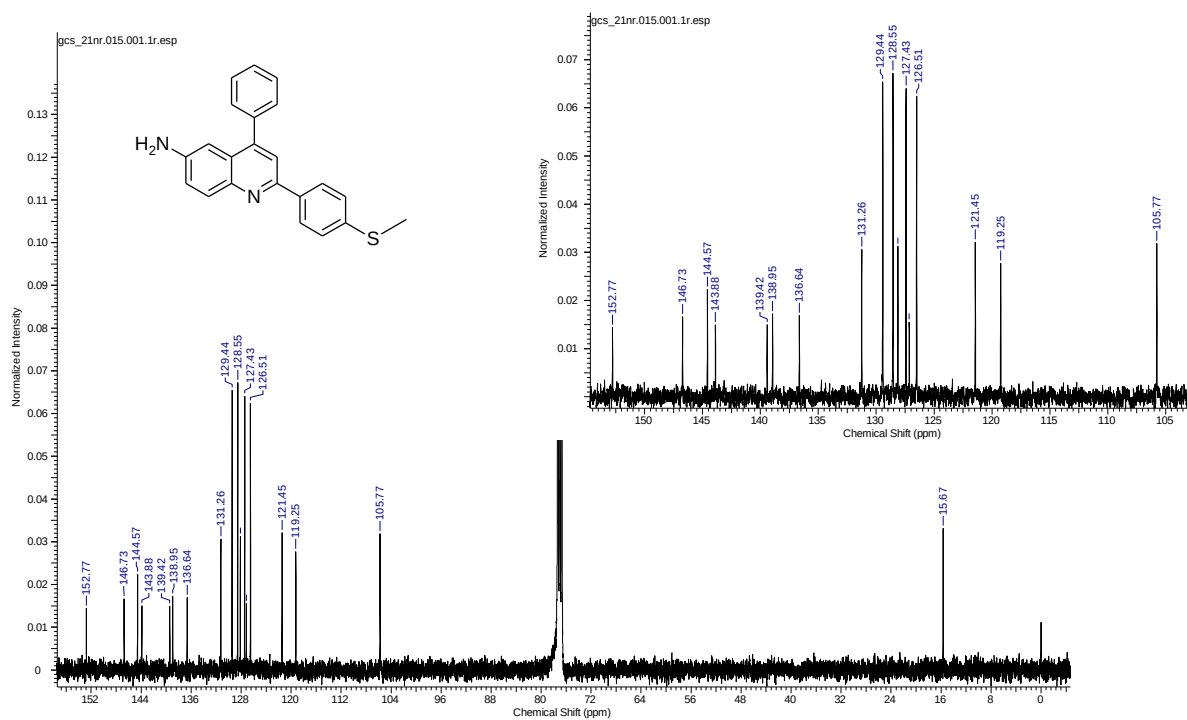
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



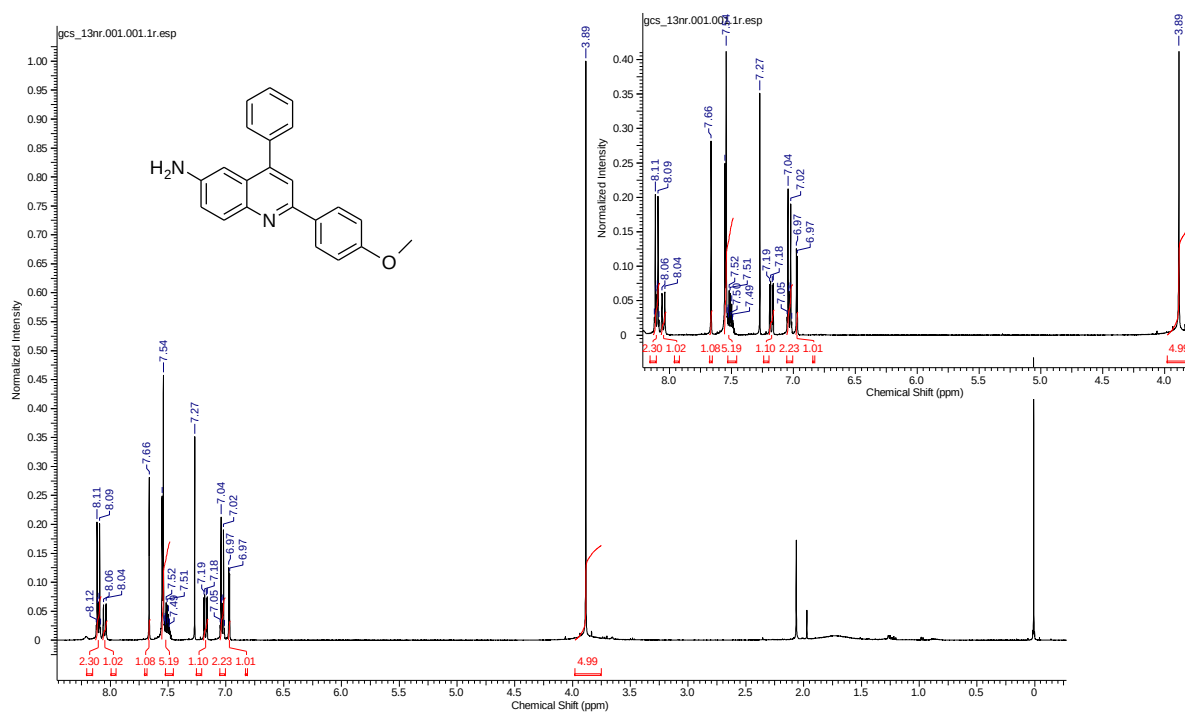
Espectro de RMN ^1H



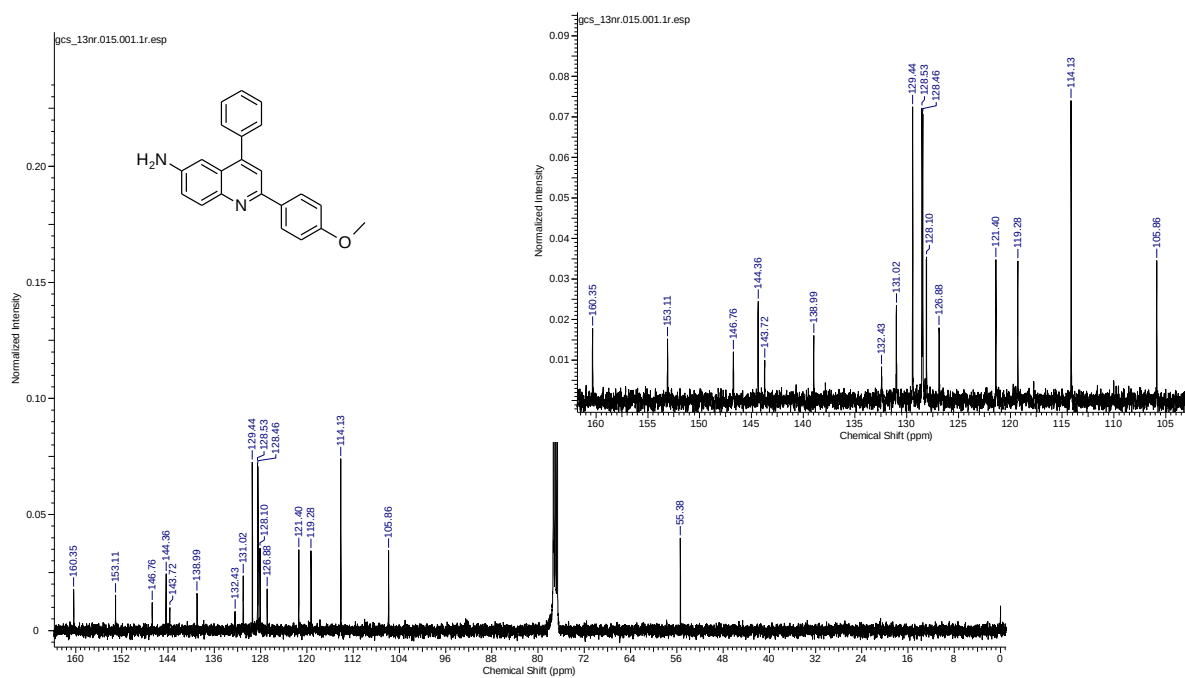
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



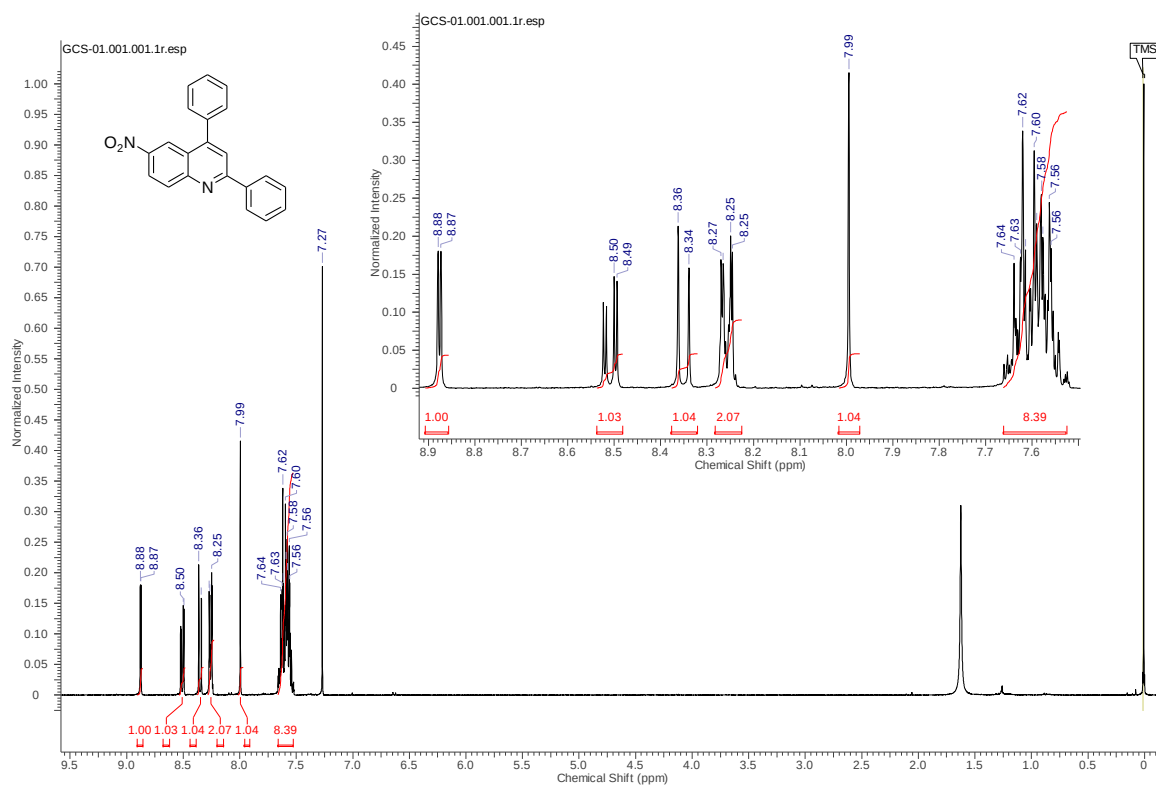
Espectro de RMN ^1H



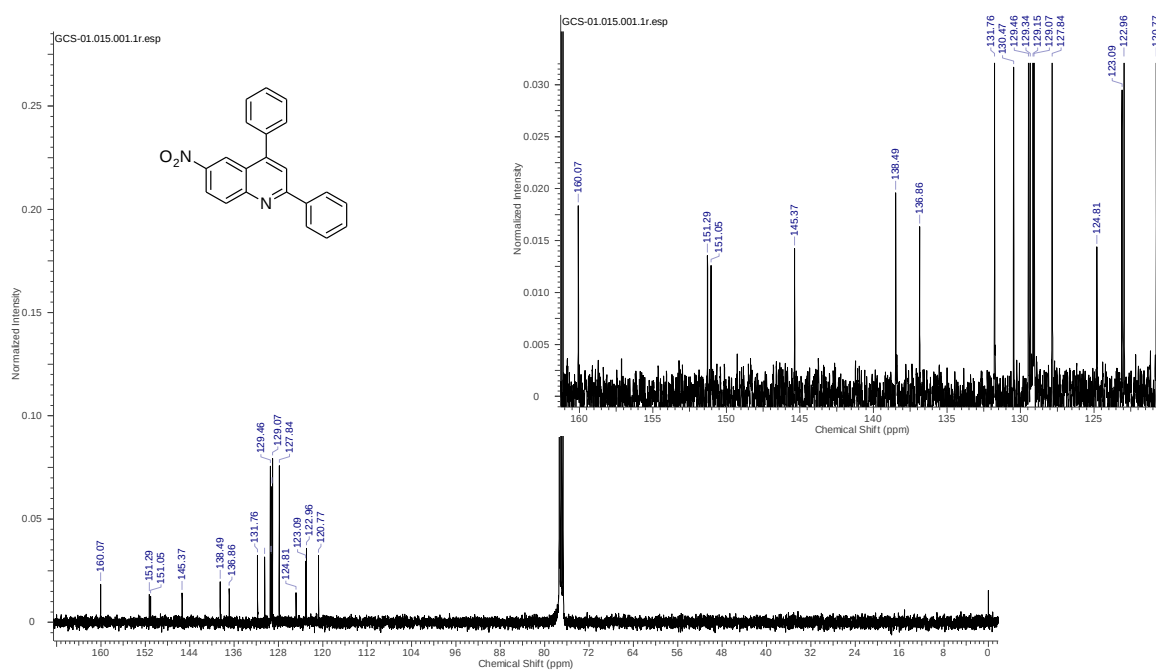
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



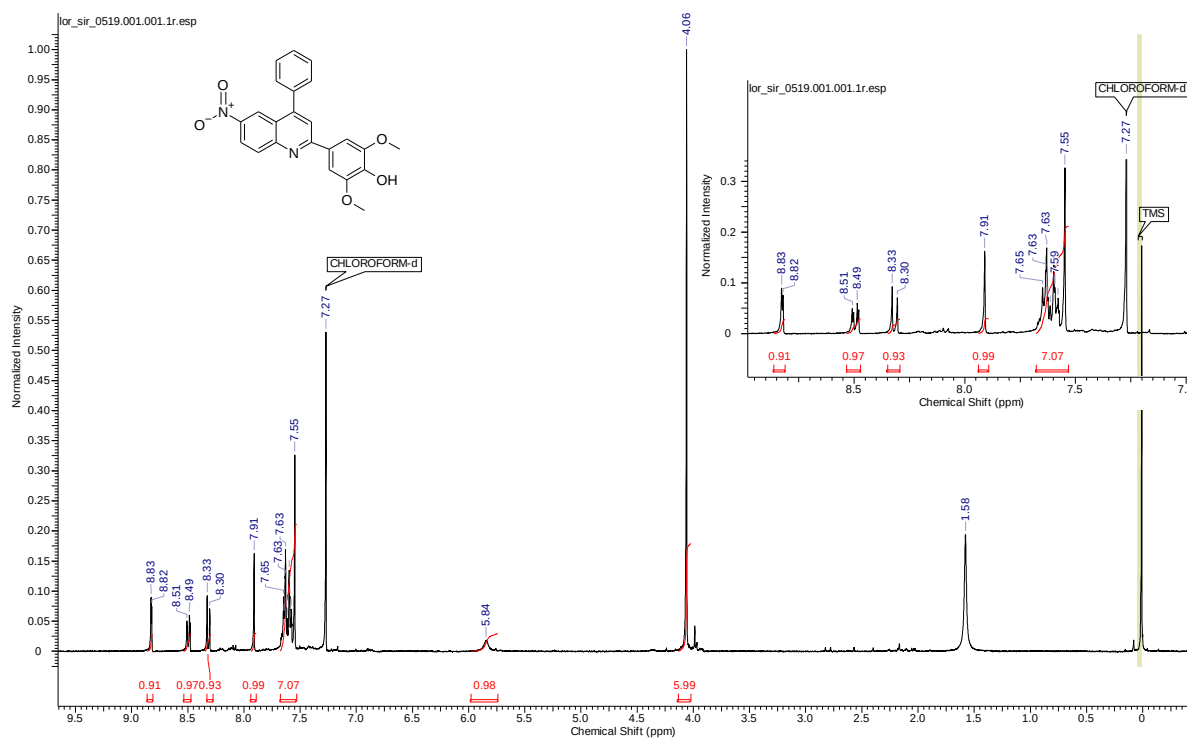
Espectro de RMN ^1H



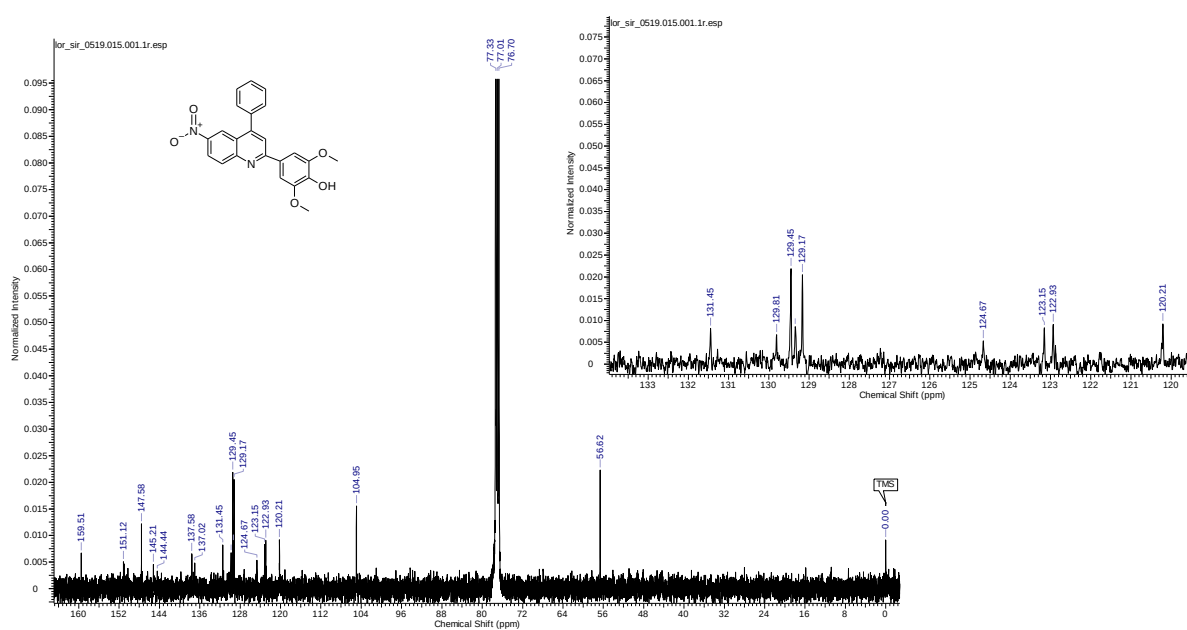
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



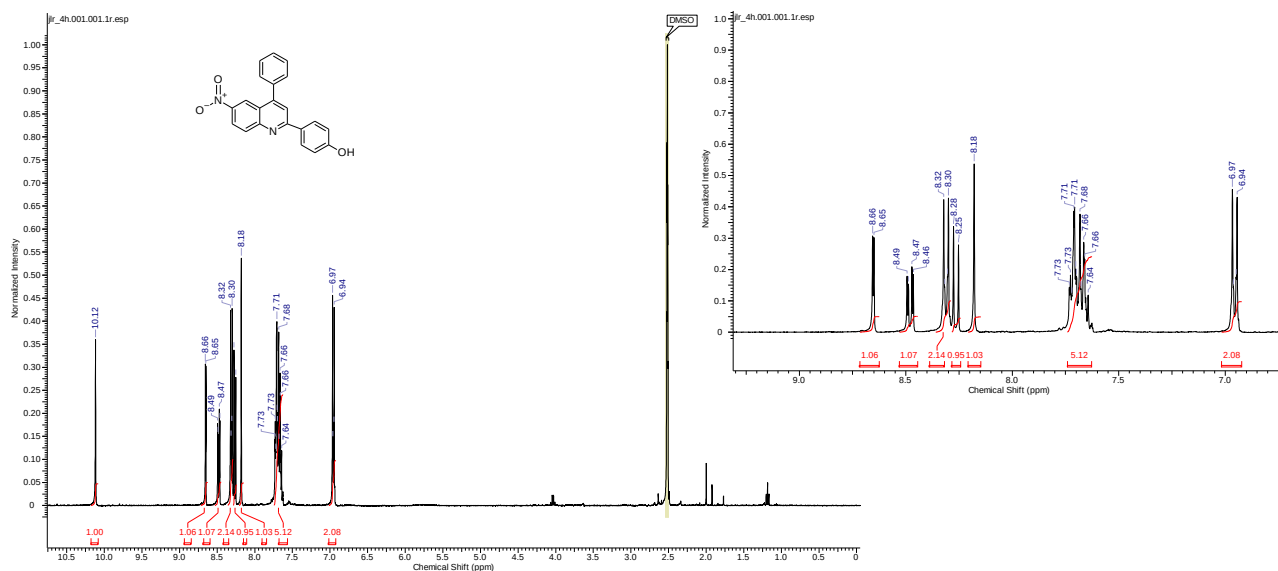
Espectro de RMN ^1H



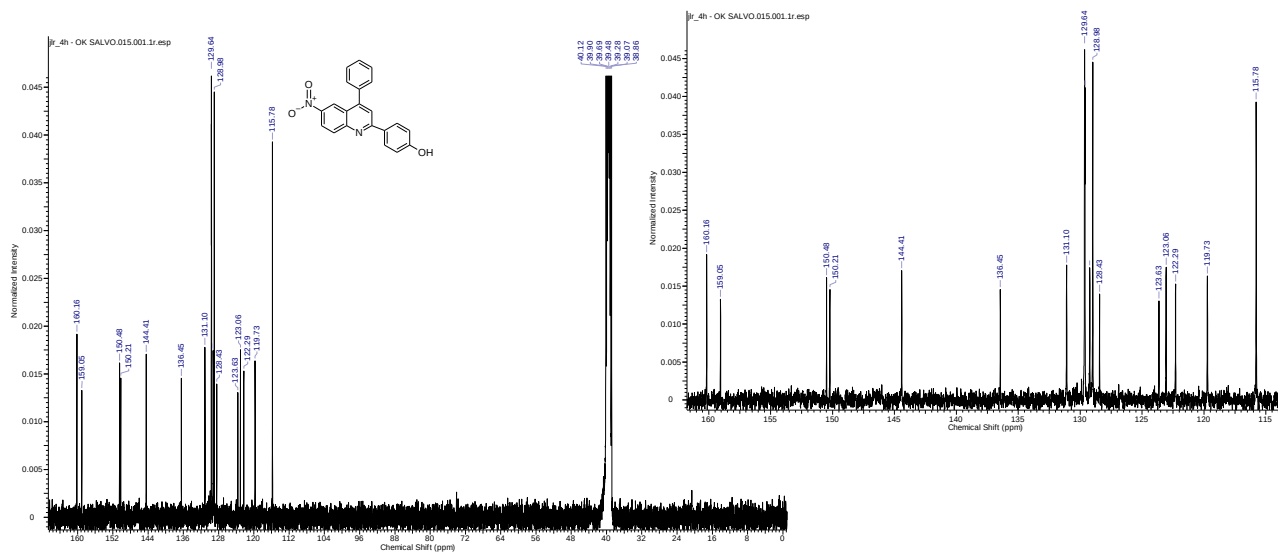
Espectro de RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$



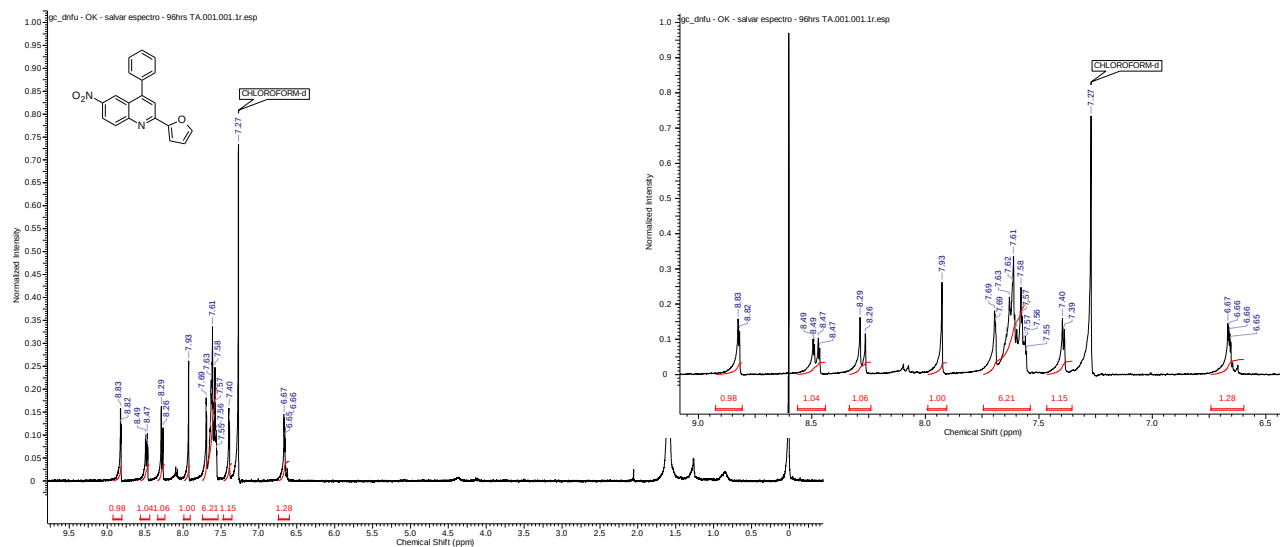
Espectro de RMN ^1H



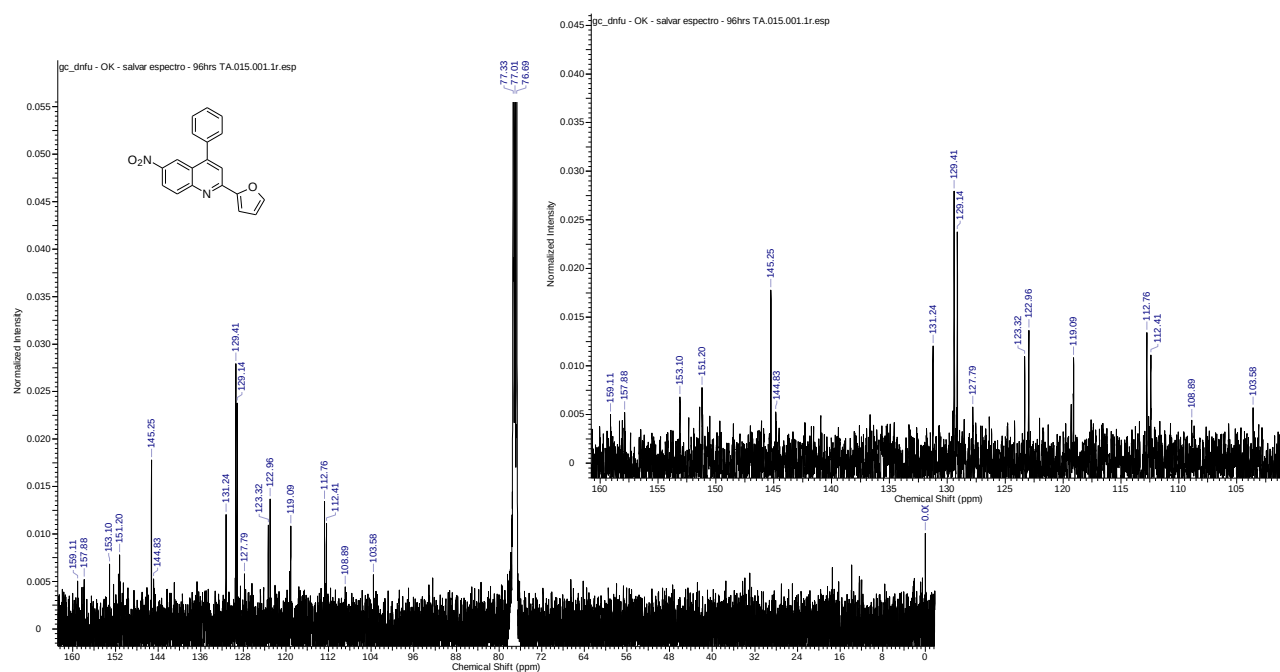
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



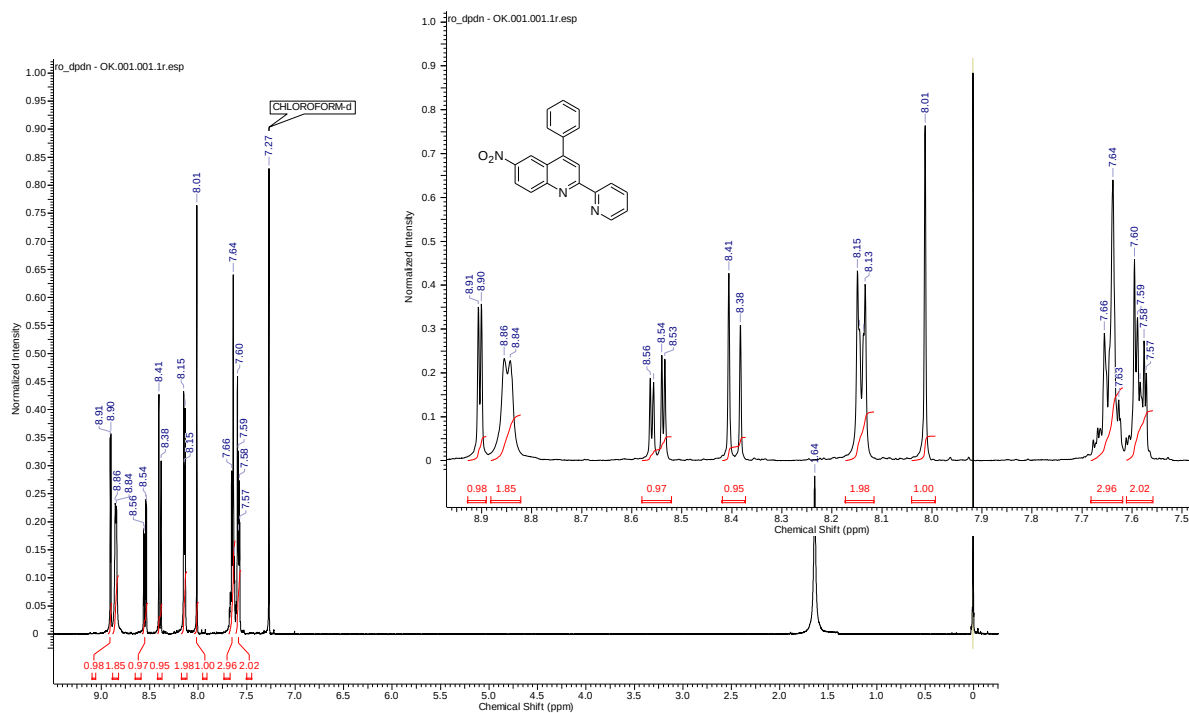
Espectro de RMN ^1H



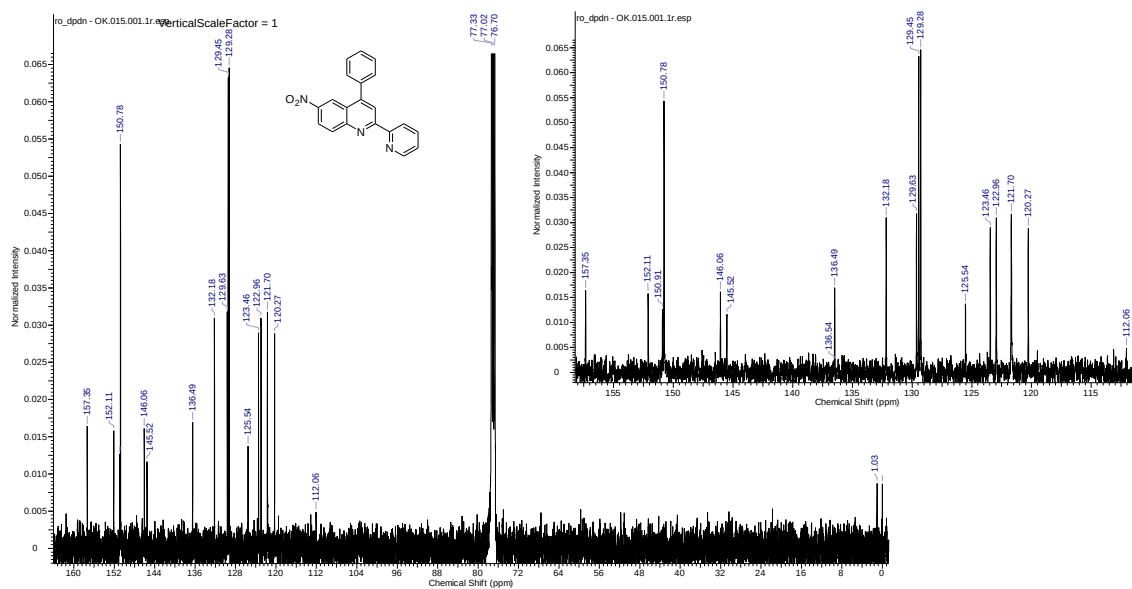
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



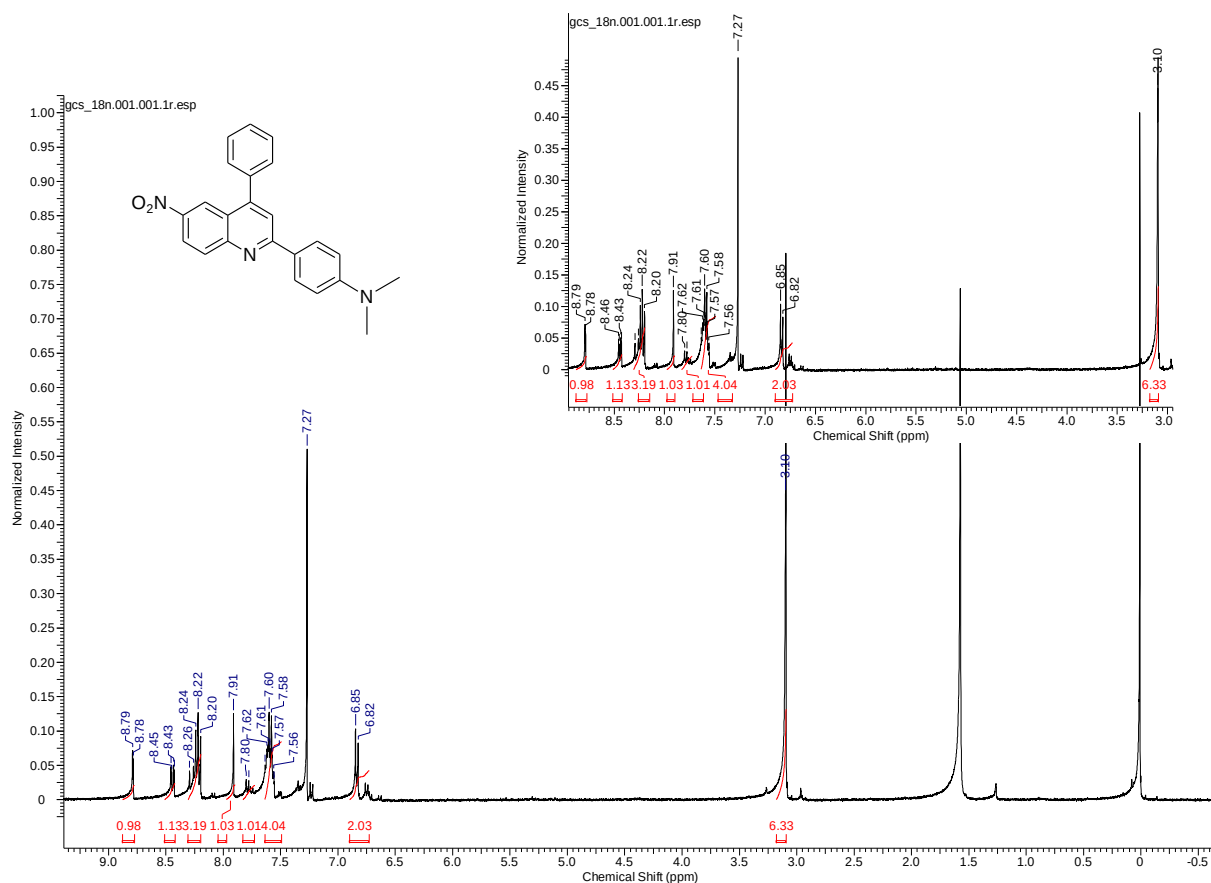
Espectro de RMN ^1H



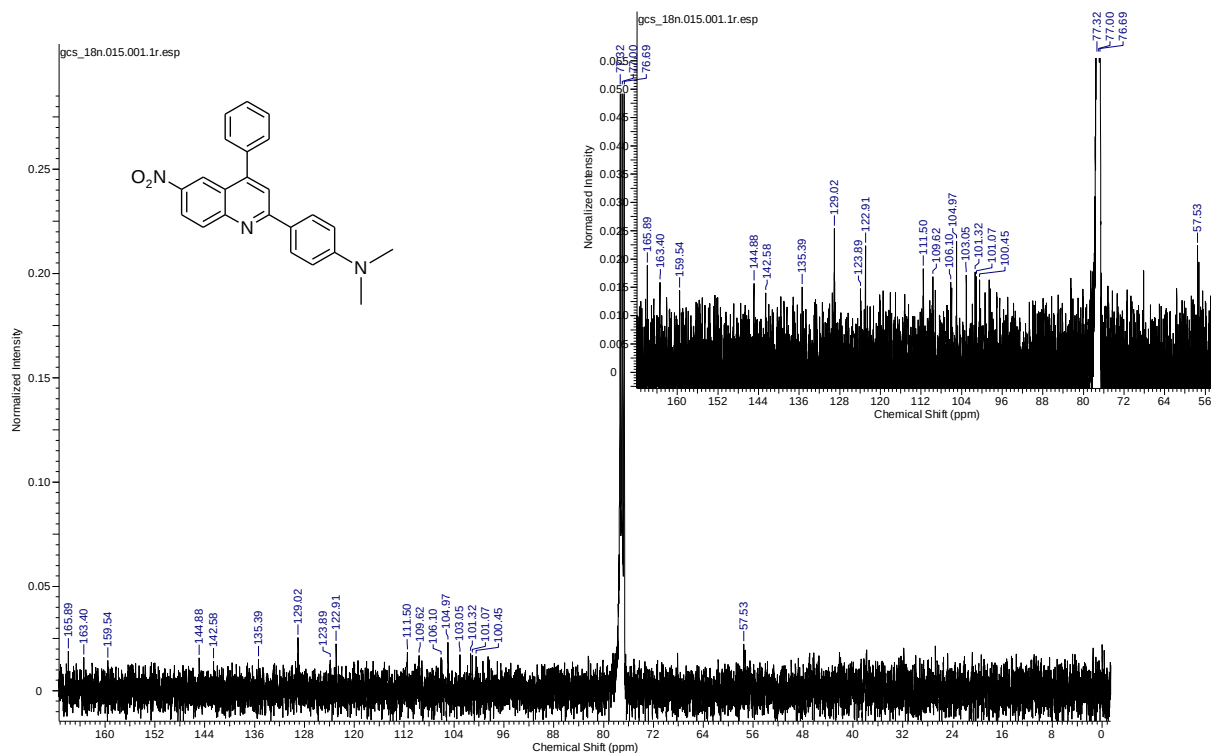
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



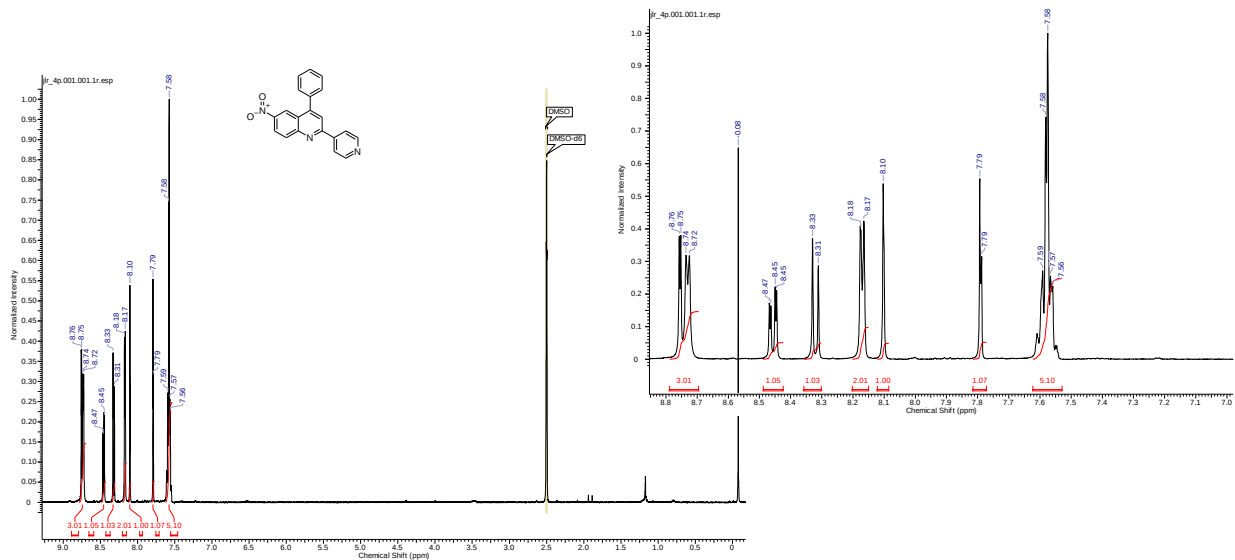
Espectro de RMN ^1H



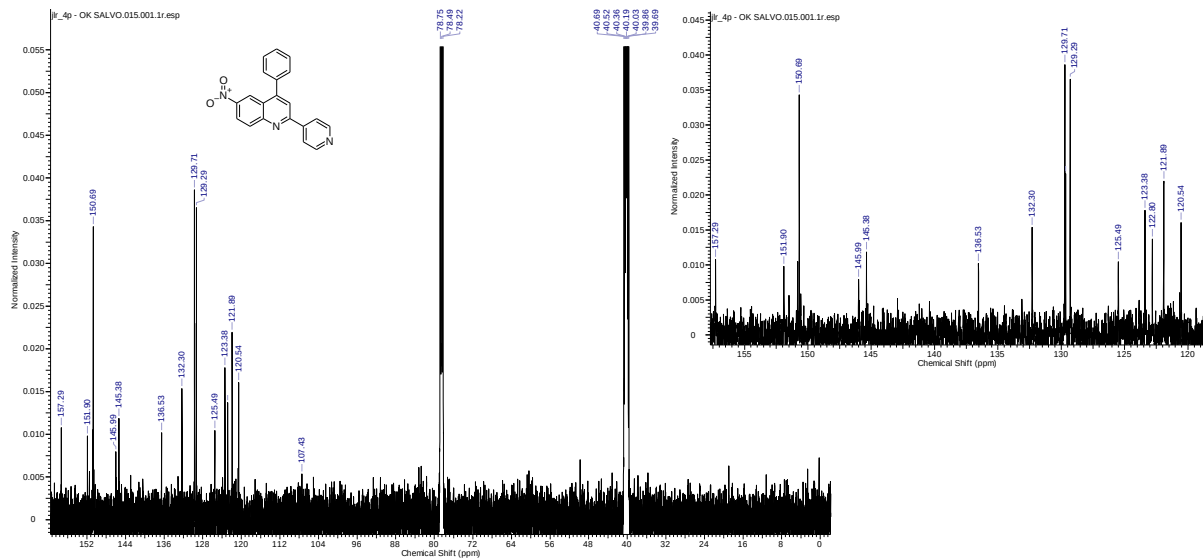
Espectro de RMN ^{13}C { ^1H }



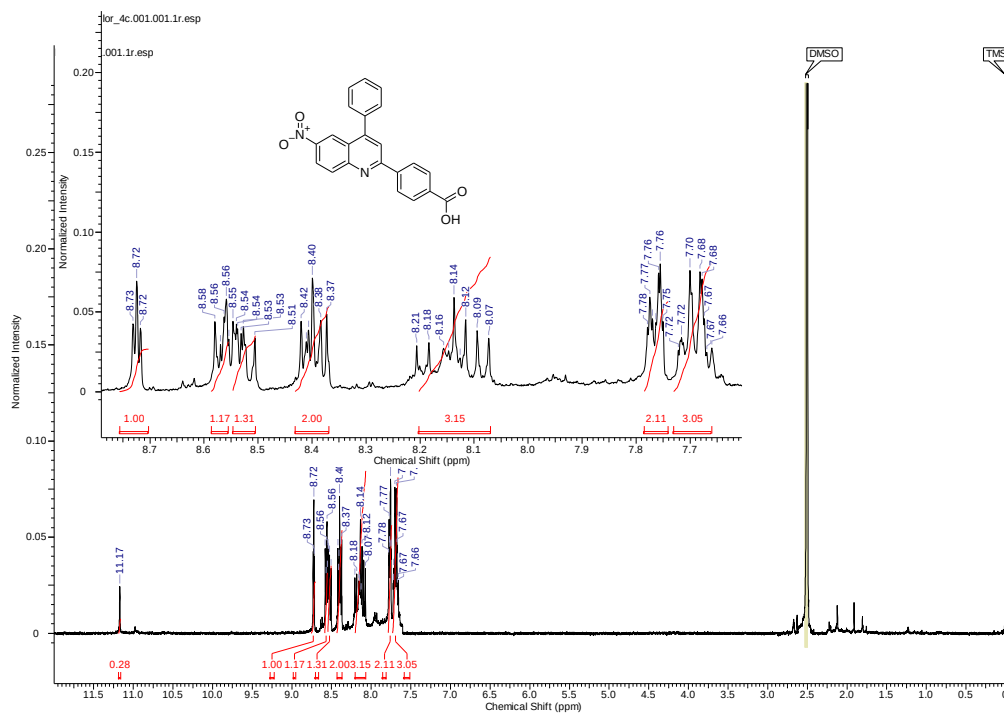
Espectro de RMN ¹H



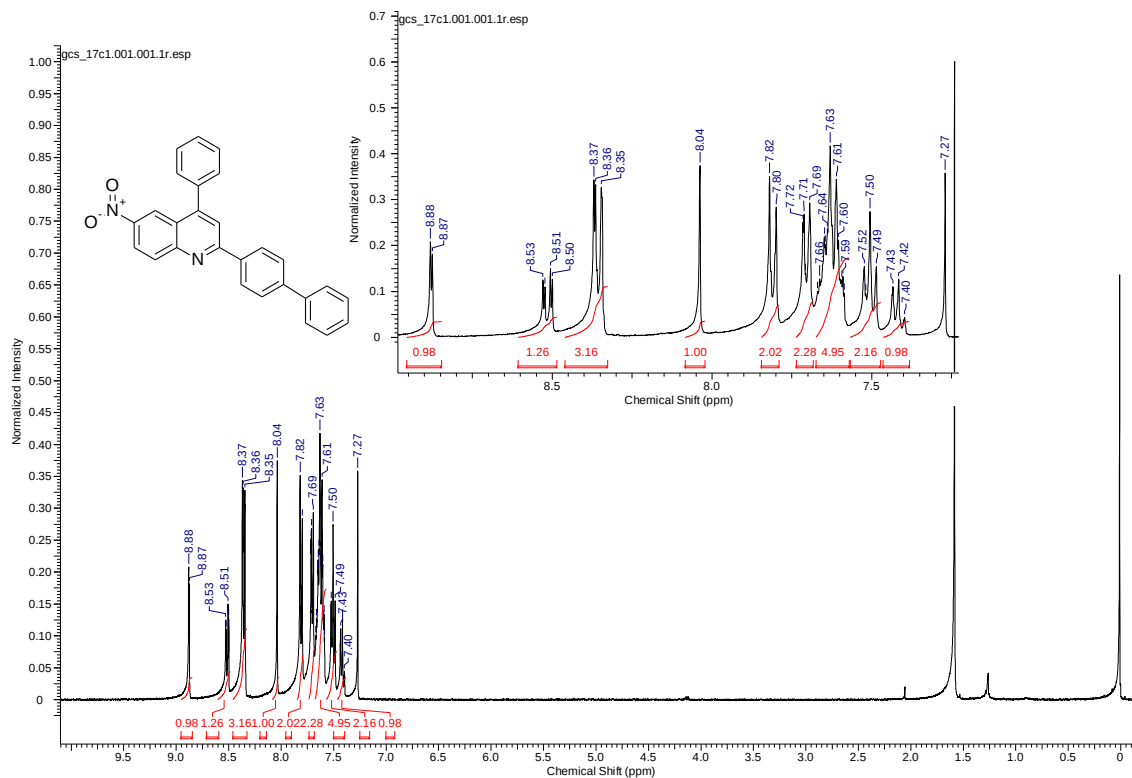
Espectro de RMN ¹³C {¹H}



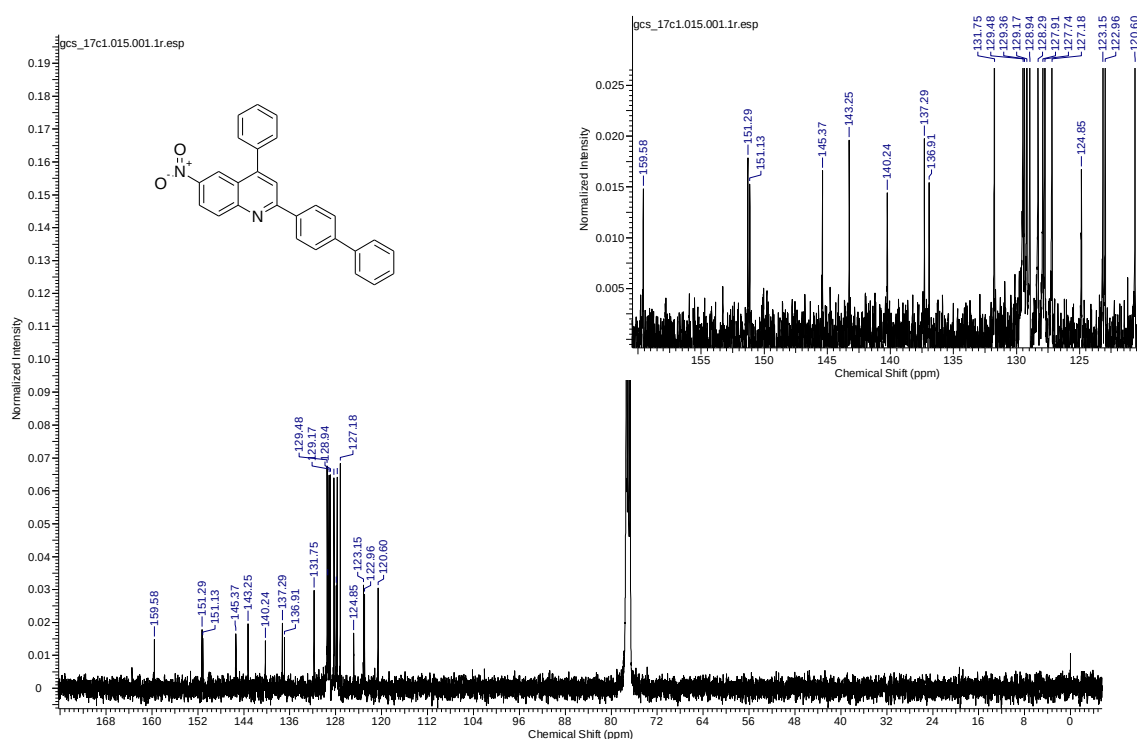
Espectro de RMN ^1H



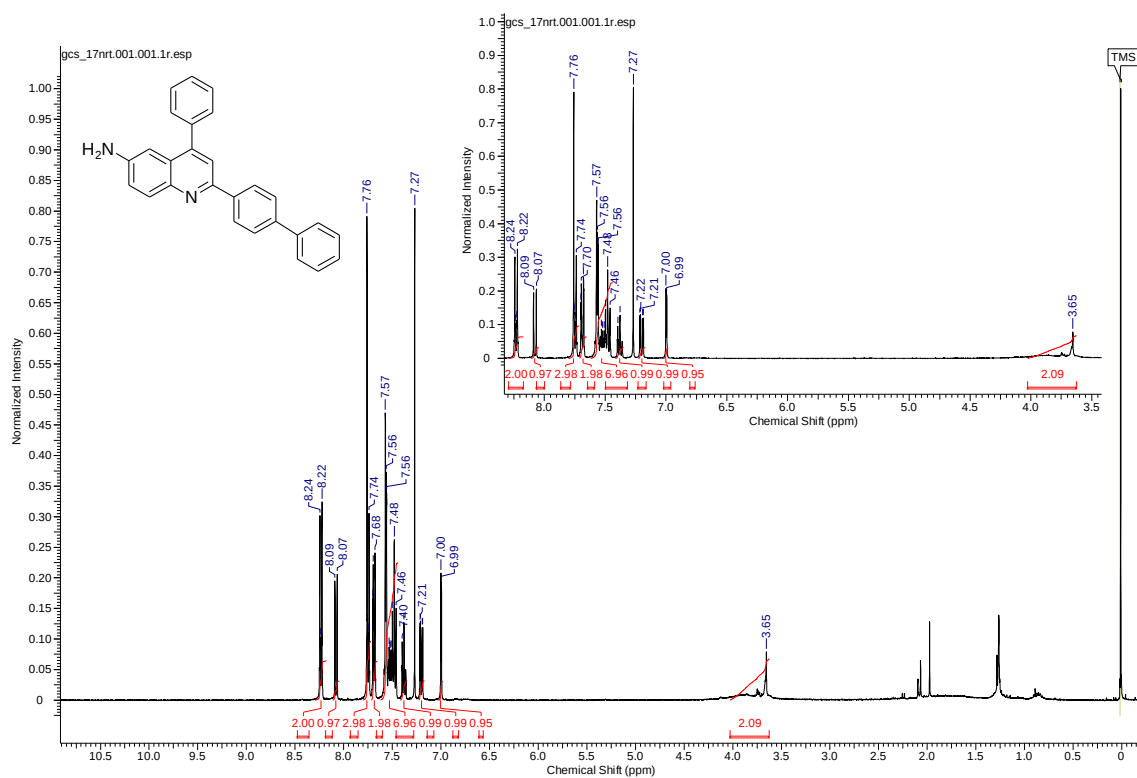
Espectro de RMN ^1H



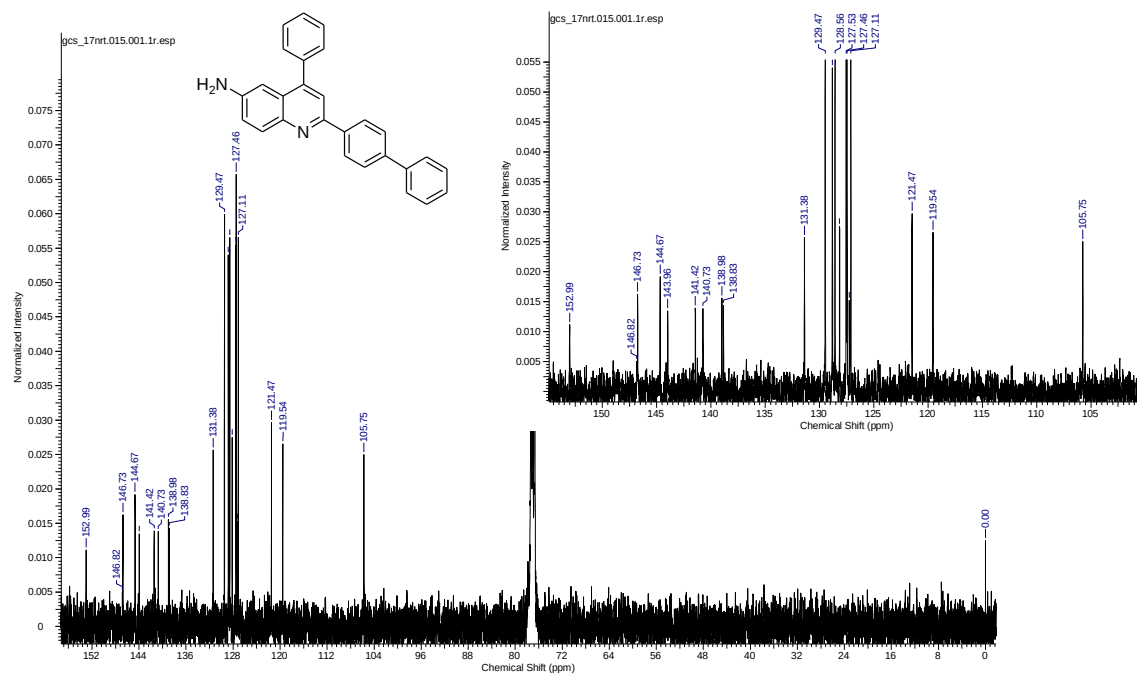
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



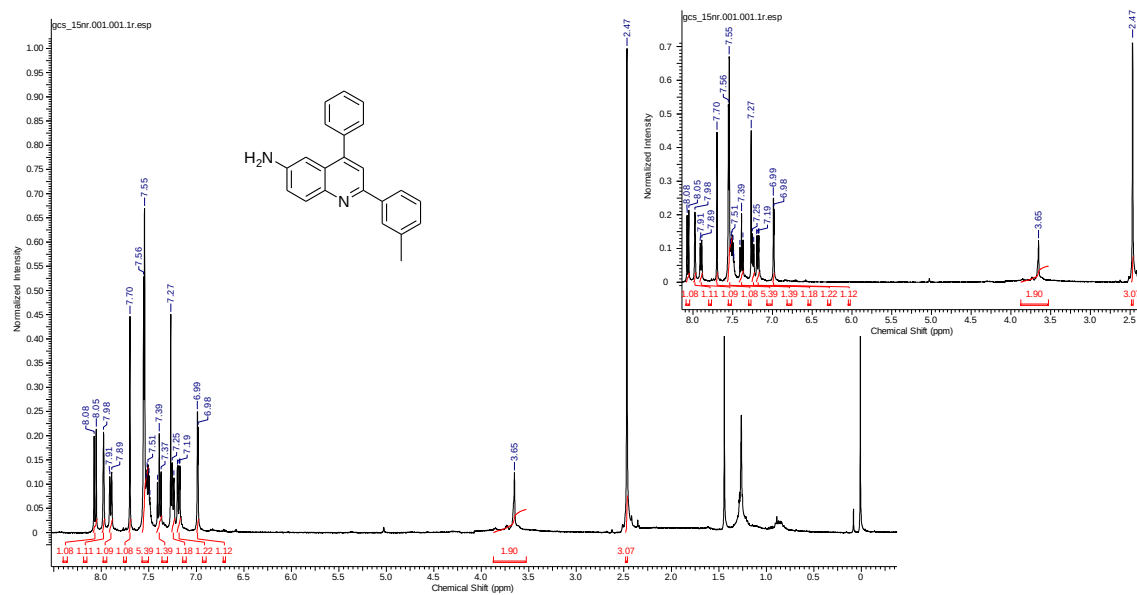
Espectro de RMN ^1H



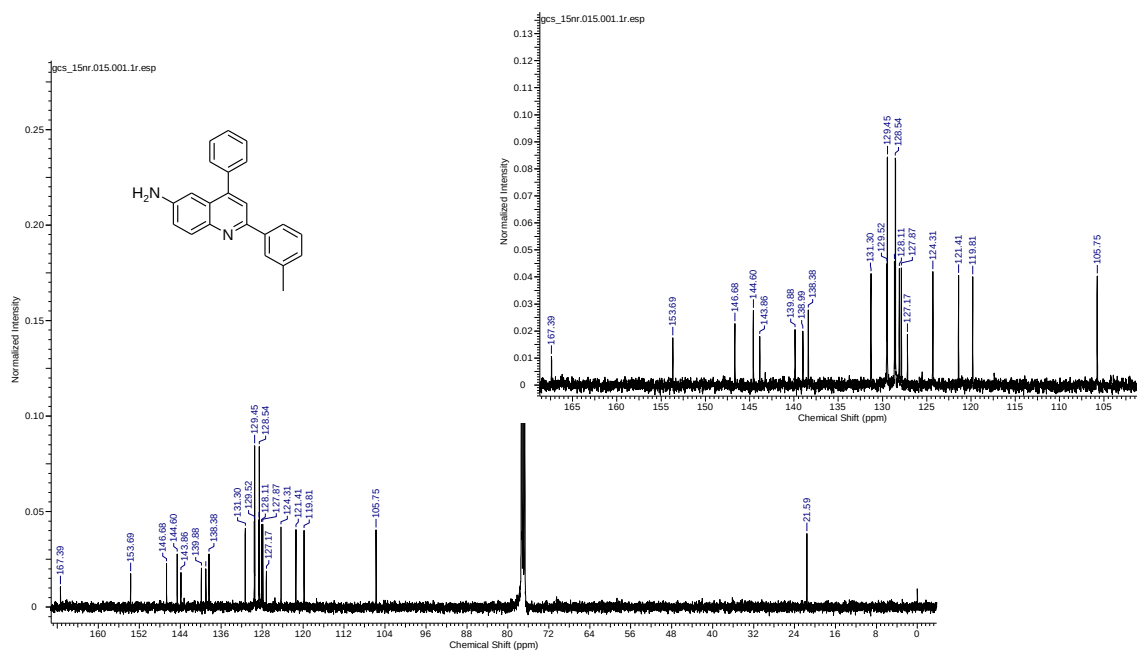
Espectro de RMN ^{13}C { ^1H }



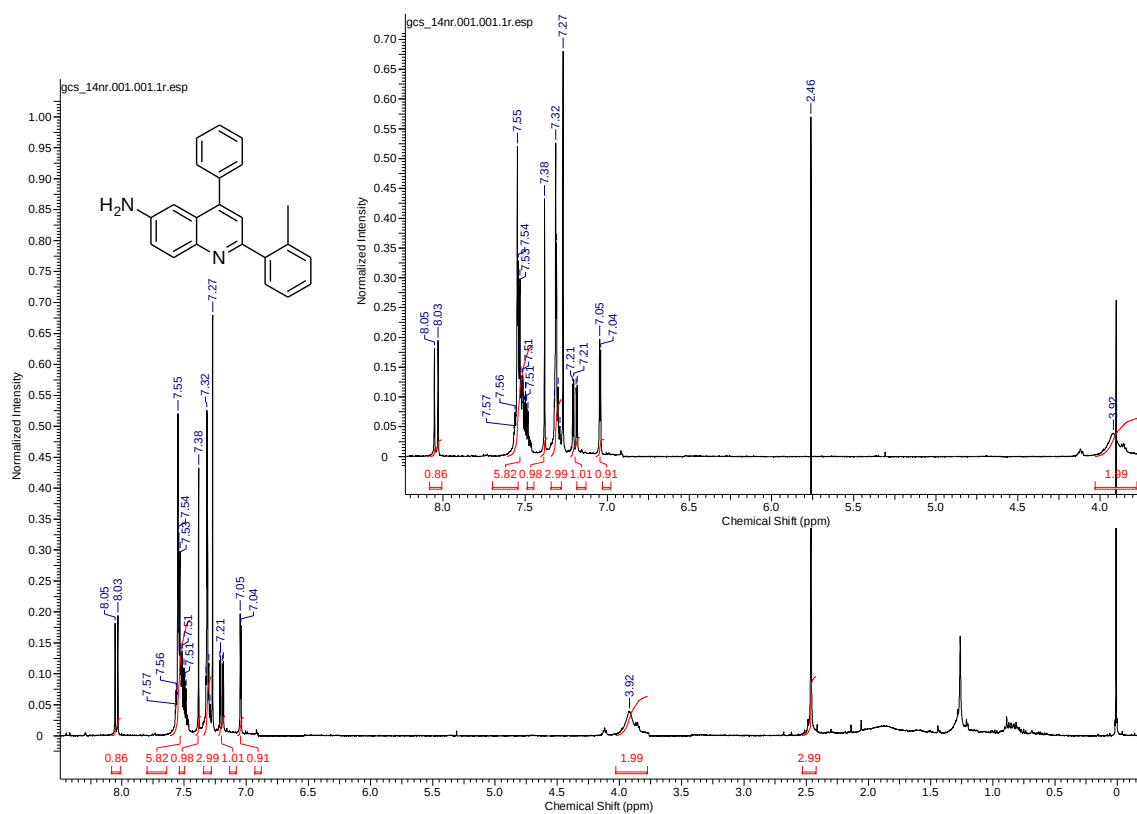
Espectro de RMN ^1H



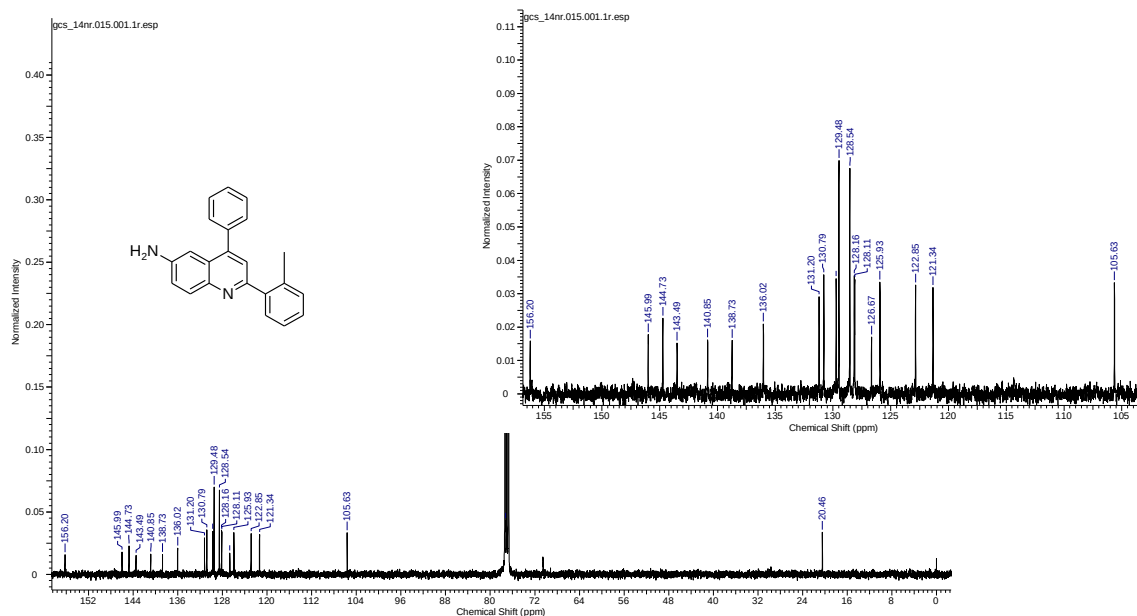
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



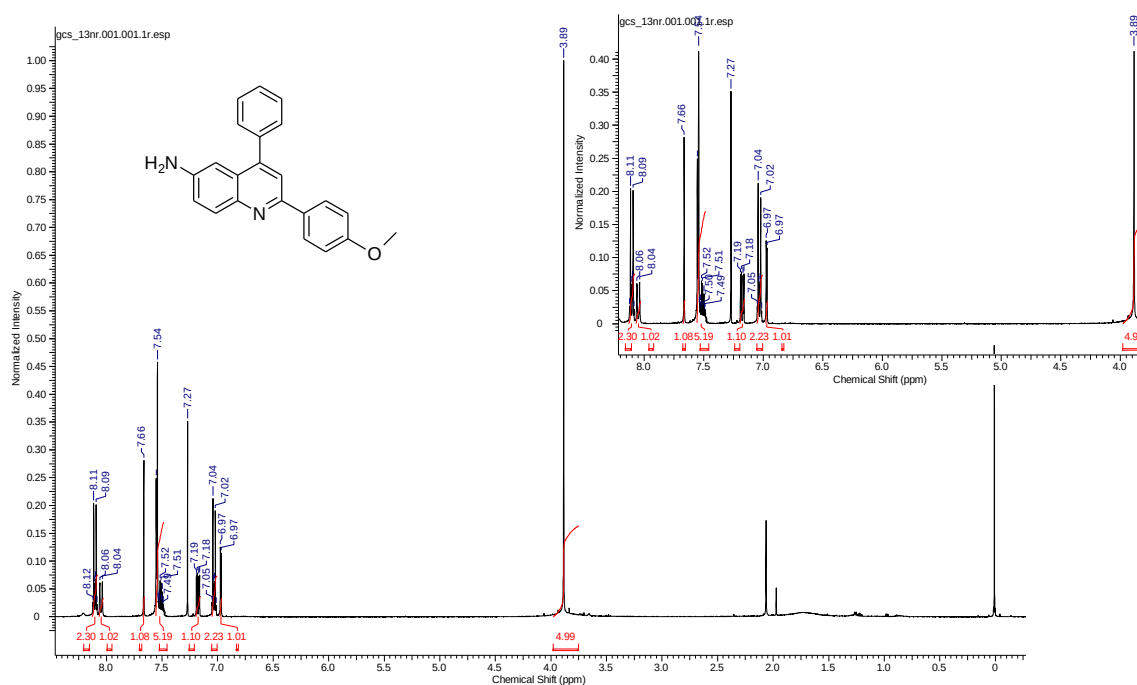
Espectro de RMN ^1H



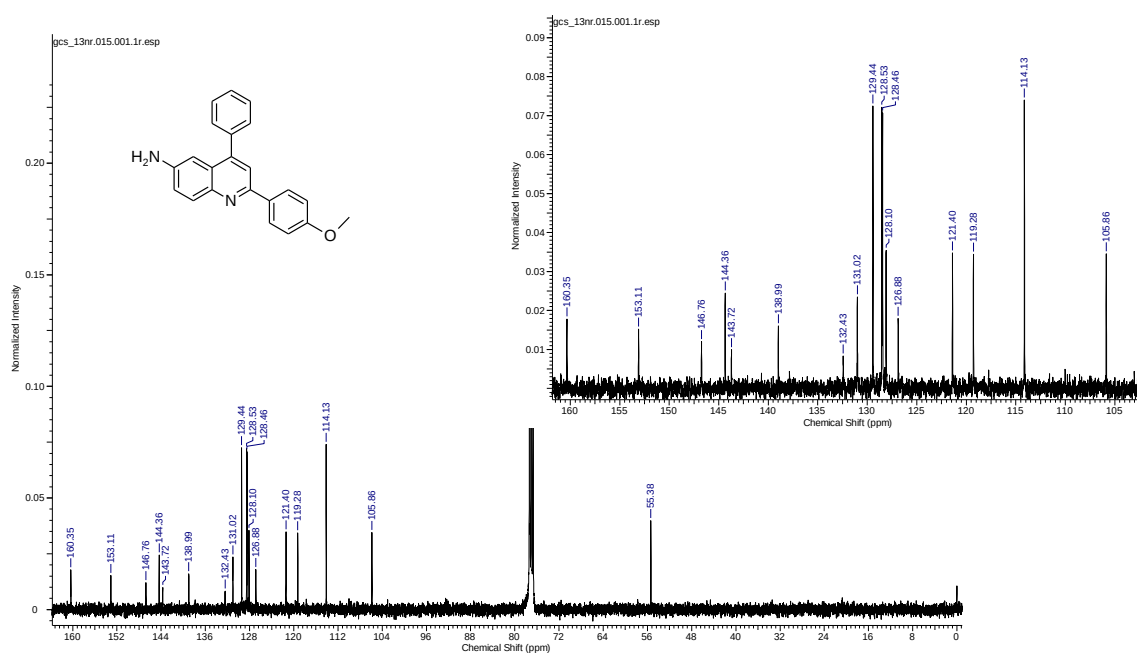
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



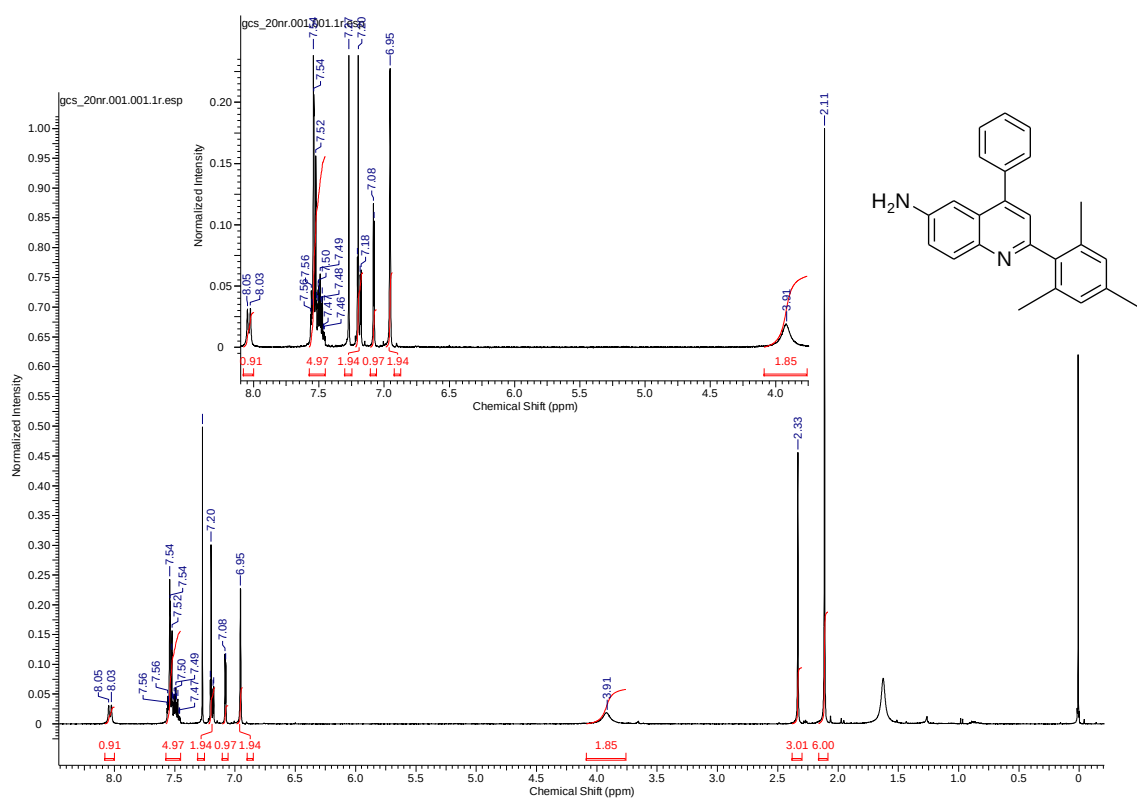
Espectro de RMN ^1H



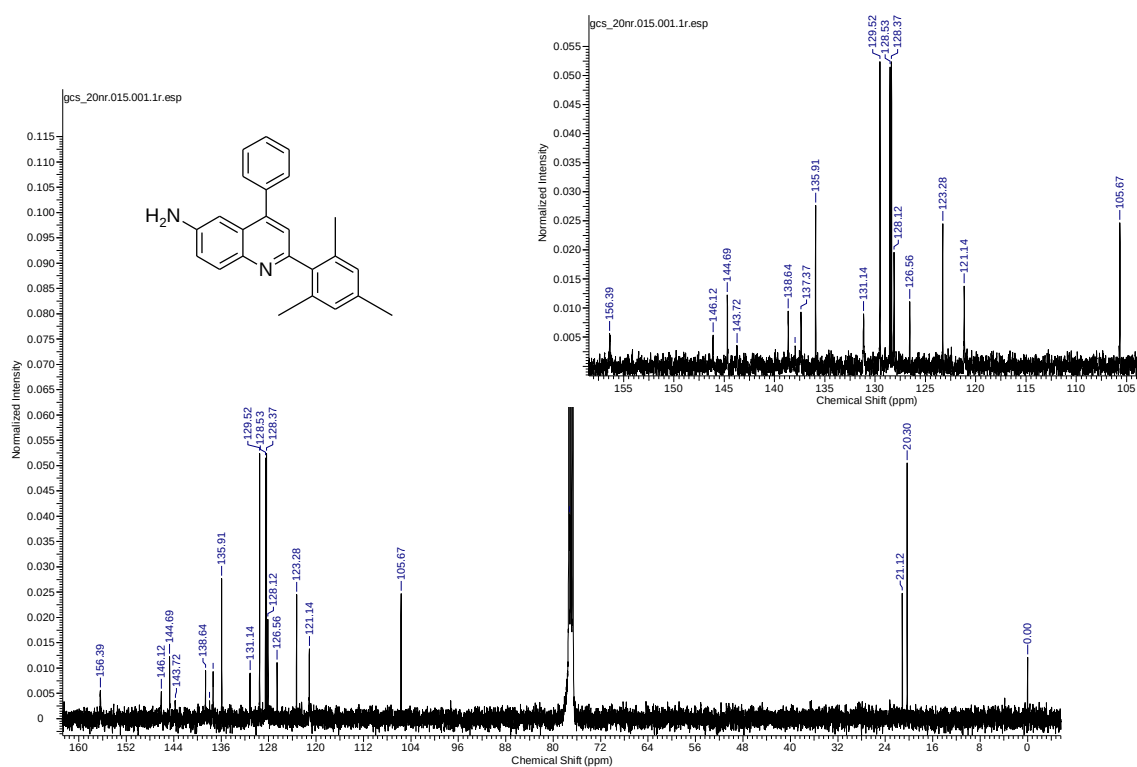
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



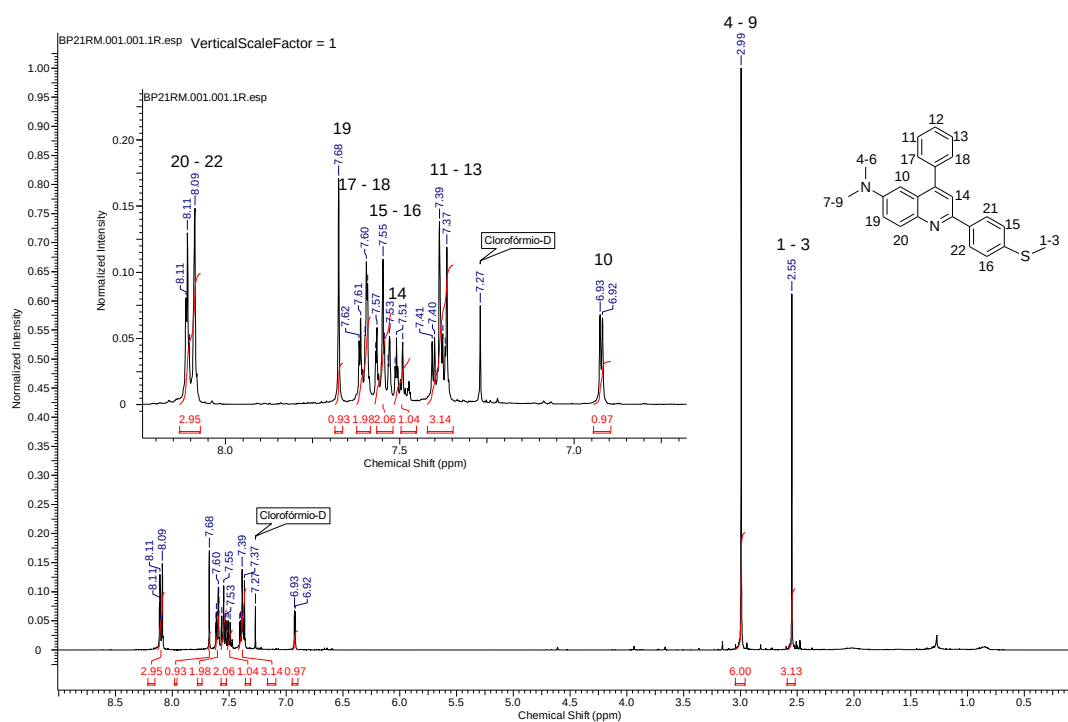
Espectro de RMN ^1H



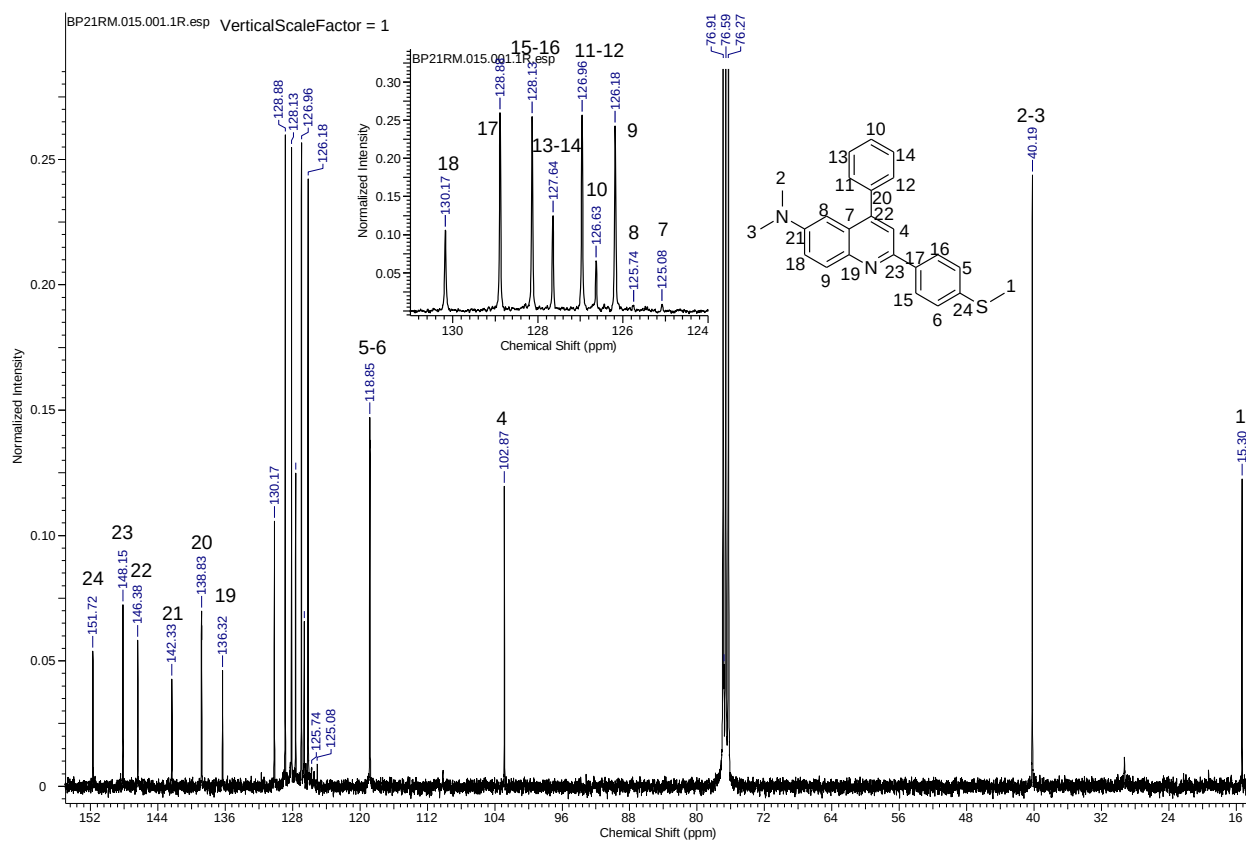
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



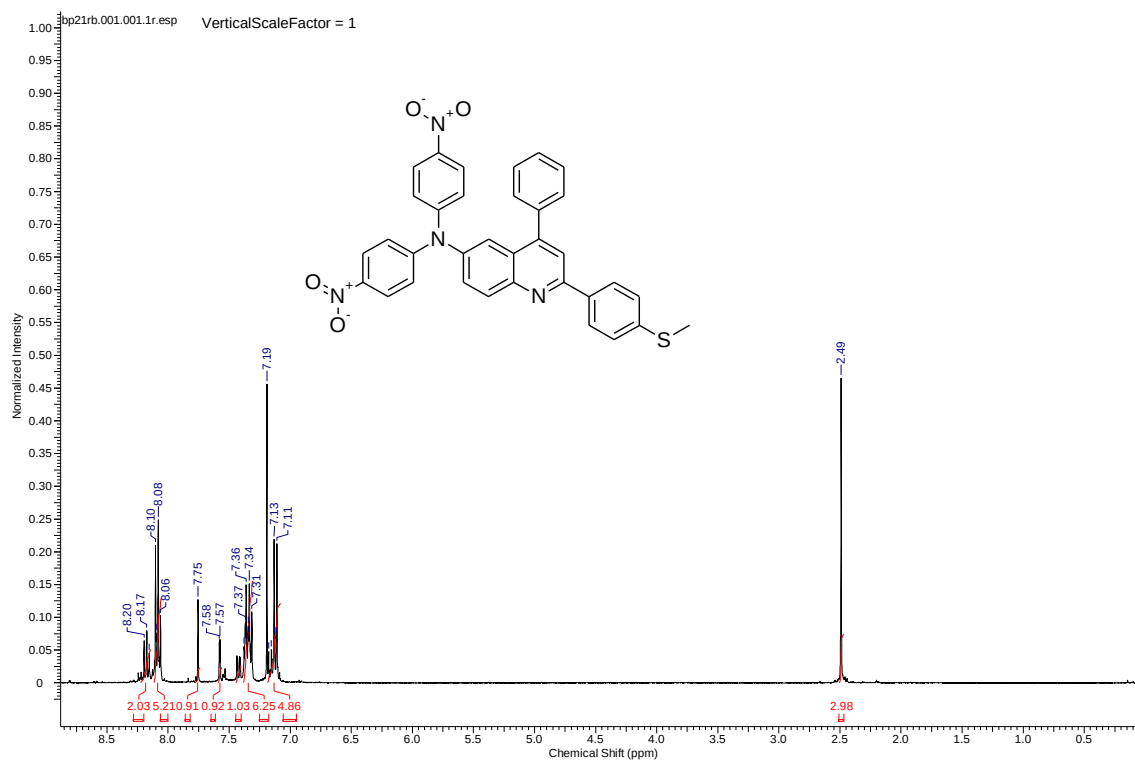
Espectro de RMN ^1H



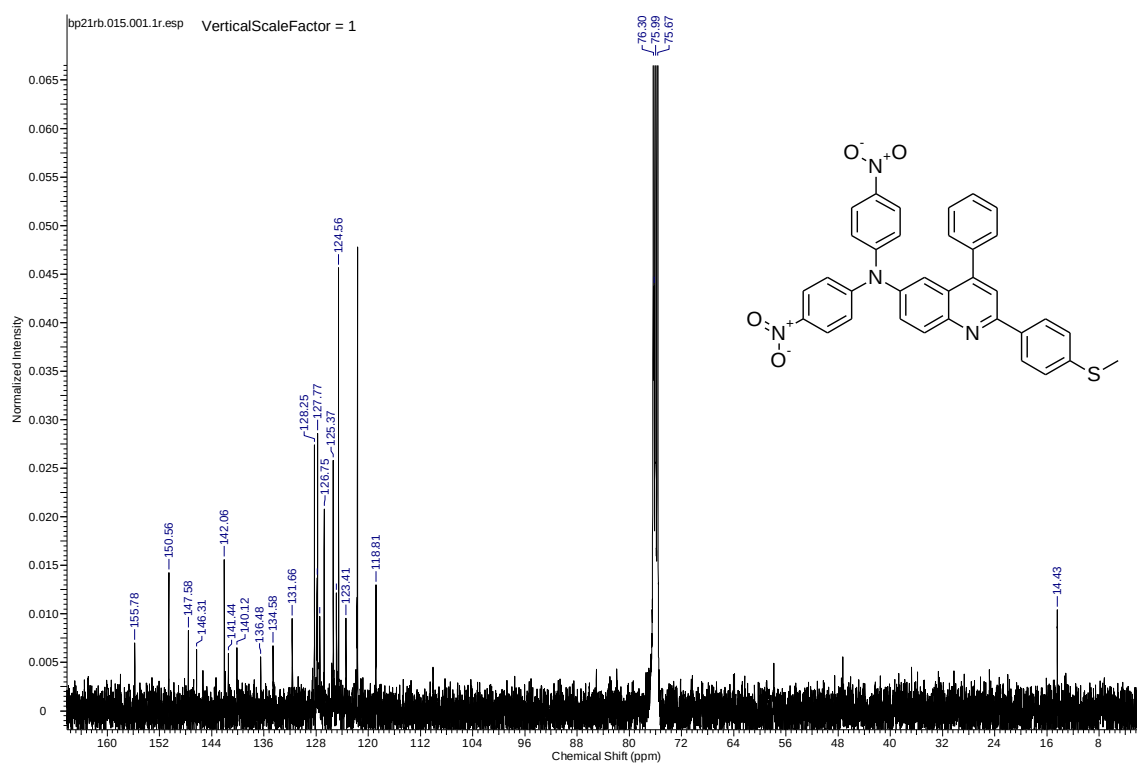
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



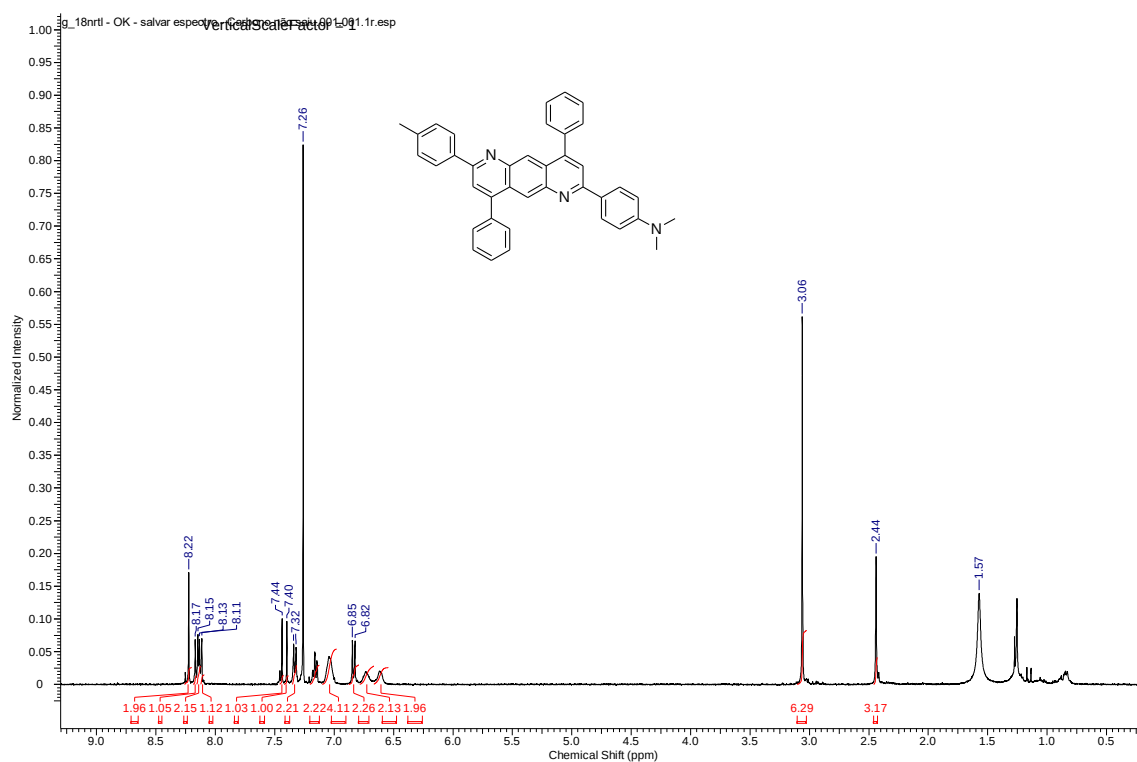
Espectro de RMN ^1H



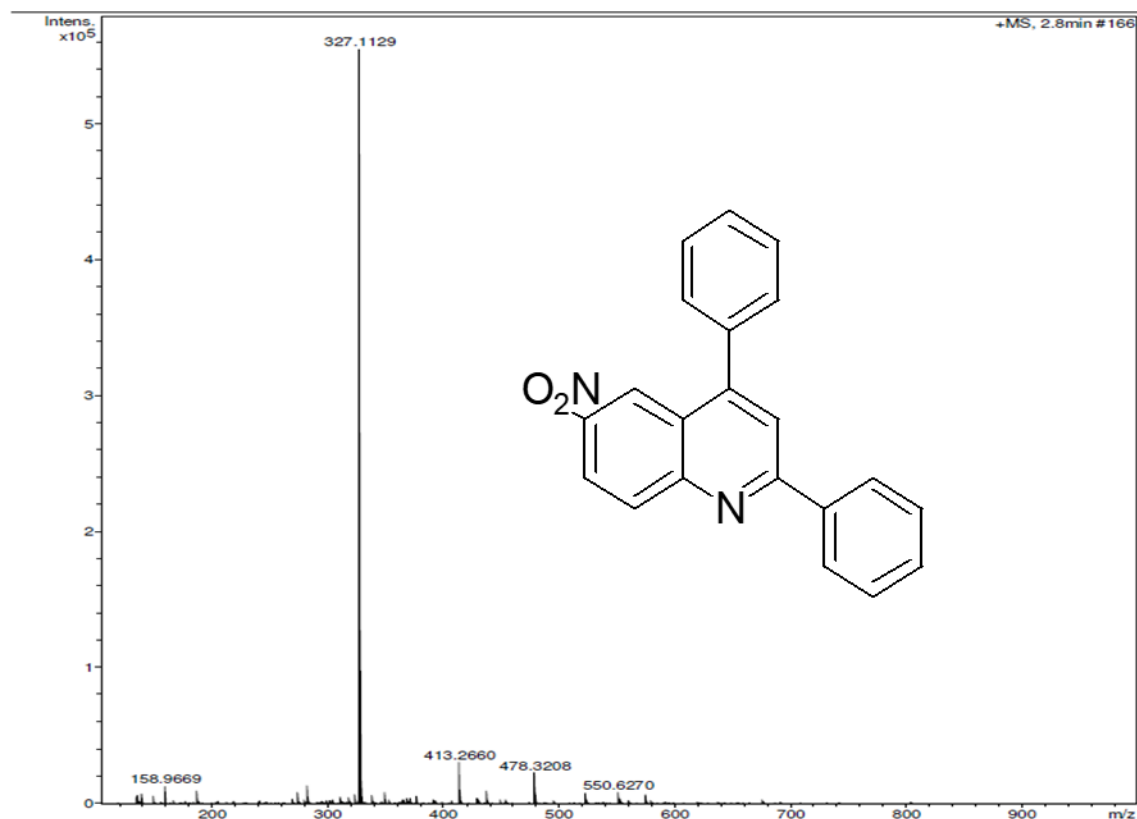
Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$



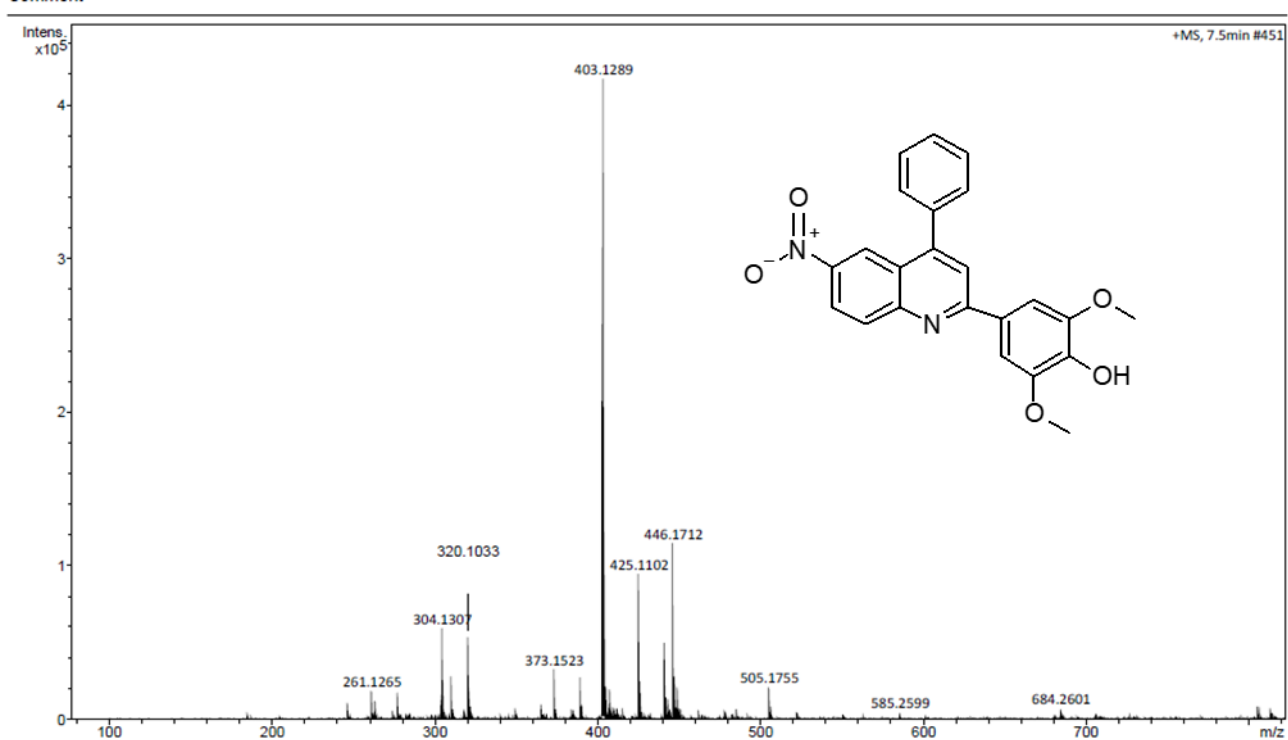
Espectro de RMN ^1H



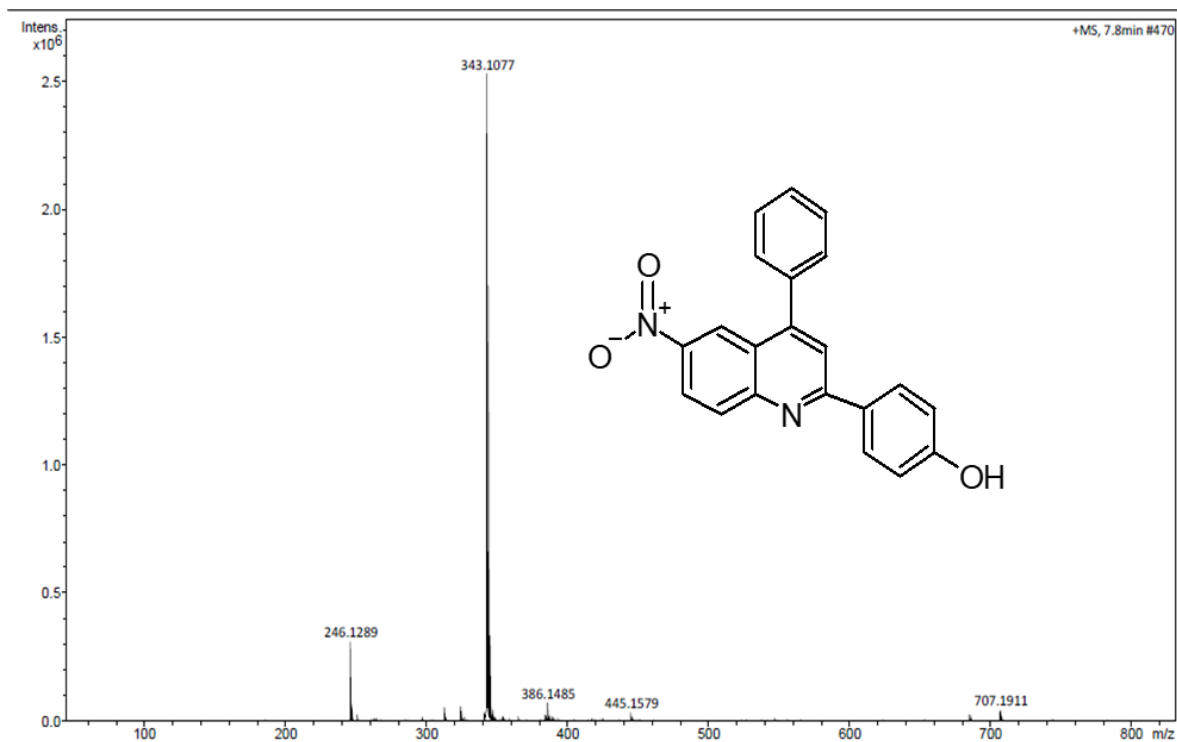
Espectro HRMS



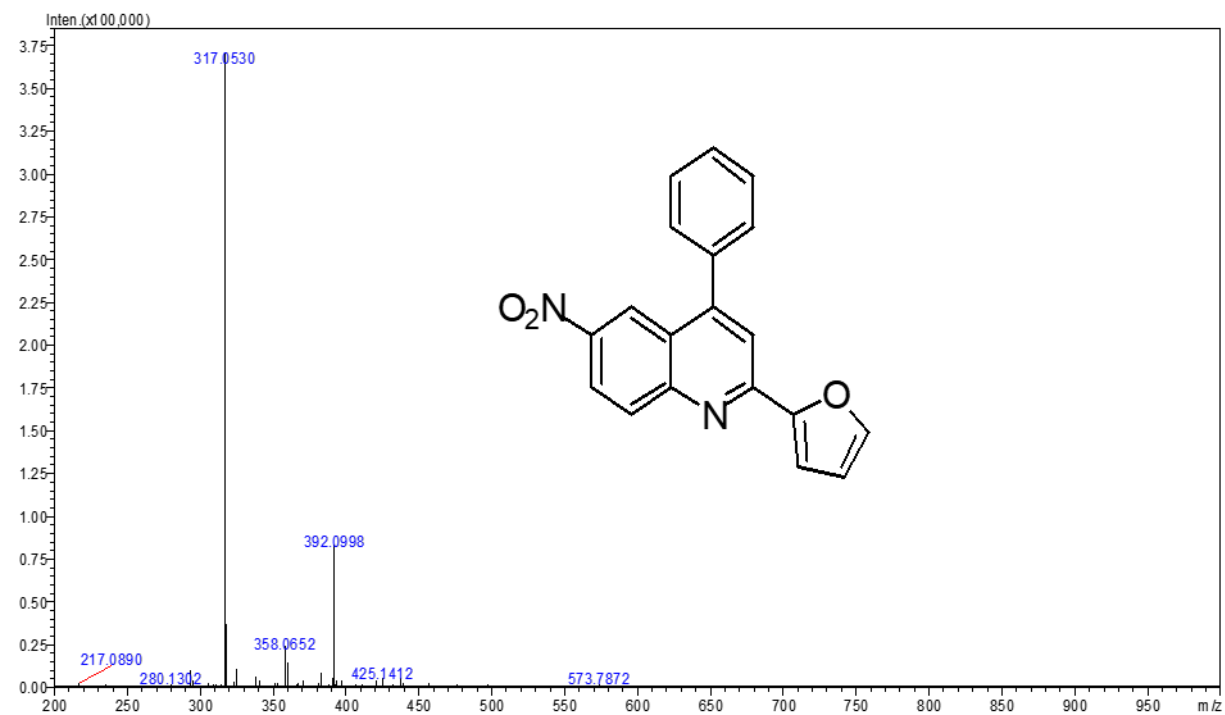
Espectro HRMS



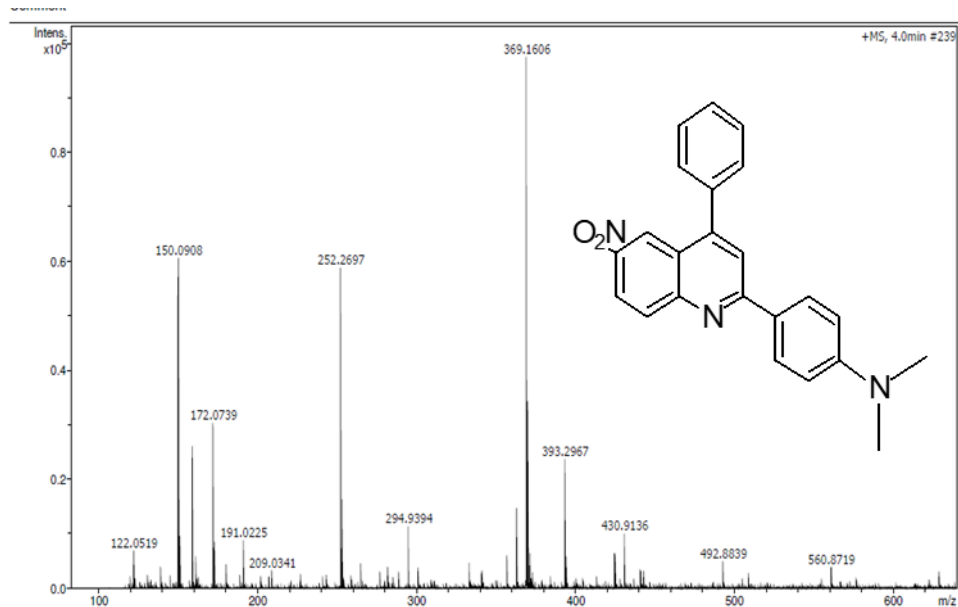
Espectro HRMS



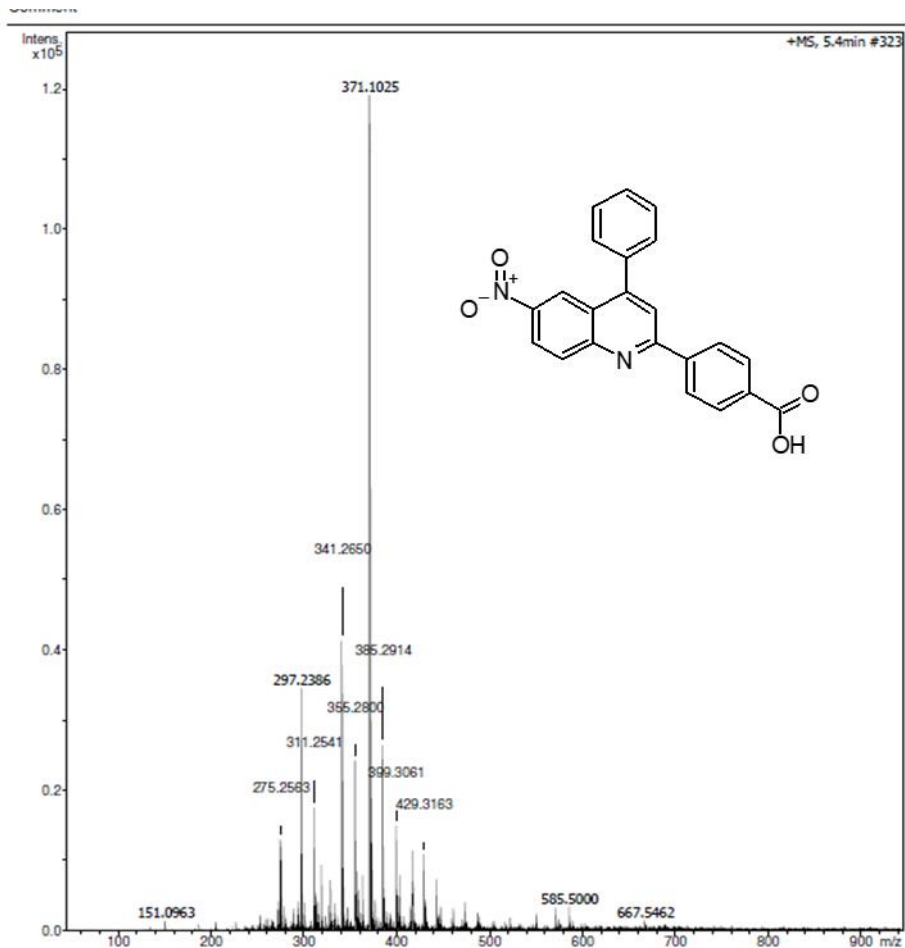
Espectro HRMS



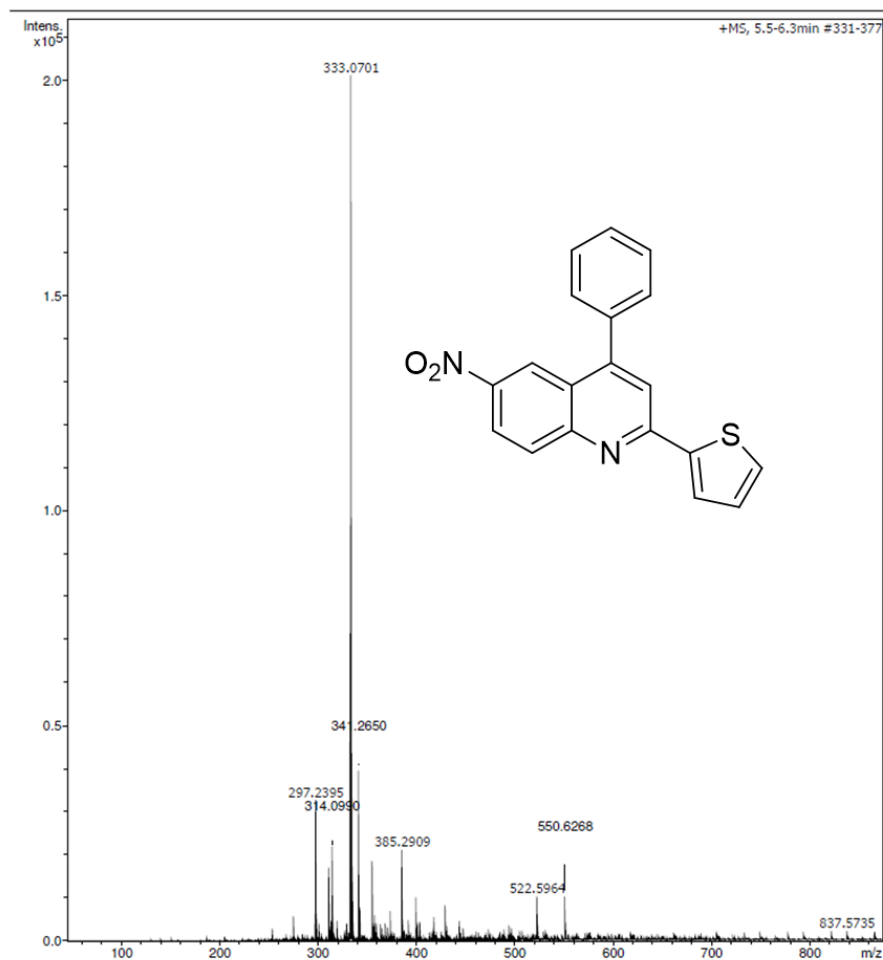
Espectro HRMS



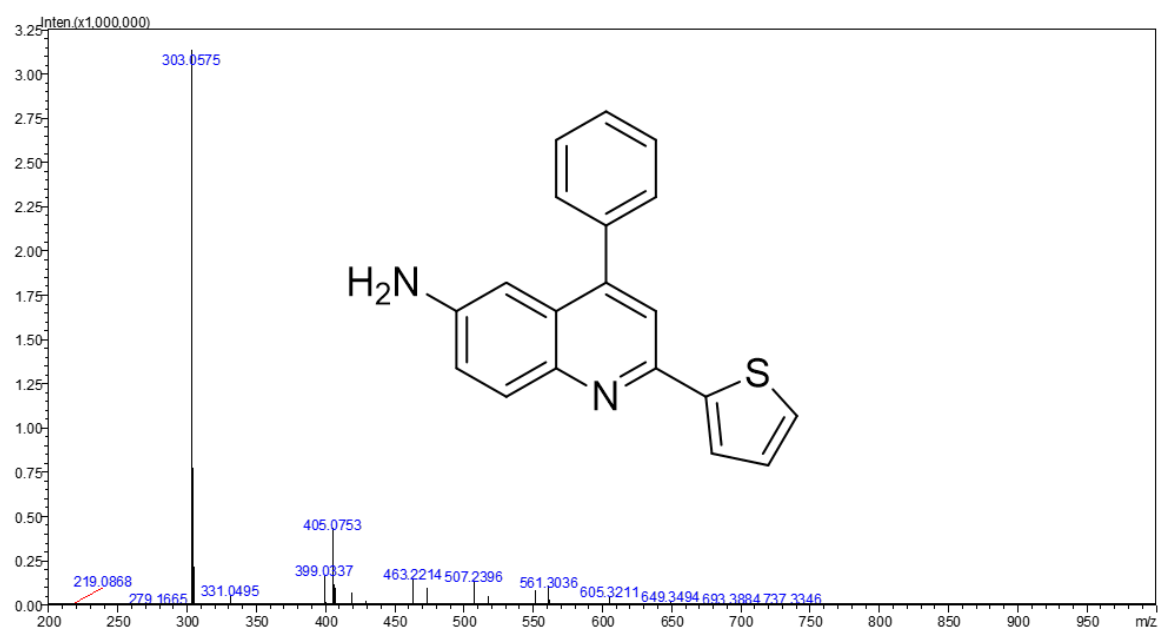
Espectro HRMS



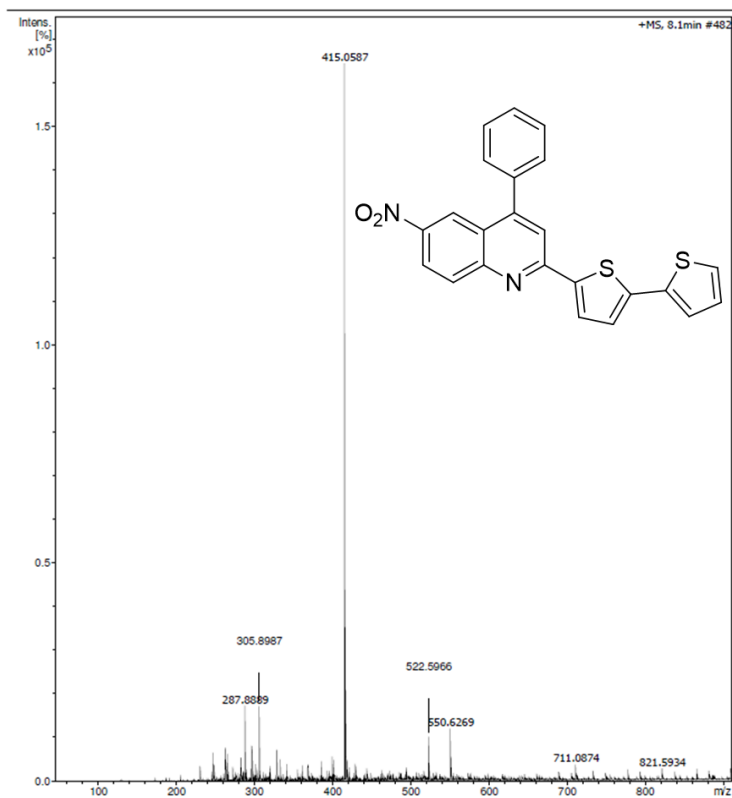
Espectro HRMS



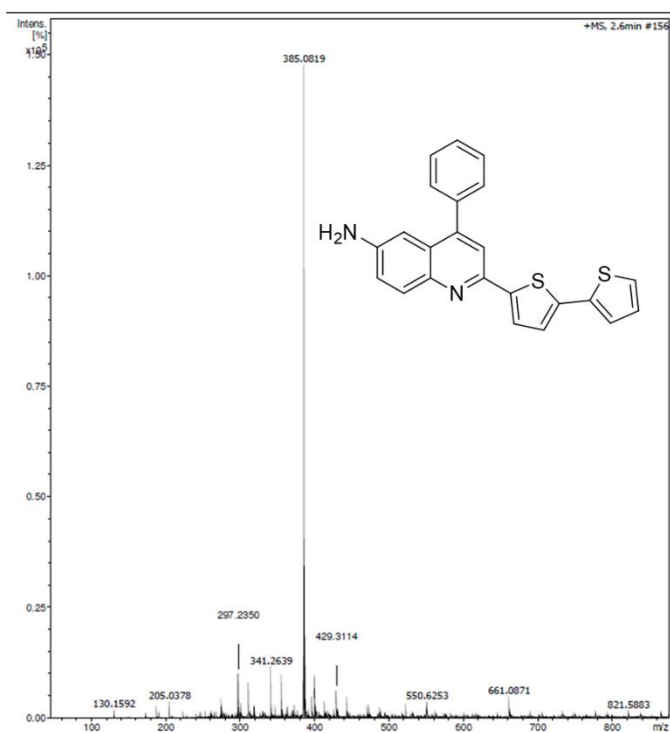
Espectro HRMS



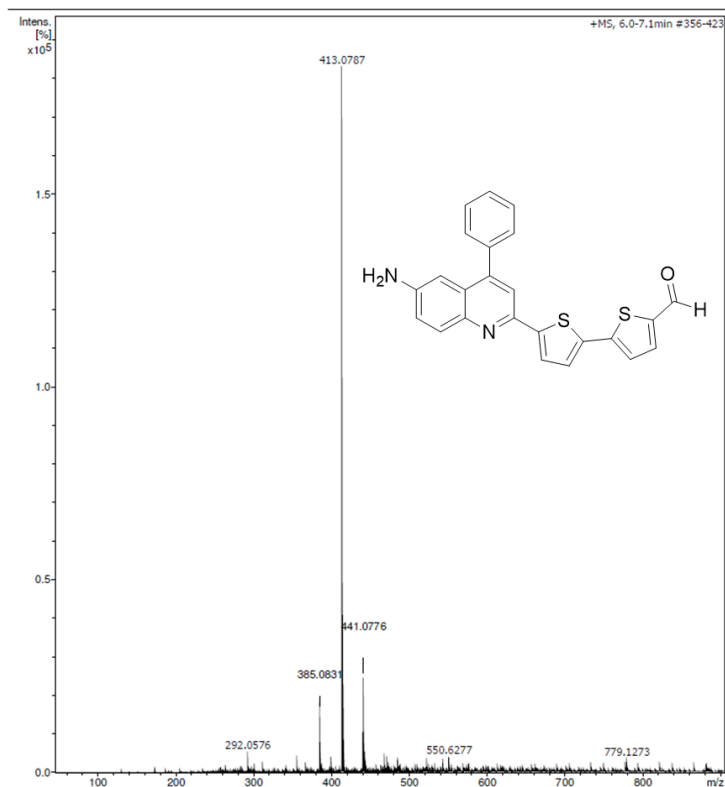
Espectro HRMS



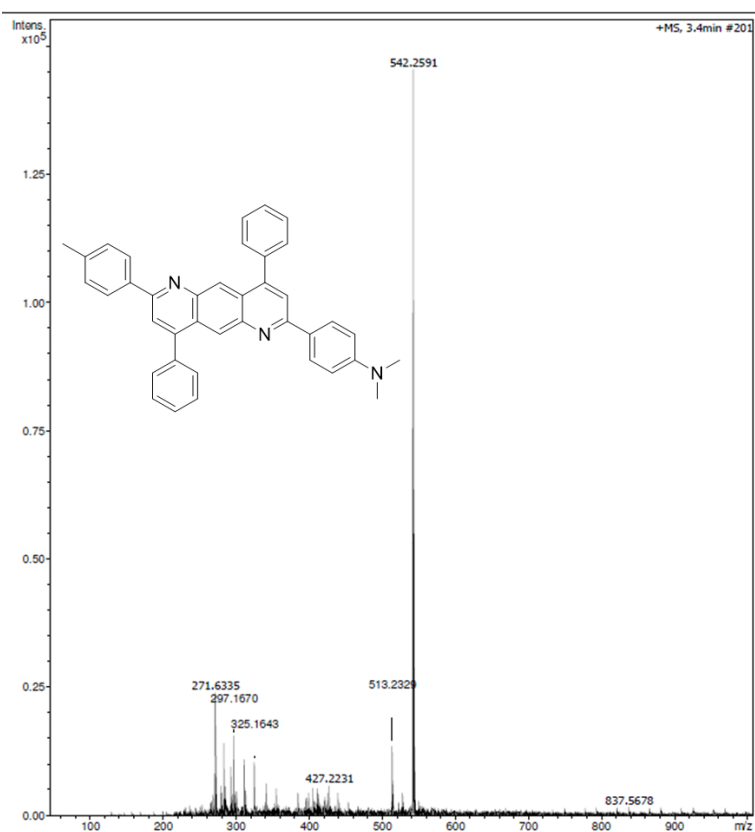
Espectro HRMS



Espectro HRMS



Espectro HRMS



Espectro HRMS

