

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JULIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais - POSMAT

Rebeca Monique Capitão

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MONÔMEROS AZO-CARBONATOS PARA A
PREPARAÇÃO DE POLI(AZO-CARBONATO)S E POLI(AZO-URETANA)S**

PRESIDENTE PRUDENTE

2015

Rebeca Monique Capitão

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MONÔMEROS AZO-CARBONATOS PARA A
PREPARAÇÃO DE POLI(AZO-CARBONATO)S E POLI(AZO-URETANA)S**

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo René Pérez González

PRESIDENTE PRUDENTE

2015

Capitão, Rebeca Monique.

Síntese e caracterização de monômeros azo-carbonatos para a preparação de poli(azo-carbonato)s e poli(azo-uretana)s / Rebeca Monique Capitão, 2015
153 f. : il

Orientador: Eduardo René Perez González

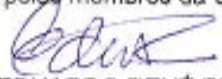
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015.

1. Azo-composto. 2. Absorção no UV-vis. 3. Azo-polímeros. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE REBECA MONIQUE CAPITÃO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 30 dias do mês de março do ano de 2015, às 14:00 horas, no(a) FCT - Unesp - Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. EDUARDO RENÉ PEREZ GONZALEZ do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. MARYSILVIA FERREIRA DA COSTA do(a) Centro de Tecnologia / Universidade Federal do Rio de Janeiro, Prof. Dr. CRISTIANO RAMINELLI do(a) Campus Diadema / Universidade Federal de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de REBECA MONIQUE CAPITÃO, intitulada "Síntese e Caracterização de Monômeros Azo-carbonatos para a preparação de Poli(azo-carbonato)s e Poli(azo-uretana)s". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: _____

APROVADA Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. EDUARDO RENÉ PEREZ GONZALEZ


Profa. Dra. MARYSILVIA FERREIRA DA COSTA


Prof. Dr. CRISTIANO RAMINELLI

Dedico este trabalho aos meus
pais, Paulo e Eliete, pelo incentivo
e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Paulo e Eliete, pelos incentivos e esforços para que eu seguisse a carreira acadêmica e pelo grande apoio nesta caminhada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo René Pérez González, pela oportunidade, confiança, paciência, dedicação e pelos inúmeros ensinamentos, os quais me fizeram crescer, profissionalmente e pessoalmente.

Ao meu namorado Rafael, por todo o carinho, amor e parceria no laboratório e na vida.

A todos meus amigos de laboratórios: Rafael, Carina, Fernanda, Murillo, Laís, muito obrigado pelo apoio e momentos de descontração.

A todos os professores e aos funcionários do Departamento de Física, Química e Biologia da UNESP de Presidente Prudente.

Ao Prof. Dr. Alviclér Magalhães pelas análises de RMN.

Ao Prof. Dr. Marcos Nogueira Éberlin e seu grupo de pesquisa, do Laboratório ThoMSon de Espectrometria de Massas do Instituto de Química da UNICAMP, pelas análises de Espectrometria de Massas.

Ao Diego Magno Assis da Bruker do Brasil pelas análises de MALDI-TOF.

Ao Prof. Dr. Deuber L. Agostini pela colaboração com as medidas de análises térmicas.

Ao Programa de Pós-Graduação de Ciência e Tecnologia de Materiais.

A Capes pela bolsa concedida.

RESUMO

Os azo-compostos aromáticos apresentam uma versatilidade de aplicações em diversas áreas, como têxtil, farmacêutica, cosmética, alimentar, tecnológica (como lasers, displays de cristal líquido e dispositivos eletro-ópticos) e em síntese orgânica. A primeira parte deste trabalho descreve a síntese de compostos do tipo azo-diol. Esses compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (RMN, FT-IR, UV-vis) e espectrométrica (ESI-MS). Além disso, foram realizados cálculos teóricos para determinar a influência do grupo *p*-substituente no comprimento de onda de absorção máxima dos espectros de absorção no UV-vis. Na sequência, discute-se a preparação de monômeros azo-carbonatos por duas rotas sintéticas. Uma pela reação direta do azo-diol com DMC e a outra por meio de acoplamento de sais de arildiazônio com *bis*-carbonato. Por fim, testou-se a reatividade dos monômeros azo-carbonatos em reações de policondensação com um diol ou uma diamina utilizando TBD como catalisador para formação de poli(azo-carbonato) ou poli(azo-uretana), respectivamente. O catalizador TBD mostrou-se eficiente para a reação de policondensação e as estruturas dos copolímeros foram confirmadas por técnicas espectroscópicas (RMN, FT-IR, UV-Vis) e espectrométrica (MALDI-TOF), onde pode-se determinar os diferentes grupos terminais das cadeias poliméricas formados.

Palavras-Chave: Azo-composto, UV-Vis, DMC, DBU, TBD, monômeros Azo-carbonatos, Azo-polímeros.

ABSTRACT

Aromatic azo-compounds have a wide range of applications, such as textile, pharmaceutical, cosmetics, food, technology (as lasers, liquid crystal displays and electro-optical devices) and advanced organic synthesis. The first part of this work describes the synthesis of azo-dialcohol compounds in good yields. These compounds were characterized by NMR, IR and UV-VIS spectroscopy and by mass spectrometry with electrospray ionization (ESI-MS). Moreover, theoretical calculations were performed to determine the influence of the p-substituent group at the wavelength of maximum absorption of the spectra of UV-vis. Following, we discuss the preparation of azo-carbonates monomers by two synthetic routes. One was by direct reaction of the diol and DMC and another by coupling of aryldiazonium salts with *bis*-carbonate. Finally, we tested the reactivity of azo-carbonate monomers in the polycondensation reaction with a diol or a diamine using TBD as a catalyst for the formation of poly(azo-carbonate) or poly(azo-urethane), respectively. The TBD catalyst was efficient for the reaction of polycondensation and the structures of the copolymers were confirmed by FT-IR, NMR and MALDI-TOF, allowing determinate the different end-groups of the polymer chains formed.

Keywords: azo-compound, UV-vis, DMC, DBU, TBD, Azo-carbonate monomers, Azo-polymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Exemplos das classes de azo-compostos aromáticos: (a) azobenzeno; (b) aminobenzeno e (c) pseudo-estilbeno.....	16
Figura 2	Isomerização do azobenzeno.....	17
Figura 3	Estrutura do dimetilcarbonato.....	18
Figura 4	Estruturas dos catalisadores.....	19
Figura 5	Grupo uretana.....	26
Figura 6	MALDI-TOF-MS: (a) Esquema de funcionamento da técnica. (b) Placa Maldi.....	30
Figura 7	Azo-dióis (compostos 1-7).....	42
Figura 8	Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto 1	43
Figura 9	Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto 1	43
Figura 10	Espectros de a) ESI(+)-MS e b) ESI(+)-MS/MS do composto 1	44
Figura 11	Espectro de infravermelho do azo-diol 1	46
Figura 12	Espectros de UV-Vis em solução de DMSO para os compostos 1-7	47
Figura 13	Orbitais moleculares HOMO (esquerda) e LUMO (direita) e seus valores de energia (em au), utilizando o funcional pbe0/def2-TZVP e modelo de solvatação COSMO em DMSO.....	50
Figura 14	Espectro de ESI(+)-MS do produto da reação do azo-diol 2 (X=Br) com DMC.....	51
Figura 15	Síntese do <i>bis</i> -carbonato 8	52
Figura 16	Cromatograma em três diferentes tempos de reação da mistura reacional (Azul -1 h; Vermelho - 3 h; Preto - 6 h).....	53
Figura 17	Espectro de massas obtido da mistura de reação.....	57
Figura 18	Espectros de RMN do <i>bis</i> -carbonato 8 (a) RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) e (b) RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3).....	58
Figura 19	Azo-carbonatos (compostos 9-15).....	59
Figura 20	Espectro de massas do composto 13	60
Figura 21	Espectros de absorção na região do infravermelho do <i>bis</i> -carbonato 8 e do azo-carbonato 13 obtidos por meio de pastilhas de KBr.....	63
Figura 22	Espectros de absorção na região do UV-Vis dos compostos 9-15 em DMSO.....	64
Figura 23	Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido do policarbonato (PC).....	65
Figura 24	Reações de policondensação.....	66
Figura 25	Espectros de absorção na região do infravermelho para a) azo-carbonato 13 e b) poli(azo-carbonato) 17	67
Figura 26	Espectros de absorção na região do infravermelho para a) azo-carbonato 13 e b) poli(azo)uretana 19	68
Figura 27	Espectros de absorção na região do infravermelho para a) azo-carbonato 13 e b) Poli(azo-carbonato-uretana) 21	69
Figura 28	Espectro de MALDI de PC-NO₂	71
Figura 29	Espectro de MALDI de PU-NO₂	73
Figura 30	Espectro de MALDI de PCU-NO₂	75
Figura 31	Estruturas referentes aos três picos na região de <i>m/z</i> de 1000.....	77
Figura 32	Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do PC-NO₂	78
Figura 33	Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do PC-NO₂	79
Figura 34	RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) de PU-NO₂	80
Figura 35	RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de PCU-NO₂	80
Figura 36	RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de PCU-NO₂	81
Figura 37	Curvas de TG e DTG para as amostras: A) azo-monômero B) poli(azo-carbonato) e C) poli(azo-uretana).....	82
Figura 38	Curva de DSC das amostras: A) azo-monômero B) poli(azo-carbonato) e C) poli(azo-uretana).....	84

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1	Reações de formação de azo-compostos.....	14
Esquema 2	Reação de transesterificação.....	19
Esquema 3	Mecanismo de transesterificação catalisada por base.....	20
Esquema 4	Mecanismo de transesterificação catalisada por ácido.....	21
Esquema 5	Reação de transesterificação do DMC com derivados de tirosol.....	22
Esquema 6	Reação de transesterificação do DMC com pirrol.....	22
Esquema 7	Reação de transesterificação do DMC com glicerol.....	23
Esquema 8	Reação entre um álcool e DMC na presença de TBD.....	23
Esquema 9	Reação de transesterificação de óleo de canola com DMC catalisada por TBD.....	24
Esquema 10	Reação de formação do sal arildiazônio.....	33
Esquema 11	Reação de acoplamento entre os sais arildiazônio <i>p</i> -substituído e a <i>N</i> -fenildietanolamina.....	33
Esquema 12	Reação de formação do <i>bis</i> -carbonato da <i>N</i> -fenildietanolamina.....	34
Esquema 13	Reação de acoplamento entre o sal arildiazônio <i>p</i> -substituído e o <i>bis</i> -carbonato 8	35
Esquema 14	Reações de polimerização.....	35
Esquema 15	Proposta de fragmentação para o íon de <i>m/z</i> 150.....	45
Esquema 16	Proposta de fragmentação para os íons de <i>m/z</i> 210 e 224 do composto 1	45
Esquema 17	Síntese direta entre azo-diol e DMC.....	51
Esquema 18	Mecanismo de transesterificação do DMC com álcoois catalisado por DBU.....	56
Esquema 19	Reação da TBD com o DMC.....	56
Esquema 20	Proposta de mecanismo por catálise nucleofílica para TBD.....	57
Esquema 21	Síntese do policarbonato.....	65
Esquema 22	Reação de policondensação entre o azo-carbonato 13 e o 1,4-benzenodimetanol.....	71
Esquema 23	Reação de policondensação entre o azo-carbonato 13 e a <i>p</i> -xilenodiamina.....	73
Esquema 24	Reação de policondensação entre o azo-carbonato 13 e o 4-aminobutanol.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comprimentos de onda de absorção experimental e computacional (para $f > 0,1$) em DMSO, utilizando o funcional pbe0/def2-TZVP e modelo de solvatação funcional COSMO.....	49
Tabela 2	Estudo cinético da formação do composto 8 (rendimento cromatográfico %).....	53
Tabela 3	Síntese do <i>bis</i> -carbonato utilizando TBD como catalisador.....	54
Tabela 4	Principais deslocamentos químicos do RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3).....	61
Tabela 5	Principais deslocamentos químicos do RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3).....	61
Tabela 6	Estruturas e a valores de massas encontrados no espectro de MALDI dos produtos formados da reação para o polímero PC-NO₂	72
Tabela 7	Estruturas e a valores de massas encontrados no espectro de MALDI dos produtos formados da reação para o polímero PU-NO₂	74
Tabela 8	Estruturas e a valores de massas encontrados no espectro de MALDI dos produtos formados da reação para o polímero PCU-NO₂	76
Tabela 9	Temperatura de decomposição (T_d).....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

[M+H] ⁺	molécula protonada
ACN	Acetonitrila
bis-carbonato	2-[N-(2-metoxycarboniloxietil)aniline]etilmetilcarbonato.
CDCl ₃	clorofórmio deuterado
COSY	espectroscopia de correlação homonuclear
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DI	introdução direta
DMC	Dimetilcarbonato
DMF	N,N'-dimetilformamida
DMSO-d ₆	dimetilsulfóxido deuterado
ESI	<i>electrospray ionization</i> - ionização por eletrospray
eV	Elétron-Volt
FT-IR	infravermelho com transformada de Fourier
GC	cromatografia gasosa
HMBC	correlação heteronuclear de longa distância
HOMO	orbital molecular ocupado de mais alta energia
HSQC	correlação heteronuclear de quantum-simples
Hz	Hertz
IV	Infravermelho
LUMO	orbital molecular não ocupado de mais baixa energia
m/z	razão massa sobre carga
MALDI	<i>matrix assisted laser dissociation ionization</i> - ionização por dissociação a laser assistida por matrix
MHz	mega-Hertz
mL	Mililitro
Mmol	Milimol
MS	<i>mass spectrometry</i> - espectrometria de massas
n→π*	transição de elétrons entre o orbital ligante (n) e o antiligante (π*).
Pf	ponto de fusão
RMN	ressonância magnética nuclear
TBD	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno
TMS	Tetrametilsilano
TOF	<i>time of flight</i> - tempo de voo
UV	Ultravioleta
V	Volt
δ	deslocamento químico (em RMN)
π→π*	transição de elétrons entre o orbital ligante (π) e o antiligante (π*).
ν	comprimento de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Azo-compostos.....	14
1.1.1 Classificação dos azo-compostos aromáticos.....	15
1.1.2 Isomerização de azo-compostos.....	16
1.2 Carbonatos Orgânicos.....	17
1.2.1 Reação de Transesterificação.....	19
1.3 Azo-Polímeros.....	24
1.3.1 Policarbonatos.....	25
1.3.2 Poliuretanas.....	25
2. OBJETIVOS.....	27
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	28
3.1 Materiais utilizados.....	28
3.2 Análises e equipamentos analíticos utilizados.....	28
3.2.1 Análise por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	28
3.2.2 Análise por Espectrometria de Massas (MS).....	29
3.2.3 Análise de espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	31
3.2.4 Análise por espectroscopia de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis).....	31
3.2.5 Ponto de fusão.....	32
3.2.6 Análises Térmicas.....	32
3.3. Procedimentos de Síntese.....	33
3.3.1 Procedimento geral de formação dos azo dióis 1-7.....	33
3.3.2 Procedimento geral de formação do <i>bis</i> -carbonato 8.....	34
3.3.3 Procedimento geral de formação dos azo-carbonatos 9-15.....	34
3.3.4 Procedimento geral de formação dos azo-polímeros 16-21.....	35
3.4 Dados Experimentais.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1 Síntese e caracterização de azo-dióis.....	42
4.1.1 Caracterização dos compostos 1-7 por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	42
4.1.2 Caracterização dos compostos 1-7 por Espectrometria de Massas.....	44

4.1.3 Caracterização dos compostos 1-7 por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	45
4.1.4 Caracterização dos compostos 1-7 por Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível e cálculos teóricos.....	46
4.2 Síntese e caracterização de azo-carbonatos.....	51
4.2.1 Síntese do <i>Bis</i> -carbonato através da reação de transesterificação do DMC com a <i>N</i> -fenildietanolamina.....	52
4.3 Síntese dos monômeros Azo-carbonatos através da reação de azo acoplamento com o <i>bis</i> -carbonato 8.....	59
4.3.1 Caracterização dos compostos 9-15 por Espectrometria de Massas.....	59
4.3.2 Caracterização dos compostos 9-15 por Ressonância Magnética Nuclear.....	60
4.3.3 Caracterização dos compostos 9-15 por espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	62
4.3.4 Caracterização dos compostos 9-15 por espectroscopia no ultravioleta visível.....	63
4.4 Síntese e caracterização dos azo-polímeros.....	64
4.4.1 Caracterização dos azo-polímeros por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	67
4.4.2 Caracterização dos azo-polímeros por espectrometria de massas (MALDI-TOF).....	69
4.4.3 Caracterização dos azo-polímeros por Ressonância Magnética Nuclear.....	78
4.5 Estudos das propriedades térmicas.....	82
5. CONCLUSÃO.....	85
6. REFERÊNCIAS.....	87
ANEXO: SEÇÃO DE ESPECTROS.....	91

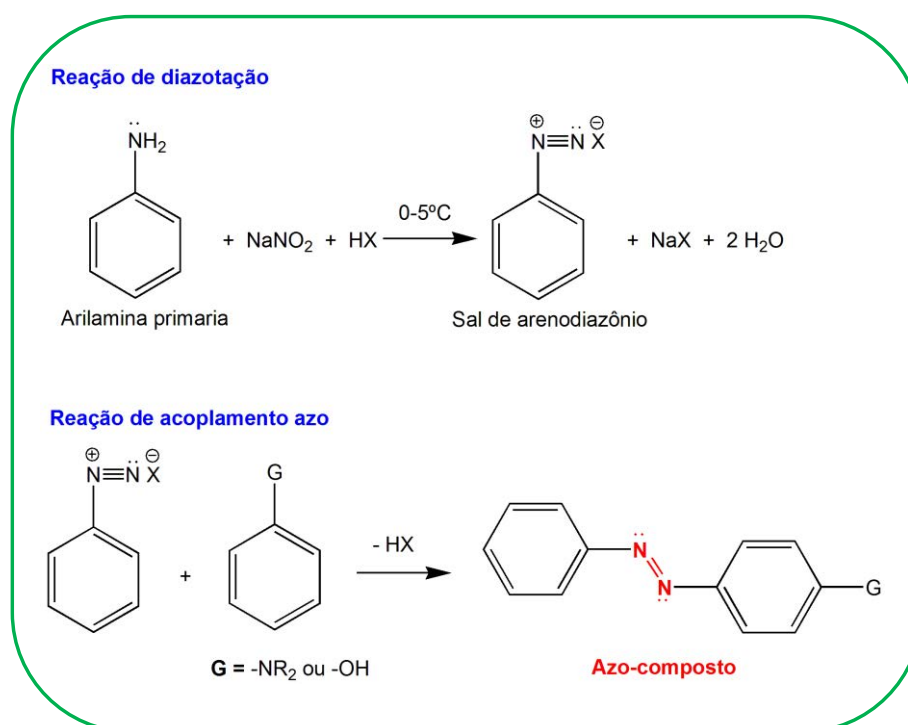
1. INTRODUÇÃO

1.1 Azo-compostos.

Os azo-compostos são caracterizados por uma dupla ligação entre dois átomos de nitrogênio ($-N=N-$).^{1,2} Os azo-compostos aromáticos, $R-N=N-R$, onde R = arila, são os mais estáveis e conhecidos, apresentam uma versatilidade de aplicações em diversas áreas, como têxtil, farmacêutica, cosmética e alimentar, aplicação avançada em síntese orgânica e de alta tecnologia como lasers, displays de cristal líquido e dispositivos eletro-ópticos.²⁻⁵

O método para preparo de azo-compostos aromáticos (Esquema 1) é realizado por meio de duas etapas: reação de diazotação e o acoplamento entre a amina aromática diazotada e uma amina aromática ou fenol. A reação ocorre em solução aquosa a baixa temperatura (normalmente abaixo de 10°C) para que não ocorra a decomposição dos sais de diazônio.¹

Esquema 1. Reações de formação de azo-compostos.



Fonte: Adaptado de Solomons, 2006.

A coloração observada nos compostos azóicos deve-se ao fato da ligação azo ($-N=N-$) conjugar-se com a nuvem de elétrons- π dos anéis aromáticos, isso possibilita uma transição entre o orbital ligante (π) e antiligante (π^*) do sistema de elétrons π . Esse sistema conjugado dá origem a uma forte absorção no UV e/ou no visível do espectro eletrônico. Além disso, a presença de cada átomo de nitrogênio fornece dois elétrons não ligados que formam orbitais do tipo n centrados entre os dois átomos de nitrogênio. Os elétrons n podem sofrer transições para o orbital antiligante π^* , gerando uma banda de absorção também na região do UV-Vis.⁶ A inserção de grupos substituintes nos anéis aromáticos afeta drasticamente as propriedades espectroscópica e fotofísica.⁷

1.1.1 Classificação dos azo-compostos aromático.

O espectro de absorção UV-Vis de azobenzeno apresenta duas bandas de absorção características correspondentes a transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. De acordo com a ordem energética das bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ os azo-compostos aromáticos são classificados, segundo a literatura, em três tipos (Figura 1).^{8,9} Esta classificação depende da natureza eletrônica dos anéis aromáticos do azobenzeno sendo que cada tipo apresenta uma cor predominante definida pelo comprimento de onda máximo da banda de absorção ($\lambda_{\max}$).¹⁰ Os três tipos são descritos a seguir:

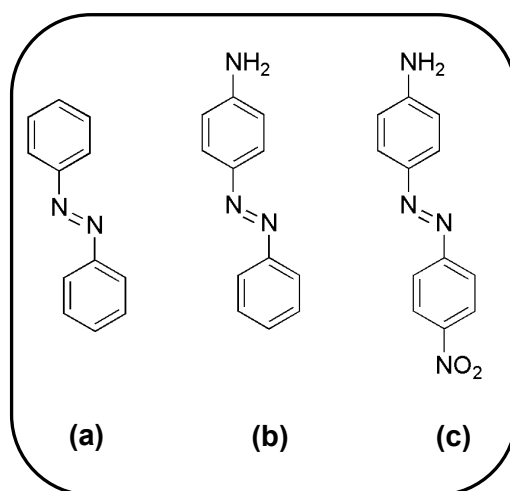
1) Azobenzeno: Não apresentam substituintes doadores nem aceitadores de elétrons.

Possui uma banda $\pi \rightarrow \pi^*$ de alta energia na região do UV e outra banda de baixa energia $n \rightarrow \pi^*$ mais fraca na região visível do espectro eletromagnético.

2) Aminoazobenzeno: Possui um grupo amino (doador de elétrons) ligado ao azobenzeno nas posições orto ou para. As bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ estão muito próximas entre si, sendo praticamente sobrepostas na região do UV-Vis.

3) Pseudo-estilbeno: Os azo-compósitos deste tipo são caracterizados pela substituição das posições 4 e 4' dos dois anéis aromáticos com grupos doadores e aceptores de elétrons. A adição desta característica "push-pull" resulta em uma distribuição eletrônica fortemente assimétrica, a qual modifica uma série de propriedades ópticas. Neste caso a banda de absorção correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é desviada para maiores comprimentos de onda no espectro visível ("red shift") e a transição $n \rightarrow \pi^*$ é mais energética.

Figura 1. Exemplos das classes de azo-compósitos aromáticos: (a) azobenzeno; (b) aminobenzeno e (c) pseudo-estilbeno.



Fonte: Adaptado de Shahinpoor, 2008.

Os compostos sintetizados em nosso trabalho são da classe aminoazobenzeno e pseudo-estilbeno.

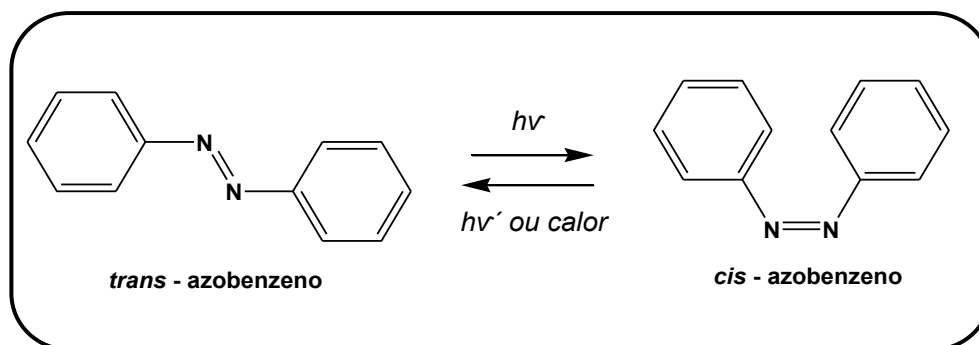
1.1.2 Isomerização de Azo-compósitos.

Uma das características mais exploradas das moléculas azo-aromáticas é a capacidade de isomerização através das transições eletrônicas do grupo azo. Isômeros são compostos que apresentam a mesma fórmula molecular, porém com formas estruturais diferentes, o que lhes confere propriedades diferentes. Os azo-compósitos possuem duas configuração geométricas

distintas: trans e cis. Uma característica interessante e amplamente estudada das moléculas azo-aromáticas é a capacidade de isomerização que ocorre devido às transições eletrônicas do grupo azo.¹¹⁻¹³

A primeira observação do fenômeno de isomerização data de 1937, feita por Hartley quando observava uma molécula de azobenzeno exposta a luz visível.^{14,15} Pela analogia com os efeitos de isomerização e com a alteração das propriedades óticas, do ponto de fusão e do momento de dipolo elétrico de outras classes de moléculas, Hartley chegou à conclusão de que existem isômeros trans e cis (Figura 2). A forma mais estável é a configuração trans que é predominante em temperatura e luz ambiente.¹⁴ Quando irradiada por ondas eletromagnéticas com comprimento de onda próximo ao do pico de absorção, a conformação molecular muda para o que corresponde ao isômero cis. A diferença de energia entre o estado fundamental dos isômeros cis e trans é de cerca de 50 kJ/mol no caso de azobenzeno.¹⁵

Figura 2. Isomerização do azobenzeno.



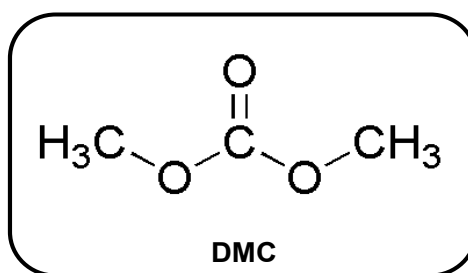
Fonte: Adaptado de Hartley, 1937.

1.2 Carbonatos orgânicos.

Carbonatos são uma classe importante de compostos orgânicos usados para uma variedade de aplicações industriais e sintéticas.¹⁶ Eles têm sido utilizados na química de polímeros,¹⁷ de produtos agrícola¹⁸ e no campo biológico.¹⁹

Na década de 1990 ocorreu uma crescente preocupação com os efeitos da influência humana sobre o meio ambiente, com isso ocorreu o desenvolvimento da Química Verde que segundo Paul Anastas, trata-se da “invenção, desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas.”²⁰⁻²¹ Com isso uma rota sintética limpa de carbonilação é proposta na literatura, para a produção de carbonatos orgânicos simétricos e assimétricos utilizando dimetilcarbonato (Figura 3) na presença de um catalisador orgânico.²²

Figura 3. Estrutura do dimetilcarbonato.



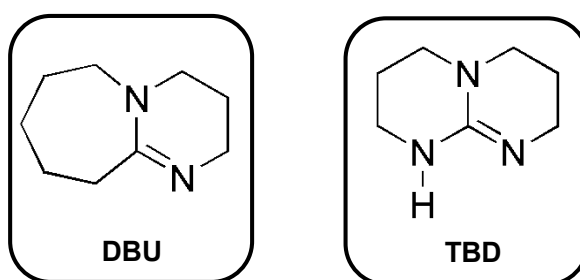
Fonte: Autoria própria.

O DMC tem sido utilizado como uma alternativa mais amena para o meio ambiente em processos de metilação, carbonilação e carboximetilação que outros agentes tradicionalmente usados para este fim, como COCl_2 (fosgênio), $\text{CH}_3\text{OC(O)Cl}$ (cloroformiato de metila), $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (dimetilsulfato) ou haletos de metila (MeX).^{22,23} As reações de metilação ou transesterificação dependem das condições experimentais, geralmente os produtos de transesterificação do DMC ocorrem em reações em que a temperatura é mantida abaixo de $90\text{ }^\circ\text{C}$.^{24,25}

Em geral, em reações de transesterificação são utilizados catalisadores homogêneos básicos. Assim é proposto como catalisador orgânico à utilização das bases orgânicas 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) e 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) que têm sido utilizados com sucesso como catalisadores para reações de transesterificação.²⁶

A DBU é uma amidina bicíclica e a TBD é uma guanidina cíclica (Figura 4). Os valores de pKa da TBD e DBU calculados em acetonitrila é de 26 e 24, respectivamente, sendo consideradas superbases.²⁷ A forte basicidade desses compostos é explicada pela estabilização por ressonância dos seus cátions.

Figura 4. Estruturas dos catalisadores.

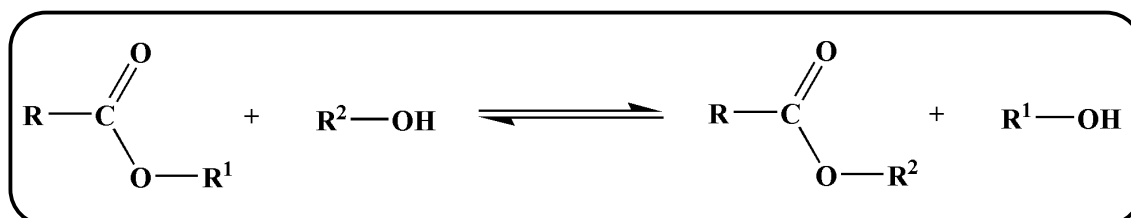


Fonte: Autoria própria.

1.2.1 Reações de Transesterificação.

A transesterificação, também conhecida como alcoólise (Esquema 2), consiste na reação entre um éster e um álcool, com formação de outro éster e outro álcool.^{1,28} A reação pode ocorrer na presença de catalisadores do tipo bases e ácidos de Brønsted.²⁸ É uma reação orgânica clássica que apresenta numerosas utilizações laboratoriais, como exemplo, na transesterificação de β -ceto ésteres²⁹ e aplicações industriais como obtenção do biodiesel.³⁰

Esquema 2. Reação de transesterificação.



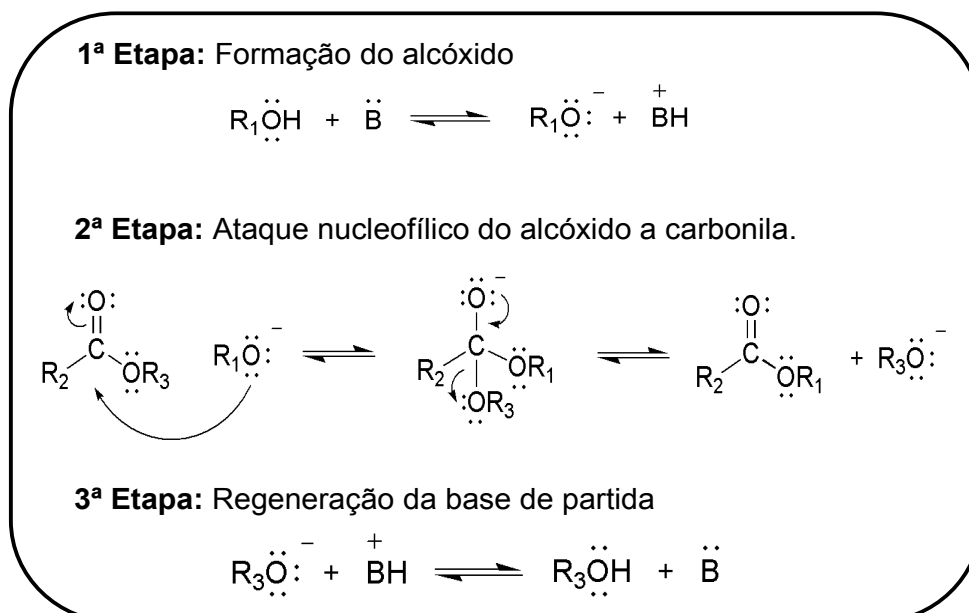
Fonte: Adaptado de Solomons, 2006.

Em algumas ocasiões, transesterificação é mais vantajosa do que a síntese de ésteres a partir de ácidos carboxílicos e álcoois, isso se deve a alguns ácidos carboxílicos serem pouco

solúveis em solventes orgânicos, enquanto que os ésteres são geralmente solúveis na maioria dos solventes orgânicos.³¹ Alguns ésteres, especialmente ésteres metílicos e etílicos, estão disponíveis comercialmente e, assim, servem convenientemente como materiais de partida na transesterificação. Esta reação pode ser conduzida sob condições anidras e permitir o emprego de materiais sensíveis à umidade.

A reação de transesterificação pode ser catalisada por base ou ácido de Brønsted.²⁸ As reações catalisadas por base são as mais utilizadas. Esta reação é conhecida desde 1880, mas foi só em 1920 e 1921 que estudos sistemáticos apareceram de uma maneira abrangente.³¹ Os catalisadores básicos mais utilizados industrialmente são os hidróxidos de sódio e potássio. Nesse caso, concomitante com a formação do alcóxido (Esquema 3) ocorre à formação de água que pode conduzir a reação de hidrólise. Por esta razão, uma boa opção é a utilização de alcóxido de metais alcalinos no lugar dos hidróxidos, pois não ocorre formação de água.³²

Esquema 3. Mecanismo de transesterificação catalisada por base.



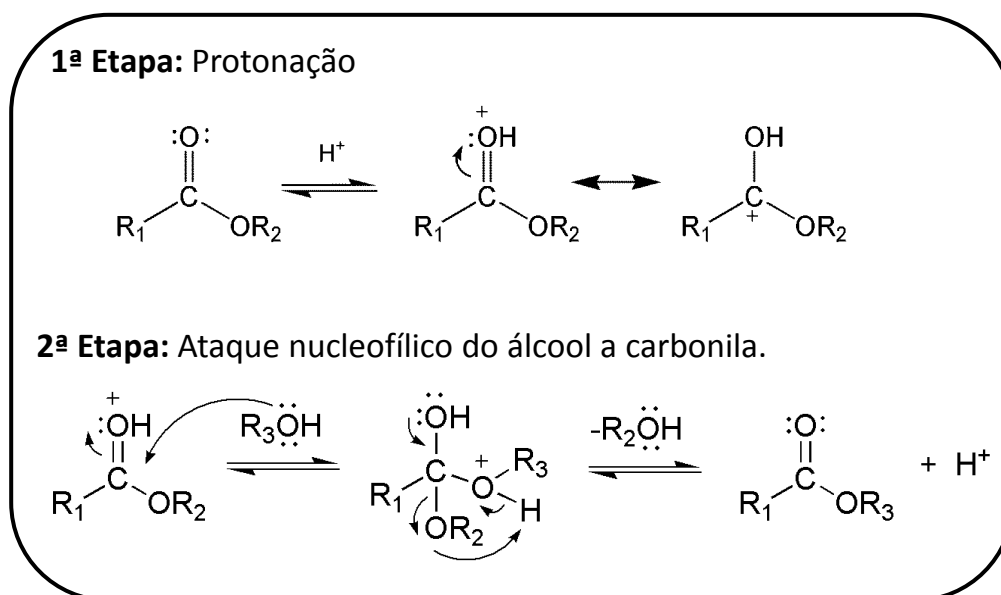
Fonte: Adaptado de Suarez, 2007.

Devido à sua versatilidade, as reações catalisadas por ácido (Esquema 4) foram extensamente investigadas e as características fundamentais foram descobertas durante o

período de 1950 e 1960.³¹ Os catalisadores ácidos mais utilizados são: ácidos sulfúrico, sulfônico, fosfórico, clorídrico. Uma aplicação encontrada para esse tipo de catalise é a formação de ésteres acrílicos que são materiais versáteis para polímeros.

A catálise ácida apresenta, em alguns casos, desvantagem em relação à básica, pois apresenta uma cinética de reação lenta e requer que a reação seja realizada próxima da temperatura de ebulição do álcool utilizado como agente de transesterificação.³³

Esquema 4. Mecanismo de transesterificação catalisada por ácido.



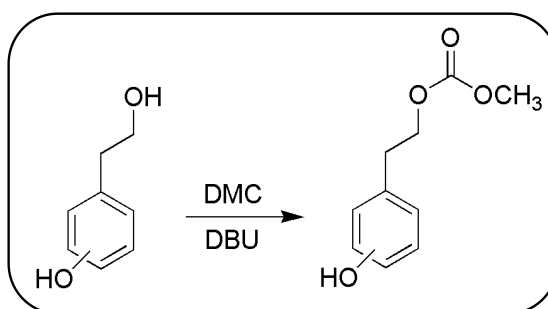
Fonte: Adaptado de Suarez, 2007.

É evidente, no entanto, que as reações sob as condições ácidas ou básicas nem sempre atendem aos requisitos da química sintética moderna onde os catalisadores precisam ser altamente eficientes e seletivos. Assim, é bastante natural os esforços para descobrir novos catalisadores. Como consequência, vários tipos de catalisadores foram criados desde o final dos anos 60.³¹ As novas classes de catalisadores propostas nas últimas décadas foram: enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos.

A utilização da amidina cíclica DBU como catalisador em reações de transesterificação é recente na literatura.^{34,35} Em 2007, Bernini e colaboradores publicaram a

reação entre o DMC e derivados de tirosol (Esquema 5) utilizando a temperatura de 90°C por um período entre 1 e 12 horas obtendo rendimentos de 98%. Esse procedimento simples e eficiente foi o primeiro trabalho encontrado na literatura utilizando DBU na reação de transesterificação do DMC para obter novos carbonatos de metila de álcoois alifáticos.³⁶

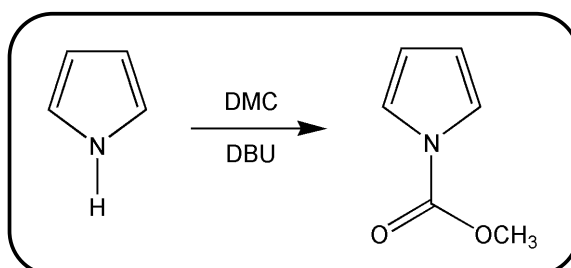
Esquema 5. Reação de transesterificação do DMC com derivados de tirosol.



Fonte: Adaptado de Bernini, 2007.

Em 2008, Carafa e colaboradores demonstraram que o pirrol (HetNH) pode ser fácil e seletivamente metoxycarbonilado no átomo de N por reação direta com DMC usando DBU como catalisador (Esquema 6).³⁷ A reação foi realizada em duas temperaturas: em 20°C, que demonstrou seletividade de 100%, entretanto, foi necessário grandes tempos de reação; e 120°C, onde observou-se um decaimento na seletividade (83%), pois foi observado também a formação de 1-metilpirrol, produto da reação de metilação.

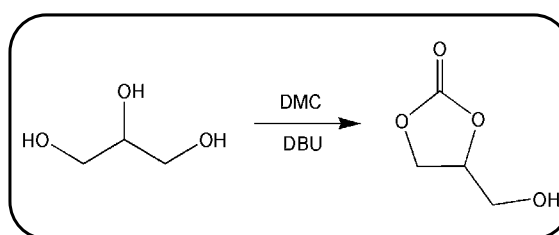
Esquema 6. Reação de transesterificação do DMC com pirrol.



Fonte: Adaptado de Carafa, 2008.

Em 2014, Munshi e colaboradores demonstraram a reação de transesterificação de DMC com glicerol (GLY) utilizando aminas como catalisadores (Esquema 7).³⁸ Os melhores resultados, que apresentaram 98% de conversão de GLY e 96% de seletividade para o glicerol-carbonato (TON: 9408), foram obtidos utilizando DBU como catalisador (0,01 mol% em relação ao GLY) utilizando temperatura de 100°C por 7,5 horas de reação.

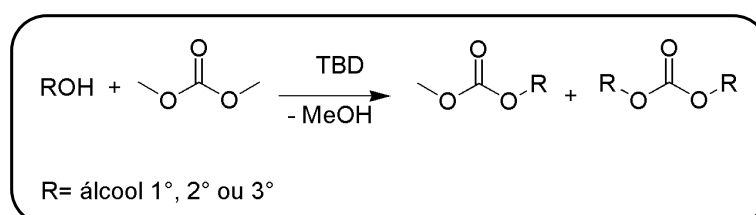
Esquema 7. Reação de transesterificação do DMC com glicerol.



Fonte: Adaptado de Munshi, 2014.

A guanidina cíclica TBD também é empregada como base orgânica em reações de transesterificação.³⁹ Na literatura, são encontrados artigos com o uso de TBD como catalisador em reações de transesterificação do DMC a partir de 2012. Mutlu e colaboradores apresentam a síntese de carbonatos orgânicos assimétricos e simétricos, bem como a síntese de policarbonatos em uma abordagem eficiente e sustentável (Esquema 8).⁴⁰ Nesse trabalho é discutido os vários parâmetros que afetam a reação, como a quantidade de catalisador, DMC e estrutura do álcool. Também demonstram que os mesmos resultados obtidos poderiam ser transferidos para a síntese catalítica de policarbonatos de elevado peso molecular.

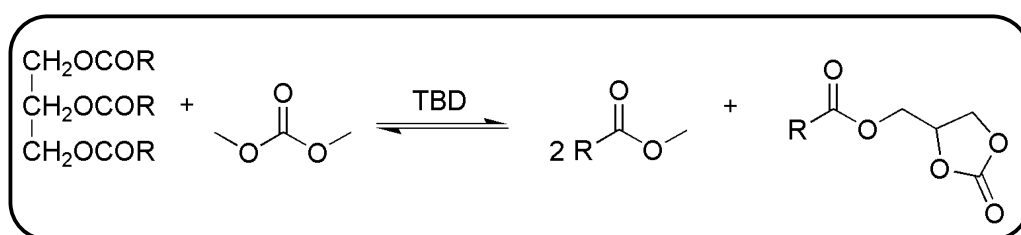
Esquema 8. Reação entre um álcool e DMC na presença de TBD.



Fonte: Adaptado de Mutlu, 2012.

Em 2013, Islam e colaboradores publicaram a cinética de transesterificação de óleo de canola com o DMC para produção de biocombustível livre de glicerol usando TBD como catalisador (Esquema 9).⁴¹ São discutidos nesse estudo os principais fatores que afetam a produção de biocombustível, como a razão molar de óleo/DMC, quantidade de catalisador, temperatura e tempo de reação.

Esquema 9. Reação de transesterificação de óleo de canola com DMC catalisada por TBD.



Fonte: Adaptado de Islam, 2013.

Como pode ser visto, a utilização tanto de DBU como de TBD ainda é muito recente em reações de transesterificação do DMC. Em todos os artigos citados essas bases apresentaram uma boa seletividade e efetividade, tornando-as interessantes para a exploração de suas propriedades catalíticas em outras reações.

1.3 Azo-polímeros.

Os azo-compostos aromáticos são bastante conhecidos por apresentarem diversas aplicações tecnológicas.²⁻⁵ A maioria dos estudos com essas moléculas são feitos quando os grupamentos azo estão ligados a cadeias ou estruturas poliméricas, sendo assim conhecidos como Azo-polímeros.

Conforme a posição que o grupo azo está ligado à cadeia polimérica pode-se classifica-los como azo-polímeros de cadeia principal⁴² (main-chain) ou cadeia lateral⁴³ (side-chain). Dependendo de outras funcionalidades das estruturas poliméricas, os grupos azo

aromáticos podem estar presentes em polímeros tais como poliésteres, poliamidas, poliuréias, polisilicones, policarbonatos, polifosfazenos, polissilanos, polissiloxanos, etc.⁴⁴

Os azo-polímeros são importantes devido às suas potenciais aplicações como materiais ópticos e eletrônicos.⁴⁵ Em geral, são utilizados em estudos de memórias ópticas, superfícies de relevo, cristais líquidos, óptica não-linear, memórias holográficas, interruptores de guia de onda e outros dispositivos fotônicos.⁴⁶⁻⁴⁹

Neste trabalho serão sintetizados policarbonatos e poliuretanos com grupos azo-aromáticos inseridos em sua cadeia lateral.

1.3.1 Policarbonatos.

Os policarbonatos (PC) são caracterizados por apresentarem excelentes propriedades mecânicas, ópticas e térmicas e têm uma ampla gama de aplicações.^{50,51} Poli(alquil)carbonatos derivados de dióis alifáticos mostram potencial uso como materiais biodegradáveis e biocompatíveis.⁵²

As resinas de policarbonatos aromáticos têm aplicações notáveis como termoplásticos na engenharia. As cadeias volumosas dificultam a cristalização, tornando o polímero normalmente amorfo com excelentes características tais como transparência, resistência, estabilidade térmica e estabilidade dimensional. Estas propriedades deram várias aplicações, como CDs, escudos, vidros, garrafas, componentes elétricos, capacetes de segurança e lentes dos faróis.⁵³

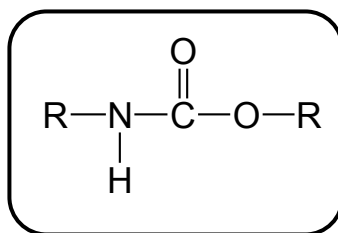
1.3.2 Poliuretanos.

As poliuretanos (PU) representam uma classe de polímeros que tem encontrado aplicações em áreas distintas, como medicina, setores automobilísticos e industriais.⁵⁴ São uma importante classe de polímeros termoplásticos e termorrígidos devido a suas

propriedades mecânicas, térmicas e químicas, que podem ser definidas através da seleção adequada de uma ampla variedade de matérias-primas.⁵⁵ Suas maiores aplicações são em produtos como mobília, revestimento, elastômeros, adesivos, tintas, espumas, materiais para construção, fibras, embalagem, couro sintético e calçados.⁵⁴⁻⁵⁹

Estes são os polímeros que contêm em sua estrutura o grupo uretana/carbamato (Figura 5). O método convencional para a formação da ligação uretana resulta principalmente da reação de um isocianato ($-N=C=O$) com um álcool ($-OH$). Assim, as poliuretanas são produzidos, na sua maioria, pela reação de poliadição de um isocianato (no mínimo bifuncional) e um poliálcool contendo mais de duas hidroxilas livres.^{60,61}

Figura 5. Grupo uretana.



Fonte: Autoria própria.

Os diisocianatos, tais como MDI (difenilmetano diisocianato) e TDI (tolueno diisocianato), desempenham um papel importante na atual produção de polímeros e espumas de PU.⁶² No entanto, os isocianatos são altamente tóxicos e em termos de química verde, a síntese de poliuretanos livres de isocianato (NIPUs) são altamente desejáveis.⁶³

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho é apresentar a síntese e caracterização de monômeros azo-carbonatos e para a preparação de poli(azo-carbonato)s e poli(azo-uretana)s.

Como objetivos específicos temos:

- Síntese de azo-dióis e sua caracterização por técnicas espectrométricas e espectroscópicas. E estudo teórico para determinar a influência do grupo *p*-substituente no comprimento de onda de absorção máxima dos espectros de absorção no UV-Vis.
- Síntese dos monômeros azo-carbonatos.
- O estudo da reatividade dos monômeros azo-carbonatos para a formação de poli(azo-carbonato), poli(azo-uretana) e poli(azo-carbonato-uretana) através da reação com um diol, diamina e 4-aminobutanol, respectivamente.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados.

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: ácido clorídrico; ácido *p*-aminobenzenosulfônico; ácido *p*-aminobenzóico; anilina; dimetilcarbonato (DMC); *N*-fenildietanolamina; nitrito de sódio; *p*-anisidina; *p*-bromoanilina; *p*-cloroanilina; *p*-nitroanilina; *p*-xilenodiamina; 1,4-benzenodimetanol; 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD); 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) e 4-aminobutanol. Os solventes utilizados neste trabalho foram: acetonitrila, *N,N*-dimetilformamida anidra e etanol 99%. Todos adquiridos comercialmente e utilizados sem nenhuma purificação prévia.

3.2 Análises e equipamentos analíticos utilizados.

3.2.1 Análise por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C são obtidos a 400,13 MHz e 100,61 MHz, respectivamente, em um espectrômetro de RMN Varian Inova 500. Os deslocamentos químicos para os RMN de ^1H e de ^{13}C são referenciados utilizando trimetilsilano (TMS). As análises foram realizadas em solução de CDCl_3 e DMSO-d_6 a 25°C. Todos os picos de RMN foram registrados em ppm. Os dados são apresentados como segue: deslocamento químico, multiplicidade (s = singlete, d = dublete, dd = dublete de dubletes, t = triplete, qua = quadrublete, qu = quintete, m = multiplete, br s = singlete largo), numero de hidrogênio e constante acoplamento (em Hertz).

3.2.2 Análise por Espectrometria de Massas (MS).

A) Espectrometria de massas por ionização por eletrospray (ESI-MS)

Os espectros de ESI(+)-MS foram obtidos usando um espectrômetro de massas Micromass híbrido quadrupolo/tempo de voo (QToF) operando com resolução de 7000 e 5 ppm de precisão. A solução é infundida diretamente na fonte de ESI por meio de uma seringa a uma razão de fluxo de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. Os experimentos de ESI-MS/MS apresentaram íons fragmentos formados após colisões de 15-20 eV com argônio e foram compatíveis com as estruturas propostas. ESI-MS e ESI-MS/MS foram adquiridos usando um Q-ToF em modo iônico positivo de uma solução de acetona com 0.1% de ácido fórmico, nas seguintes condições de operação: voltagens do cone e do capilar são selecionadas para 3500 e 45 V, respectivamente, com uma temperatura de desolvatação de 100°C.

B) Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS)

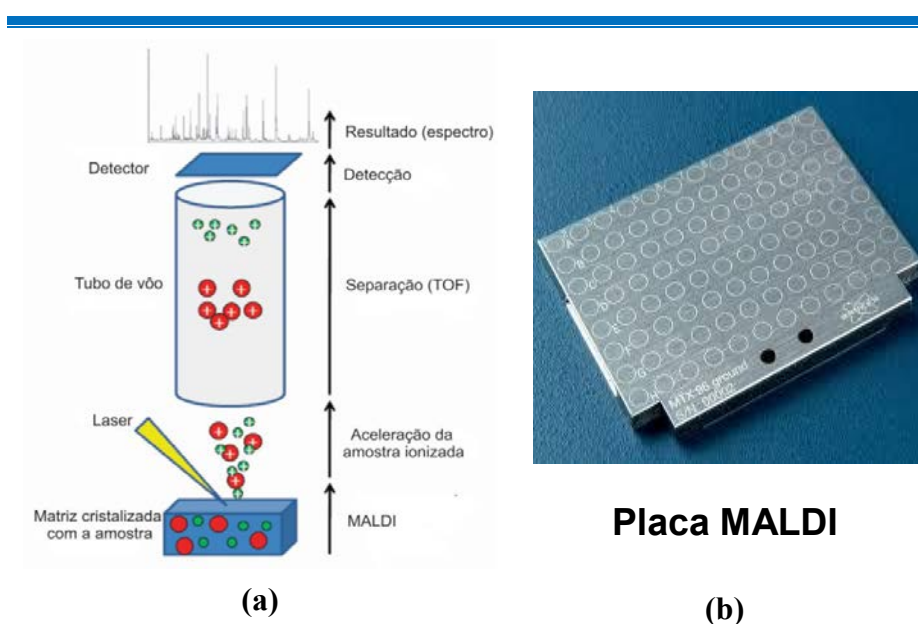
As análises de GC-MS foram obtidas no equipamento Shimadzu QP-2010 plus com ionização por elétrons. A coluna cromatográfica utilizada foi a Rtx-5MS (5% difenil-95% dimetil-polisiloxano) e as análises foram realizadas utilizando hélio como gás de arraste. Os parâmetros utilizados para a análise foram: Temperatura do injetor: 200°C; Programa da temperatura da coluna: temperatura inicial de 50°C por 6 minutos. Aquecimento até 230°C sob uma taxa de aquecimento de 15°C/min, com isoterma a 230°C por 27 minutos. O modo de controle de fluxo utilizado foi de velocidade linear; Pressão de 80,1 kPa; Fluxo total de 18,1 mL/min; Fluxo da coluna de 1,37 mL/min; Temperatura da interface de 250°C; Temperatura da fonte de ionização: 300°C; Tempo de corte do solvente: 4 min; Tempo inicial: 4,5 min; Tempo final: 45 min. As amostras foram preparadas utilizando-se acetonitrila como solvente. A energia utilizada para a ionização eletrônica (EI) foi de 70 eV.

Os espectros de massas dos azo-compostos foram obtidos por meio da introdução direta (DI) no espectrômetro de massas do equipamento Shimadzu GC-MS QP-2010 Plus. Os parâmetros utilizados para essas análises foram: Temperatura da interface: 240°C; Temperatura da câmara de ionização: 300°C; Tempo de corte do solvente: 0,25 min; Tempo inicial: 0,30 min; Tempo final: 25,0 min; Programa de Temperatura do DI: Temperatura inicial: 50°C, com aquecimento de 20°C min⁻¹ até 350°C e tempo de espera de 10 min.

C) Espectrometria de massas por ionização/dessorção a laser assistida por matriz (MALDI)

Em análise de MALDI-TOF-MS (Figura 6) as amostras são previamente dissolvidas e dispersas numa matriz (geralmente um ácido orgânico), colocadas numa placa MALDI que após evaporação do solvente, é introduzida na fonte MALDI onde os cristais amostra-matriz são irradiados por um feixe laser.

Figura 6. MALDI-TOF-MS: (a) Esquema de funcionamento da técnica. (b) Placa Maldi.



Fonte: Adaptado do Site da Bruker do Brasil 2015.

Esta técnica foi conduzida em um espectrômetro de massa Bruker Microflex LT, MALDI-TOF, equipado com uma fonte de laser de nitrogênio (MNL106) emitindo em 337 nm. Os íons foram acelerados por um potencial de 20 kV.

As amostras de polímeros foram dissolvidas em tetraidrofurano (THF) na concentração de 10 mg/mL. A matriz escolhida foi Ditranol preparada na concentração de 15 mg/mL e os agentes cationizantes iodeto de sódio (NaI) ou trifluoroacetato de prata (AgTFA) foram dissolvidos em metanol (10 mg/mL). A proporção de amostra : matriz : cátion foi 1:10:1 onde 1 uL desta mistura foi depositada na placa de MALDI e feita a aquisição na faixa de massa de 800-4000 m/z.

3.2.3 Análise de espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As medidas de FT-IR foram feitas na forma de pastilhas de KBr. O KBr é previamente secado em estufa a 80°C por 24 h. Para a fabricação das pastilhas, utiliza-se 1 mg de amostra para 20 mg de KBr, os sólidos são homogeneizados e a mistura é prensada na forma de uma pastilha. Os espectros foram obtidos num espectrômetro Bruker, modelo Vector 22, sendo coletados a temperatura ambiente com 124 scans e resolução espectral de 4 cm⁻¹.

3.2.4 Análise por espectroscopia de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis)

Os espectros de UV-Vis foram obtidos em soluções de concentração 1x10⁻⁶ M em dimetilsulfóxido (DMSO). Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro Lambda 25 da PerkinElmer na faixa de 200-700 nm, com velocidade de scan de 400 nm/min, utilizando cubetas de quartzo.

3.2.5 Ponto de fusão.

Os pontos de fusão (Pf) são obtidos usando um aparelho Quimis Q-340 M. As amostras são colocadas no tubo capilar, fechado em uma das extremidade, até atingir 1 cm de altura e as temperaturas de pré-aquecimento e final da rampa foram selecionados para 50°C e 300°C, respectivamente. A razão de aquecimento utilizada foi 2,0°C/min.

3.2.6 Análises Térmicas

A) Termogravimetria TG

Nestas análises utilizou-se o equipamento da marca NETZSCH modelo 209, na faixa de temperatura ambiente (~25°C) até 800 °C, utilizando uma massa de aproximadamente de 3 mg para o azo-dicarbonato, 4 mg para o poli(azo)carbonato e 2 mg para a poli(azo)uretana, com uma razão de aquecimento de 10 °C/minuto, em um cadinho de alumina em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 25 mL/min.

B) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

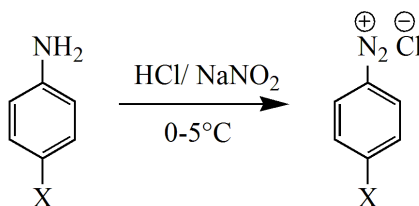
Os polímeros foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), marca Netzsch, modelo DSC 204. Para realização das medidas foi utilizado cadinho de alumínio com tampa furada no centro, razão de aquecimento de 10°C/min num intervalo de temperatura de -120 a 500 °C em atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 25 mL/min. Para as medidas de DSC foi utilizada uma massa de aproximadamente 2 mg para o azo-dicarbonato, 6 mg para o poli(azo)carbonato e 2 mg para a poli(azo)uretana.

3.3. Procedimentos de Síntese.

3.3.1 Procedimento geral de formação dos azo dióis 1-7.

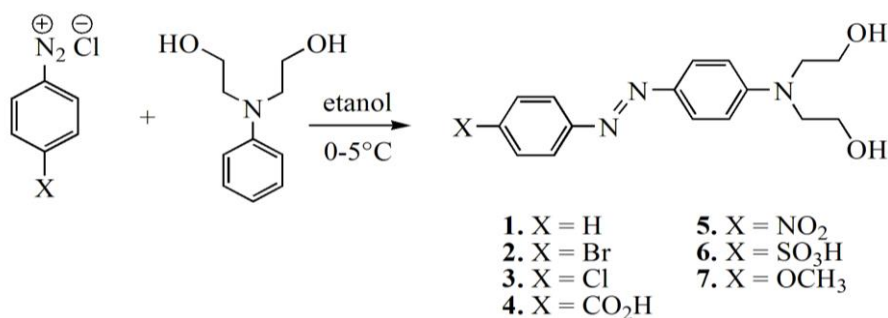
Procedimento geral de diazotização: Em um balão de duas bocas adicionou-se 1 mmol da anilina *p*-substituída, uma quantidade mínima de água, 0,33 ml de solução de HCl e a mistura foi aquecida até completa dissolução. Após a solução foi resfriada, em banho de gelo, até que a temperatura atingisse um valor entre 0-5°C. Em seguida adicionou-se lentamente sob agitação uma solução gelada de 1 mmol (0,07 g) de nitrito de sódio dissolvido em 0,5 mL de água, formando-se assim o sal de diazônio (Esquema 10) o qual foi mantido a temperatura de 0-5°C.

Esquema 10. Reação de formação do sal arildiazônio.



Procedimento geral de azo acoplamento: A *N*-fenildietanolamina (1 mmol, 0,181 g) foi dissolvida em quantidade mínima de etanol e solução resultante foi lentamente adicionada, sob agitação, para a solução de sal arildiazônio. Os produtos sólidos foram separados por filtração sob pressão reduzida e lavou-se com água e etanol frio (Esquema 11).

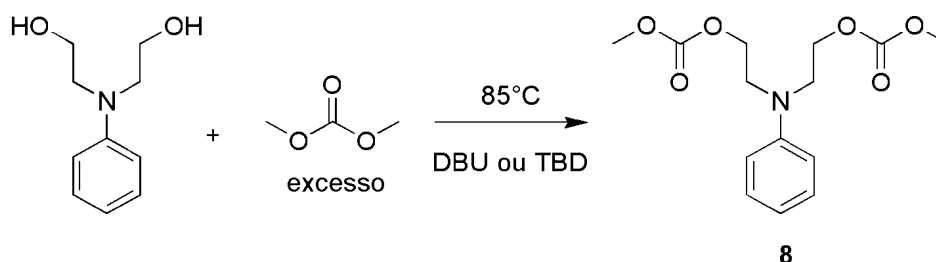
Esquema 11. Reação de acoplamento entre os sais arildiazônio *p*-substituído e a *N*-fenildietanolamina.



3.3.2 Procedimento geral de formação do *bis*-carbonato 8.

Em um balão de vidro de 3 bocas de 50 ml acoplado a um condensador arrefecido a água e um termômetro dissolve-se a *N*-fenildietanolamina (0,1812 g, 1 mmol) em 5mL de DMC sob agitação magnética a temperatura de 80°C, em seguida adicionou-se os catalisador DBU (0,0304 g, 0,2 mmol) ou TBD (0,2, 0,1, 0,05, e 0,01 mmol) e as reações foram monitoradas por GC-MS. O excesso de DMC foi separado por destilação sob pressão reduzida e o catalisador removido. A DBU foi removida por lavagem subsequente com água e a TBD foi arrefecida para precipitar o qual foi removida por filtração simples. O produto puro foi obtido como um óleo amarelo (~98% por análise de GC-MS), que foi precipitado em metanol frio para dar o ***bis*-carbonato** como um sólido branco (Esquema 12).

Esquema 12. Reação de formação do *bis*-carbonato da *N*-fenildietanolamina.

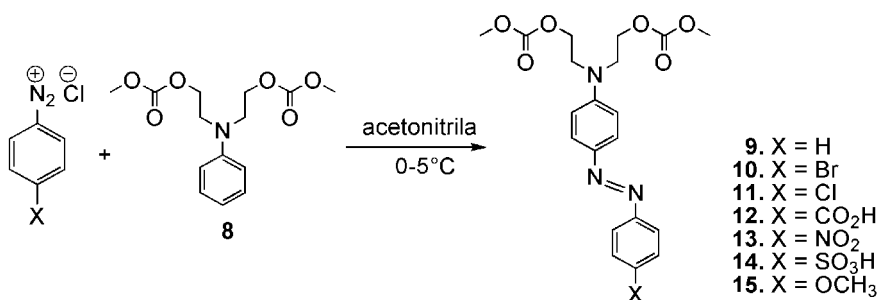


3.3.3 Procedimento geral de formação dos azo-carbonatos 9-15.

Procedimento geral de diazotização: Mesmo procedimento descrito na seção 3.3.1.

Procedimento geral de acoplamento: O *bis*-carbonato 8 (1 mmol, 0,297 g) foi dissolvido em quantidade mínima de acetonitrila e solução resultante foi lentamente adicionada, sob agitação, para o sal arildiazônio. Os produtos sólidos (exceto os compostos 2 e 8) foram separados por filtração sob pressão reduzida e lavou-se com acetonitrila para se obter azo-carbonatos (Esquema 13).

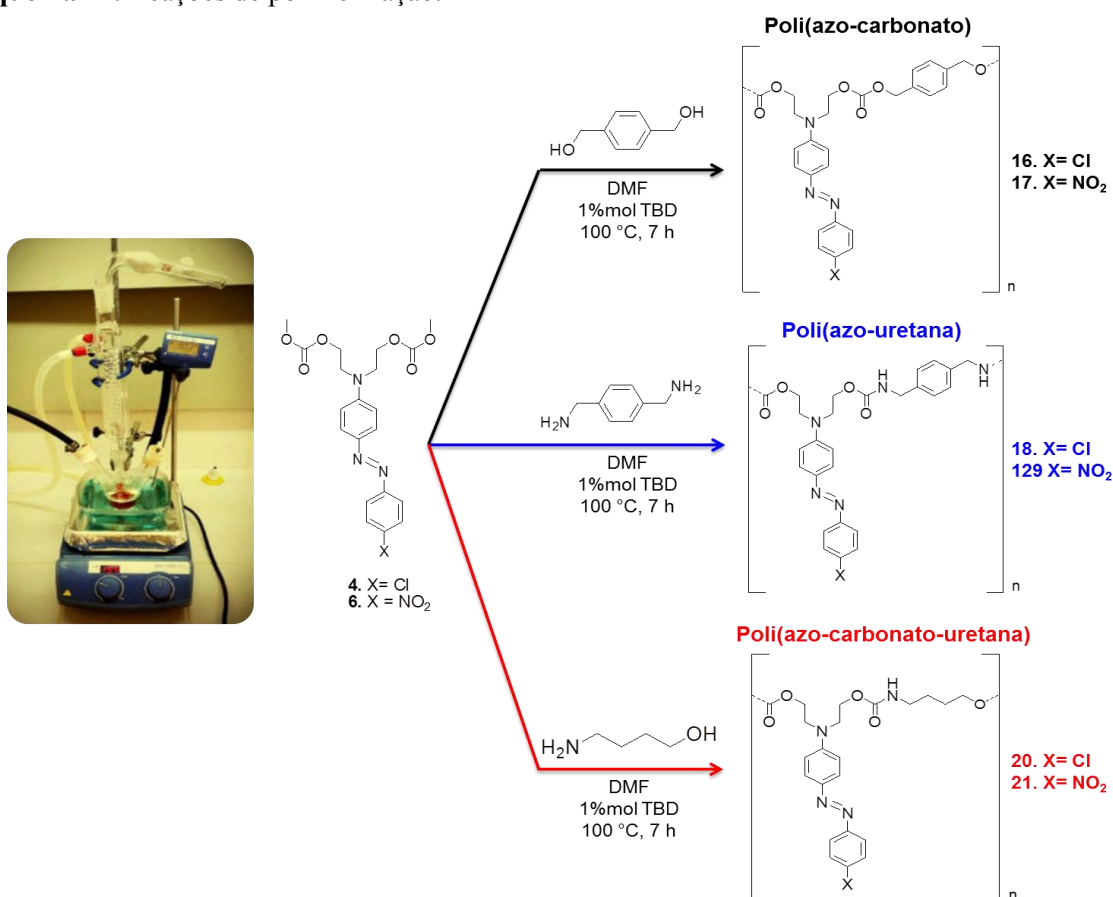
Esquema 13. Reação de acoplamento entre o sal arildiazônio *p*-substituído e o *bis*-carbonato **8**.



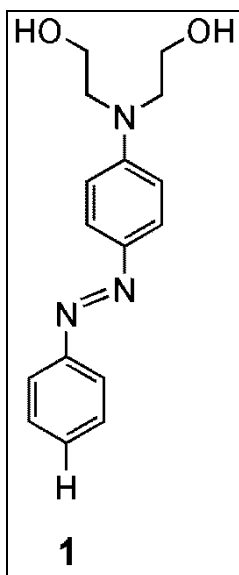
3.3.4 Procedimento geral de formação dos azo-polímeros 16-21.

Em um balão de vidro de 3 bocas de 50 ml acoplado a um condensador arrefecido a água e atmosfera de nitrogênio, dissolve-se o azo-carbonato (0,5 mmol) em 5 mL de DMF, sob agitação magnética. Posteriormente, adicionou o 1,4-benzenodimetanol (ou a *p*-xilenodiamina ou 4-aminobutanol) e em seguida adicionou o catalisador (1%mmol) e a mistura de reação foi agitada durante 7 horas a temperatura de 100°C (Esquema 14).

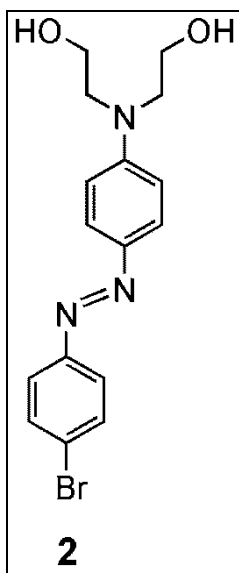
Esquema 14. Reações de polimerização.



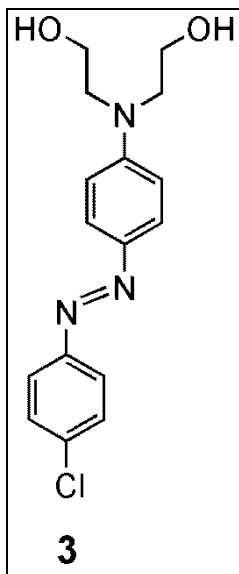
3.4 Dados Experimentais.



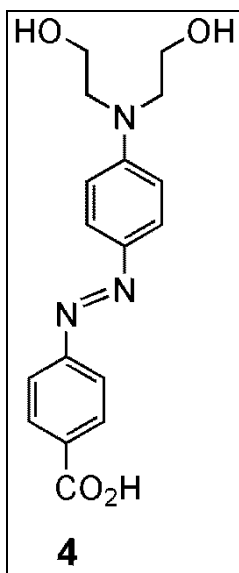
2,2'-[[4-[(phenyl)azo]phenyl]imino]bis-ethanol (1). Sólido laranja (0.25 g, 44%); Pf = 131-133°C; RMN de ^1H (400.13 MHz, DMSO- d_6) δ 7.76 (dd, 4H, $J = 9.5, 1.9$ Hz), 7.51 (t, 1H, $J = 7.3$ Hz), 7.42 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz), 6.85 (d, 2H, $J = 9.3$ Hz), 4.85 (s, 2H), 3.58 (dt, 4H, $J = 5.4$ Hz) ppm; RMN de ^{13}C (100.61 MHz, DMSO- d_6) δ 152.5, 151.0, 142.3, 129.5, 129.2, 125.1, 124.9, 121.8, 111.3, 58.1, 53.3 ppm; IV (KBr) ν 695, 1512, 1600, 3454 cm^{-1} ; ESI(+)-MS m/z encontrado: 286.1543, m/z calculado para $[\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2 + \text{H}]^+$: 286.1555, fragmentos iônicos observados em ESI(+)-MS/MS: $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2]^+$ de m/z 210, $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}]^+$ de m/z 150, $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2]^+$ de m/z 77.



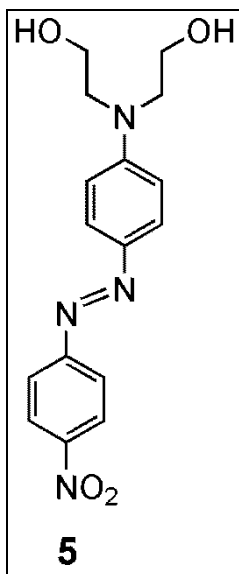
2,2'-[[4-[(4-bromophenyl)azo]phenyl]imino]bis-ethanol (2). Sólido bege (0.65 g, 90 %); Pf = 169-172°C; RMN de ^1H (400.13 MHz, DMSO- d_6) δ 7.76 (tt, 2H, $J = 9.2, 3.2, 1.9$ Hz), 7.70 (s, 4H), 6.86 (dt, 2H, $J = 9.3, 3.2, 1.9$ Hz), 4.86 (t, 2H, $J = 5.2$ Hz), 3.60 (m, 4H), 3.56 (m, 4H) ppm; RMN de ^{13}C (100.61 MHz, DMSO- d_6) δ 151.4, 151.3, 142.1, 132.2, 125.1, 123.6, 122.3, 111.4, 58.1, 53.3 ppm; IV (KBr) ν 530, 1420, 1512, 3277 cm^{-1} ; ESI(+)-MS m/z encontrado: 364.0681 e 366.0642, m/z calculado para $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{O}_2 + \text{H}]^+$: 364.0691 e 366.0659, fragmentos iônicos observados em ESI(+)-MS/MS (364): $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2]^+$ de m/z 288, $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2]^+$ de m/z 155, $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_7\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}]^+$ de m/z 150.



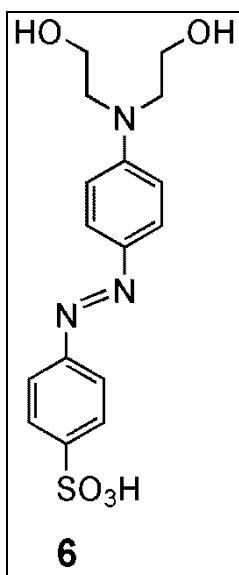
2,2'-[[4-[(4-clorofenil)azo]fenil]imino]bis-etanol (3). Sólido bege (0.40 g, 62 %); Pf = 152-155°C; RMN de ^1H (400.13 MHz, DMSO- d_6) δ 7.76-7.74 (m, 4H), 7.56 (dt, 2H, J = 8.8, 5.4, 2.8 Hz), 6.86 (d, 2H, J = 9.3 Hz), 4.59 (s, 2H), 3.60 (t, 4H, J = 5.4 Hz), 3.55 (t, 4H, J = 5.3 Hz) ppm; RMN de ^{13}C (100.61 MHz, DMSO- d_6) δ 151.3, 151.1, 142.1, 133.6, 129.3, 125.1, 123.3, 111.3, 58.1, 53.3 ppm; IV (KBr) ν 831, 1419, 1512, 3277 cm^{-1} ; ESI(+)-MS m/z encontrado: 320.1166 e 322.1142, m/z calculado para $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2 + \text{H}]^+$: 320.1198 e 322.1177, fragmentos iônicos observados em ESI(+)-MS/MS: $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2]^+$ de m/z 244, $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_7\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}]^+$ de m/z 150, $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2]^+$ de m/z 111.



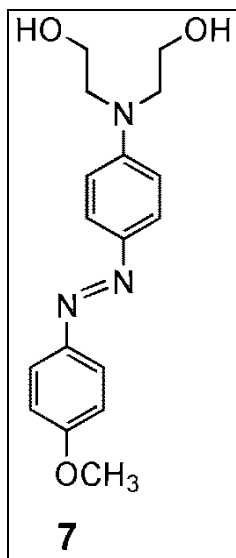
2,2'-[[4-[(4-ácidobenzóico)azo]fenil]imino]bis-etanol (4). Sólido vermelho (0.46 g, 70 %); Pf = 200-202°C; RMN de ^1H (400.13 MHz, DMSO- d_6) δ 8.07 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 7.81 (dd, 4H, J = 9.1, 8.5 Hz), 6.88 (d, 2H, J = 9.2 Hz), 4.85 (s, 2H), 3.61 (d, 4H, J = 4.5 Hz), 3.57 (d, 4H, J = 4.8 Hz) ppm; RMN de ^{13}C (100.61 MHz, DMSO- d_6) δ 166.9, 155.1, 151.6, 142.4, 130.8, 130.5, 125.4, 121.7, 111.4, 58.1, 53.3 ppm; IV(KBr) ν 1414, 1675, 3434 cm^{-1} ; ESI(+)-MS m/z encontrado: 330.1454, m/z calculado para $[\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4 + \text{H}]^+$: 330.1454, fragmentos iônicos observados em ESI(+)-MS/MS: $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2]^+$ de m/z 254, $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3]^+$ de m/z 150, $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2]^+$ de m/z 121.



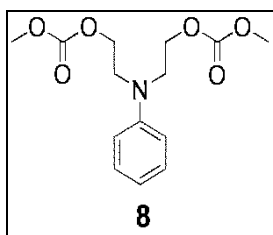
2,2'-[[4-[(4-nitrofenyl)azo]fenil]imino]bis-etanol (5). Sólido amarelo (0.41 g, 62 %); Pf = 185-187°C; RMN de ^1H (400.13 MHz, DMSO- d_6) δ 8.35 (dt, 2H, $J = 9.1, 2.7, 2.0$ Hz), 7.93 (dt, 2H, $J = 9.1, 2.7, 2.1$ Hz), 7.82 (dt, 2H, $J = 9.2, 3.0$ Hz), 6.94-6.88 (m, 2H), 4.10 (s, 2H), 3.62-3.54 (m, 8H) ppm; RMN de ^{13}C (100.61 MHz, DMSO- d_6) δ 156.2, 152.4, 146.7, 142.6, 126.0, 125.0, 122.4, 111.7, 58.1, 53.3 ppm; IV (KBr) ν 1341, 1421, 1508, 3267 cm^{-1} ; ESI(+)-MS m/z encontrado: 331.1380, m/z calculado para $[\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4 + \text{H}]^+$: 331.1406, fragmentos iônicos observados em ESI(+)-MS/MS: $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2]^+$ de m/z 255, $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3]^+$ de m/z 150, $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2]^+$ de m/z 122.



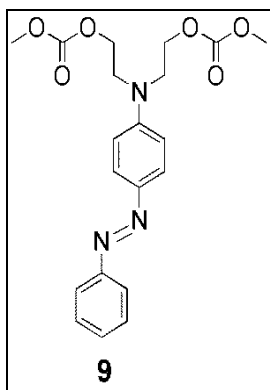
2,2'-[[4-[(4-ácidobenzenesulfônico)azo]fenil]imino]bis-etanol (6). Sólido roxo (0.57 g, 78 %); Pf = > 300°C; RMN de ^1H (400.13 MHz, DMSO- d_6) δ 8.64 (dt, $J = 8.9$ Hz, 2H), 8.10 (dt, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.77 (dt, $J = 9.2$ Hz, 2H), 6.87 (dt, $J = 9.2$ Hz, 2H), 3.59-3.52 (m, 8H) ppm; RMN de ^{13}C (100.61 MHz, DMSO- d_6) δ 158.7, 151.9, 151.2, 148.9, 142.2, 133.3, 128.0, 126.5, 125.2, 121.0, 115.3, 111.5, 58.1, 53.4; IV (KBr) ν 811, 1417, 1515, 3398 cm^{-1} ; ESI(+)-MS m/z encontrado: 364.1123, m/z calculado para $[\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S} + \text{H}]^+$: 366.1131, fragmentos iônicos observados em ESI(+)-MS/MS: $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2]^+$ de m/z 290, $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2]^+$ de m/z 157, $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}]^+$ de m/z 150.



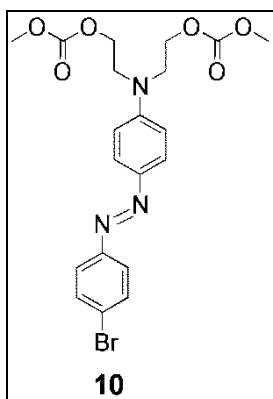
2,2'-[[4-[(4-metóxfenil)azo]fenil]imino]bis-etanol (7). Sólido bege (0.39 g, 61%); Pf = 130-141°C; RMN de ^1H (400.13 MHz, DMSO- d_6) δ 7.77 (dd, 2H, $J = 9.5, 1.9$ Hz), 7.70 (dt, 2H, $J = 7.3$ Hz), 7.06 (dt, 2H, $J = 7.3$ Hz), 6.82 (d, 2H, $J = 9.3$ Hz), 4.85 (s, 2H), 3.85 (s, 3H), 3.60-3.53 (dt, 8H, $J = 5.4$ Hz) ppm; RMN de ^{13}C (100.61 MHz, DMSO- d_6) δ 160.5, 150.4, 146.6, 142.3, 124.4, 123.4, 114.4, 111.2, 58.1, 55.5, 53.3 ppm; IV (KBr) ν 1508, 2836, 2950, 3189 cm^{-1} ; ESI(+)-MS m/z encontrado: 316.1653, m/z calculado para $[\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3 + \text{H}]^+$: 316.1661, fragmentos iônicos observados em ESI(+)-MS/MS: $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2]^+$ de m/z 240, $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2]^+$ de m/z 107.



2-[N-(2-metóxicarboniloxietil)anilina]etilmetilcarbonato (8). Sólido branco (0,22g, 70%); RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3) δ 7.28-7.24 (m, 2H), 6.79-6.75 (m, 3H), 4.31 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 3.79 (s, 6H), 3.69 (t, 4H, $J = 6.4$ Hz) ppm; RMN de ^{13}C (100.61 MHz, CDCl_3) δ 155.7, 146.9, 129.6, 117.3, 112.1, 64.8, 54.9 e 49.9 ppm; IV (KBr) ν 748, 962, 1257, 1440, 1507, 1600, 1744, 2884 cm^{-1} ; GC-MS/DI: 103 (100), 208 (34), 77 (22), 132 (20), 59 (18), 91 (12), 297 (8).

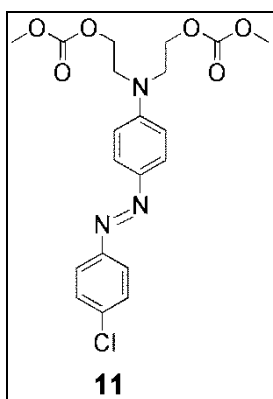


2,2'-[[4-[(fenil)azo]fenil]imino]bis-etil-metil-carbonato (9). Óleo marrom (0,13 g, 32 %); RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3) δ 7.87 (dd, 4H, $J = 9.0, 7.8$ Hz), 7.48 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz), 7.40 (t, 1H, $J = 7.3$ Hz), 6.83 (d, 2H, $J = 9.1$ Hz), 4.35 (t, 4H, $J = 6.1$ Hz), 3.78 (s, 6H), 3.77 (m, 4H) ppm; RMN de ^{13}C (100.61 MHz, CDCl_3) δ 155.7, 153.1, 149.5, 144.5, 129.8, 129.1, 125.3, 122.4, 111.7, 64.7, 55.1, 50.0 ppm; IV (KBr) ν 967, 1275, 1513, 1602, 1739, 2885 cm^{-1} ; GC-MS/DI 103 (100), 312 (39), 401 (17), 77 (14), 207 (9), 236 (7).



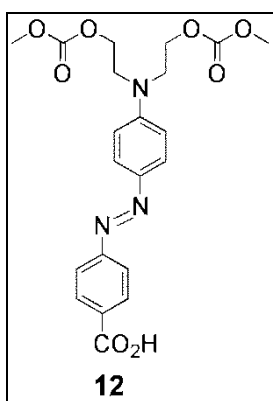
2,2'-[[4-[(4-bromofenil)azo]fenil]imino]bis-etil-metil-carbonato(10).

Sólido bege (0,31 g, 64%): Pf = 131-134°C; RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3) δ 7.87 (d, 2H, $J = 9.1$ Hz), 7.72 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.59 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 6.82 (d, 2H, $J = 9.1$ Hz), 4.34 (t, 4H, $J = 6.1$ Hz), 3.78 (s, 6H), 3.76 (d, 4H, $J = 6.3$ Hz) ppm; RMN de ^{13}C (100.61 MHz, CDCl_3) δ 155.7, 151.8, 149.8, 144.3, 132.2, 125.5, 123.9, 123.8, 111.8, 64.6, 55.1, 50.0 ppm; IV(KBr) ν 750, 833, 1261, 1505, 1598, 1748, 2960 cm^{-1} ; GC-MS/DI: 103 (100), 59 (12), 392 (11), 390 (11), 156 (5), 77 (5), 481 (4), 479 (4).



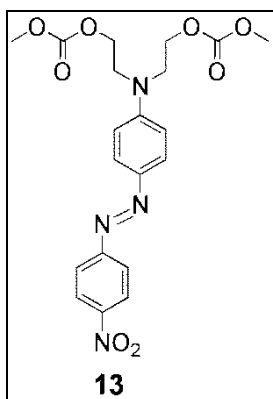
2,2'-[[4-[(4-clorofenil)azo]fenil]imino]bis-etil-metil-carbonato (11).

Sólido bege (0.31 g, 72%): Pf = 113-116°C; RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3) δ 7.86 (d, 2H, $J = 9.1$ Hz), 7.79 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.43 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 6.82 (d, 2H, $J = 9.1$ Hz), 4.34 (t, 4H, $J = 6.1$ Hz), 3.78 (s, 6H), 3.77-3.74 (m, 4H) ppm; RMN de ^{13}C (100.61 MHz, CDCl_3) δ 155.7, 151.5, 149.7, 144.3, 135.4, 129.2, 125.4, 123.7, 111.7, 64.6, 55.1, 50.0 ppm; IV (KBr) ν 788, 833, 1261, 1505, 1598, 1748, 2960 cm^{-1} ; GC-MS/DI: 103 (100), 346 (26), 435 (10), 270 (6), 207 (4), 77 (3).



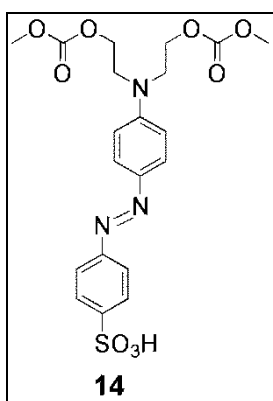
2,2'-[[4-[(ácido-4-aminobenzóico)azo]fenil]imino]bis-etil-metil-

carbonato (12). Sólido laranja (0,24 g, 55%): Pf = 184-187°C; RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3) δ 8.22 (dd, 2H, $J = 8.7, 2.1$ Hz), 7.93-7.89 (m, 4H, $J = 9.0, 8.4$ Hz), 6.85 (dd, 2H, $J = 9.3, 2.3$ Hz), 4.36 (t, 4H, $J = 6.1$ Hz), 3.79 (s, 6H), 3.78 (s, 4H) ppm; RMN de ^{13}C (100.61 MHz, CDCl_3) δ 171.0, 156.5, 155.8, 150.3, 147.6, 144.6, 131.4, 126.0, 122.4, 111.8, 64.7, 55.2, 50.1 ppm; IV (KBr) ν 790, 1264, 1515, 1605, 1677, 1748, 2963, 3300 cm^{-1} ; GC-MS/DI: 103 (100), 356 (18), 162 (16), 77 (14), 311 (8), 280 (7).



2,2'-[[4-[(4-nitrofenil)azo]fenil]imino]bis-etil-metil-carbonato (13).

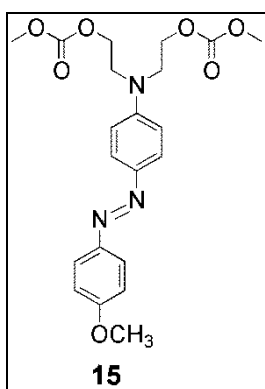
Sólido vermelho (0.27 g, 60%): Pf = 110-112°C; RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3) δ 8.33 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz), 7.93 (dd, 4H, $J = 8.9, 9.1$ Hz), 6.86 (d, 2H, $J = 9.2$ Hz), 4.37 (t, 4H, $J = 6.1$ Hz), 3.81 (d, 4H, $J = 6.1$ Hz), 3.79 (s, 6H) ppm; RMN de ^{13}C (100.61 MHz, CDCl_3) δ 156.6, 155.8, 150.8, 147.8, 144.6, 126.4, 124.8, 122.9, 111.9, 64.6, 55.2, 50.1 ppm; IV (KBr) ν 856, 1293, 1505, 1602, 1748, 2969 cm^{-1} ; GC-MS/DI: 103 (100), 357 (32), 59 (17), 446 (11), 281 (8), 77 (6).



2,2'-[[4-[(ácido-4-aminobenzenesulfônico)azo]fenil]imino]bis-etil-

metil-carbonato (14). Sólido marrom (0,22 g, 45%); Pf = > 300°C;

RMN de ^1H (400.13 MHz, D_2O) δ 7.92 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.73 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 7.66 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 6.76 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz), 4.29 (t, 4H, $J = 5.3$ Hz) e 3.68-3.64 (m, 10H); RMN de ^{13}C (100.61 MHz, D_2O) δ 155.9, 153.6, 150.6, 143.4, 143.0, 126.6, 125.4, 122.1, 111.6, 65.0, 55.1, 48.9. IV (KBr) ν 850, 1039, 1176, 1597, 1751, 3454 cm^{-1} .



2,2'-[[4-[(4-metoxifenil)azo]fenil]imino]bis-etil-metil-carbonato (15).

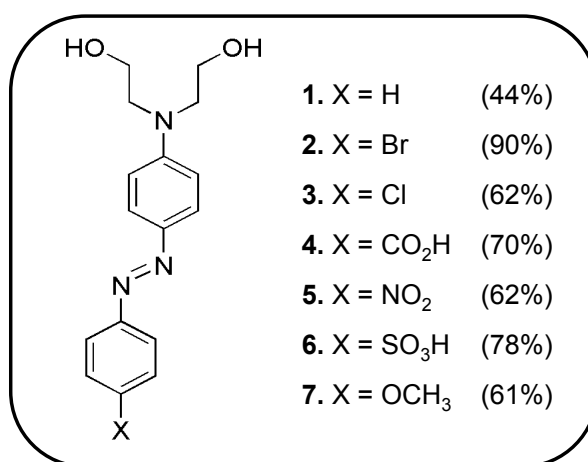
Óleo marrom (0,11 g, 26 %): RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3) δ 7.84 (dd, 4H, $J = 9.0, 9.2$ Hz), 6.98 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 6.82 (d, 2H, $J = 9.2$ Hz), 4.34 (t, 4H, $J = 6.1$ Hz), 3.86 (s, 3H) e 3.78-3.76 (m, 10H) ppm; RMN de ^{13}C (100.61 MHz, CDCl_3) δ 161.2, 155.7, 149.0, 147.4, 144.5, 124.8, 124.1, 114.2, 111.7, 64.7, 55.6, 55.1, 50.0 ppm; IV (KBr) ν 836, 1210, 1269, 1507, 1596, 1745, 2891 cm^{-1} ; GC-MS/DI: 103 (100), 342 (30), 431 (17), 77 (10), 135 (7), 266 (6).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e caracterização de azo-dióis.

As sínteses dos azo-dióis foram realizadas através do acoplamento entre os sais de arildiazônio *p*-substituídos com *N*-fenildietanolamina. A Figura 7 apresenta os azo-dióis sintetizados e seus respectivos rendimentos.

Figura 7. Azo-dióis (compostos 1-7).



4.1.1 Caracterização dos compostos 1-7 por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.

Os espectros de RMN de ¹H e de ¹³C confirmam a formação dos azo-dióis 1-7. As figuras 8 e 9 apresentam os espectros para o composto 1. Os deslocamentos químicos dos núcleos ¹H e ¹³C foram atribuídos de forma inequívoca com base nos espectros de RMN bidimensionais, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSQC e ¹H-¹³C HMBC.

O hidrogênio do grupo OH foi observado no espectro de RMN de ¹H na região entre 4,10-4,86 ppm. O hidrogênio H3 (localizado na posição orto em relação ao substituinte X) é o que tem deslocamento químico mais influenciado pelo substituinte. Os compostos 5 e 6 (X =

NO₂ e -SO₃H, respectivamente) apresentaram os maiores deslocamentos químicos para H3 (8,35 e 8,65 ppm, respectivamente). Para o composto **7**, onde X = OCH₃ (grupo doador de elétrons), o sinal de H3 foi observado em um deslocamento químico menor que 7,6 ppm. Nos espectros de RMN de ¹³C os sinais esperados foram observados para todos os compostos.

Figura 8. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) do composto **1**.

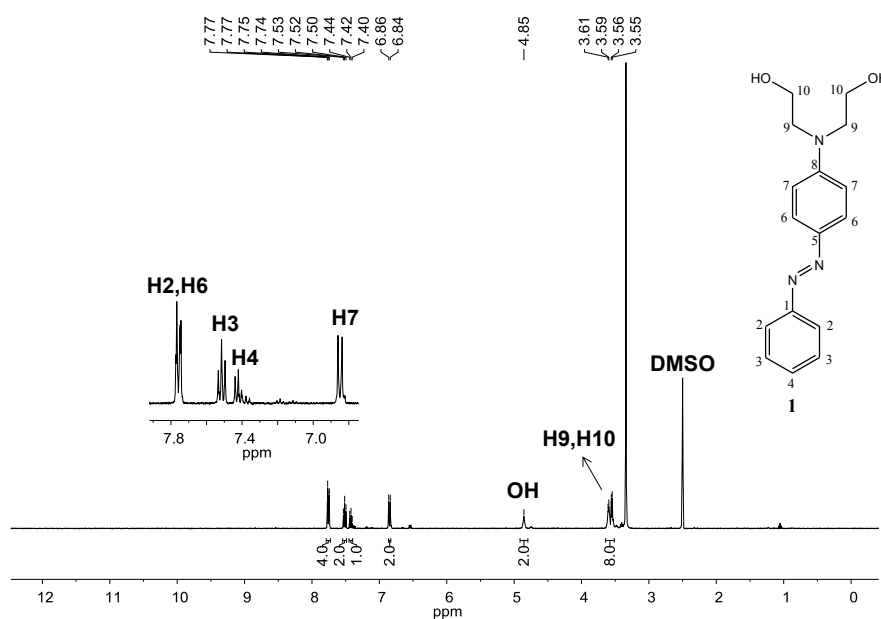
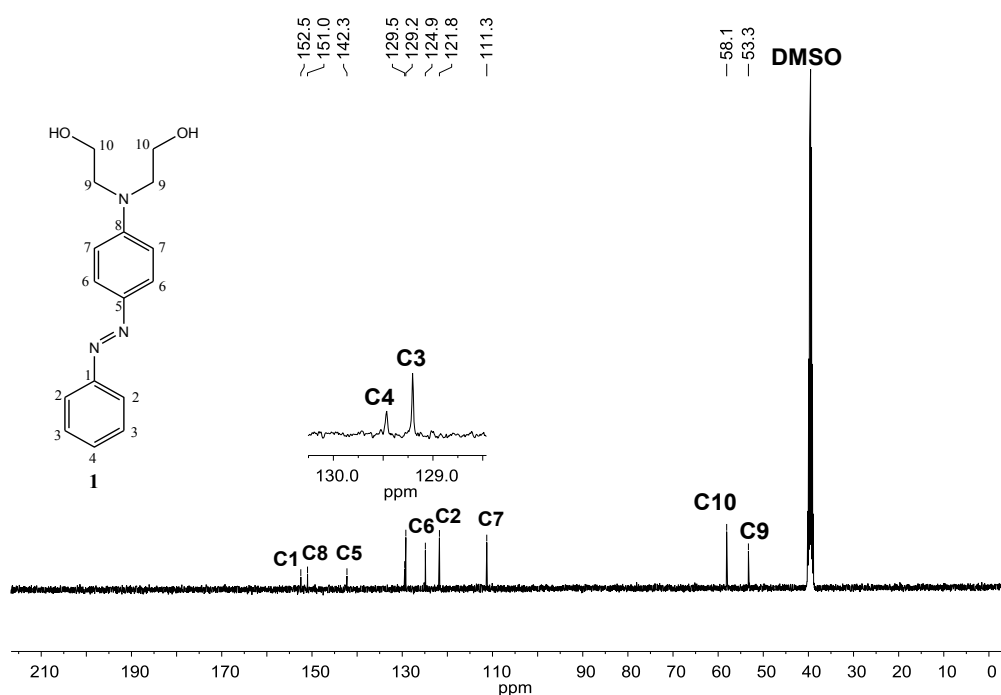


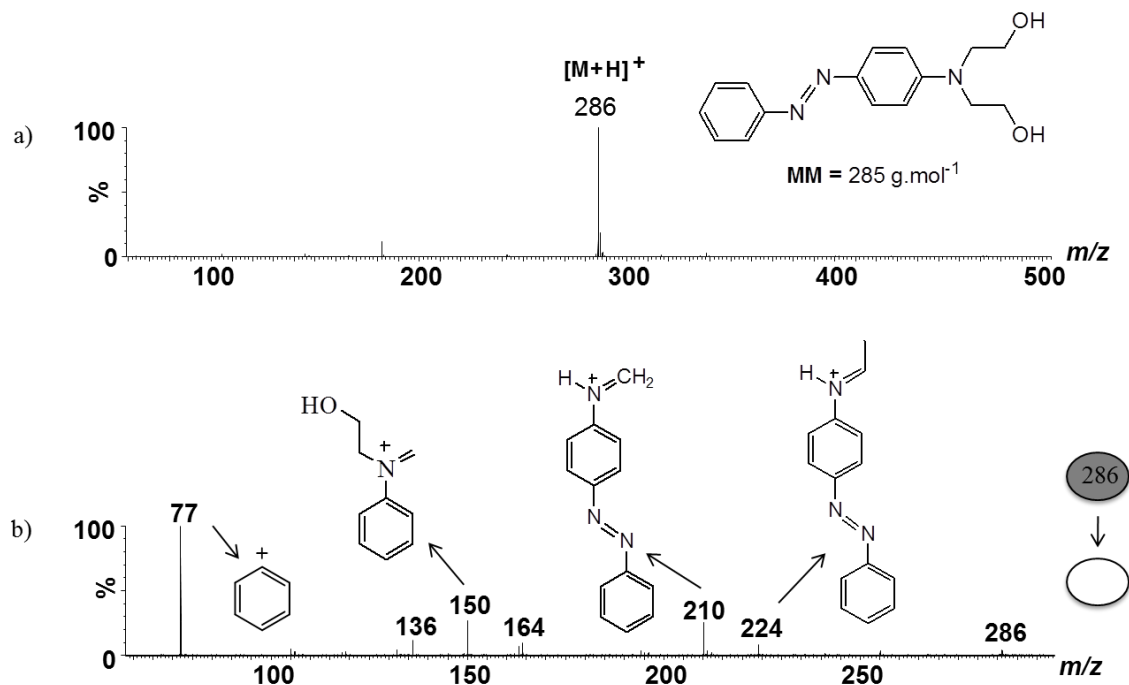
Figura 9. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆) do composto **1**.



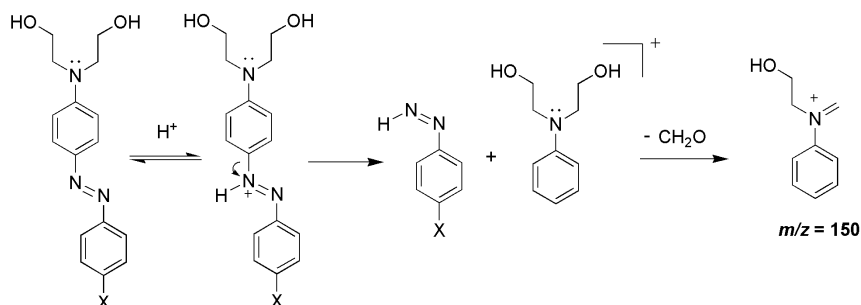
4.1.2 Caracterização dos compostos 1-7 por Espectrometria de Massas.

Os compostos de **1-7** foram também caracterizados por espectrometria de massas usando ionização por eletrospray em modo positivo ESI(+)-MS e para todos os compostos foram observados seus respectivos íons percursores. A Figura 10 apresenta um exemplo de espectro de massas para o composto **1**. Nos espectros de massas sequencial (ESI(+)-MS/MS) todos os compostos apresentaram o íon fragmento de m/z 150 que é gerado por duas perdas neutras subsequentes de fenilazo e formaldeído. Os Esquemas 15 e 16 apresentam um mecanismo proposto para explicar o caminho de fragmentação do composto **1**. Os outros compostos apresentaram o mesmo mecanismo proposto com os respectivos grupos *p*-substituídos.

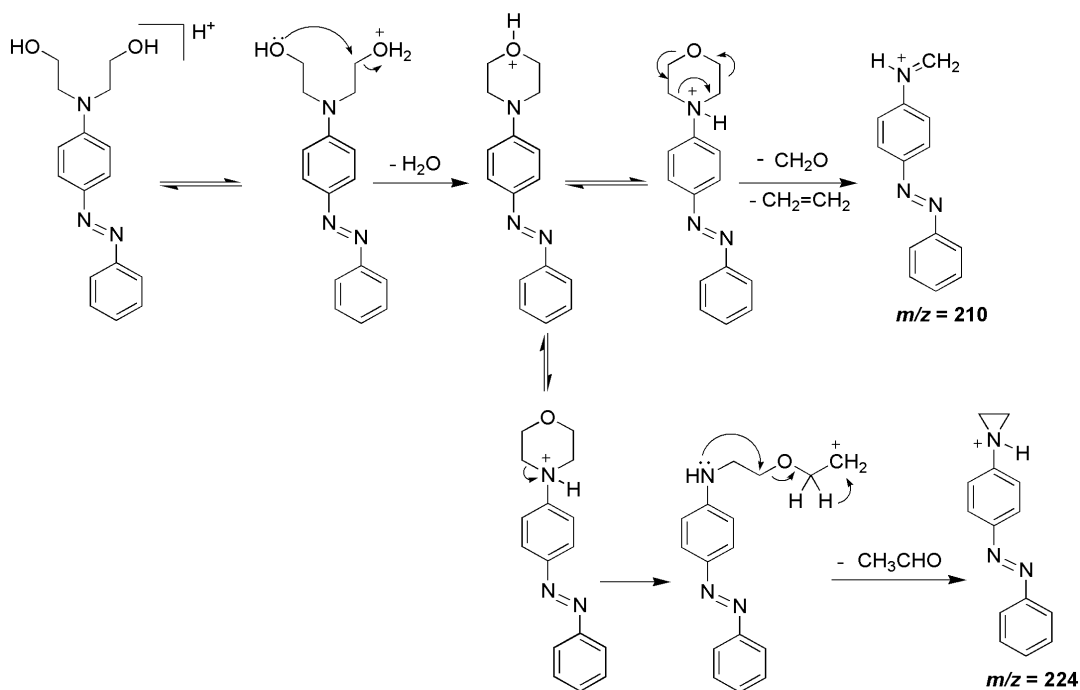
Figura 10. Espectros de a) ESI(+)-MS e b) ESI(+)-MS/MS do composto **1**.



Esquema 15. Proposta de fragmentação para o íon de m/z 150.



Esquema 16. Proposta de fragmentação para os íons de m/z 210 e 224 do composto 1.

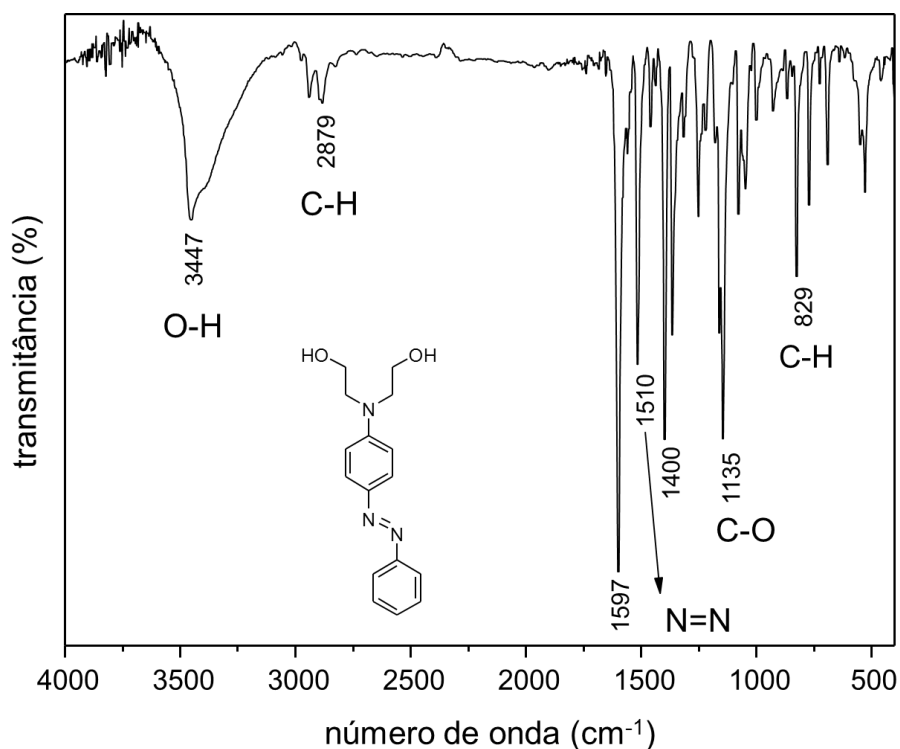


4.1.3 Caracterização dos compostos 1-7 por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.

Nos espectros de FT-IR foram observadas as bandas associadas com a frequência de vibração do grupo azo $\nu(N=N)$ na região de $1505-1515\text{ cm}^{-1}$ e a frequência característica do estiramento OH na região de $3190-3448\text{ cm}^{-1}$. A região de $1600-1300\text{ cm}^{-1}$ corresponde as bandas de absorção de estiramento $\nu(C-C)$ do anel aromático e apresenta em geral bandas

intensas de forma estreita. Todos os compostos apresentaram as respectivas frequências de vibrações dos grupos *p*-substituídas do anel aromático (substituinte X, Figura 7). A Figura 11 apresenta o espectro do composto **1**.

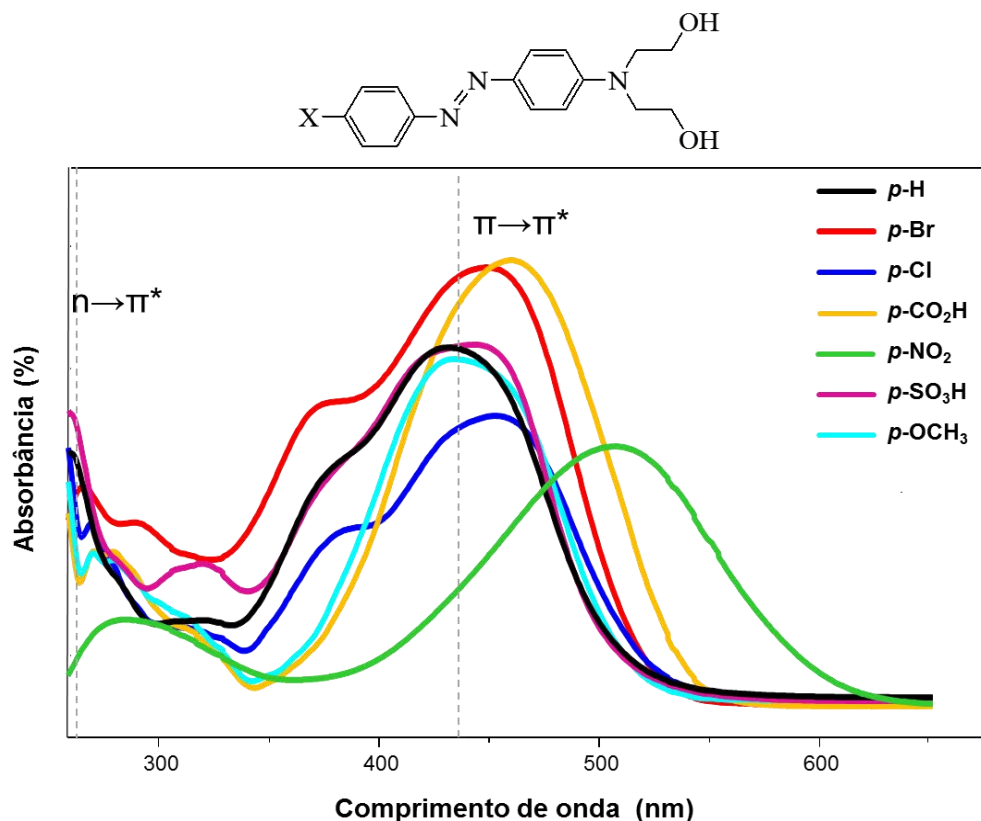
Figura 11. Espectro de infravermelho do azo-diol **1**.



4.1.4 Caracterização dos compostos **1-7** por Espectroscopia De Absorção na Região Do Ultravioleta Visível e cálculos teóricos.

O estudo de UV-Vis dos azo-compostos **1-7** foi realizado em soluções de DMSO. Os experimentos mostraram um comprimento de onda de absorção máxima (λ_{max}) na região de 424-508 nm e uma segunda banda de intensidade de absorção menor na região entre 260 nm e 290 nm (Figura 12). Cálculos teóricos foram realizados para determinar a influência do grupo *p*-substituinte no comprimento de onda de absorção máxima.

Figura 12. Espectros de UV-Vis em solução de DMSO para os compostos **1-7**.



As geometrias otimizadas das moléculas **1-7** no estado fundamental foram usadas para calcular as energias de excitação e forças do oscilador das excitações eletrônicas utilizando o método da Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) e com o modelo de solvatação *Conductor-like Screening Model* (COSMO).⁶⁴ Todos os resultados em relação à transição com a força do oscilador superior a 0.1, bem como as contribuições dos orbitais moleculares para as transições são apresentados na Tabela 1.

O comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) pode ser atribuído a transição HOMO $\rightarrow$ LUMO em todos os compostos a contribuição desta transição é superior a 97% e tem força do oscilador acima de 1,1. O HOMO de caráter π está localizado em um grupo fenil, enquanto o LUMO é localizado principalmente no grupo azo como pode ser observado na Figura 13. Assim a transição HOMO $\rightarrow$ LUMO pode ser considerada como uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ com provável caráter de transferência de carga. Para as transições na área entre 260 nm

e 290 nm nenhuma atribuição fácil é viável, exceto que eles estão em excitações de orbitais internos, como HOMO-2 ou HOMO-3 para LUMO, e excitações do HOMO para orbitais mais elevados como LUMO+2 ou LUMO+3.

Considerando-se que o composto não substituído *p*-fenil azo (composto **1**) seja o composto padrão, ou seja, considerado que este não tem nenhum efeito do substituinte, os desvios para maiores comprimentos de onda do λ_{max} (*redshifts*) pode ser atribuído ao caráter de grupos *p*-substituintes retiradores de elétrons. Por exemplo, o forte grupo retirador NO₂ apresenta o maior comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{max}} = 508$ nm). Entretanto, os fracos grupos retiradores (X = Br e Cl) também apresentam grandes desvios para o vermelho dos seus λ_{max} . Esses desvios podem ser explicados como uma provável consequência das fortes interações entre os compostos que possuem esses substituintes (Br e Cl) com o solvente (DMSO).

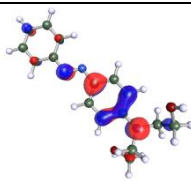
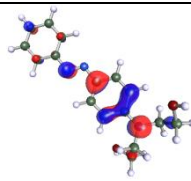
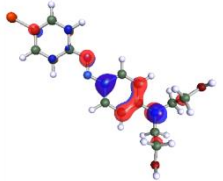
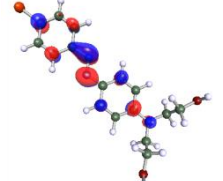
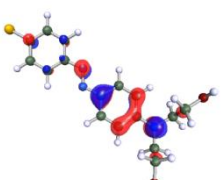
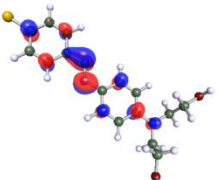
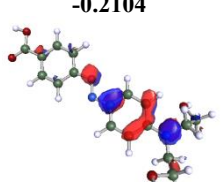
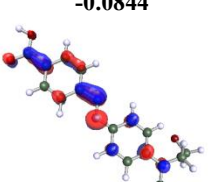
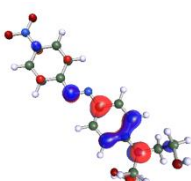
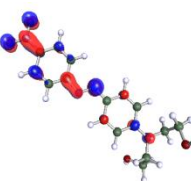
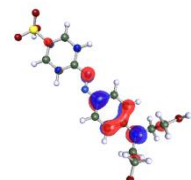
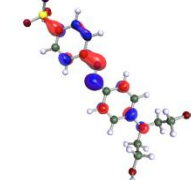
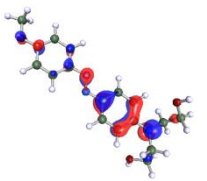
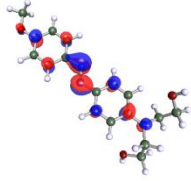
Há uma boa concordância entre as transições teóricas e experimentais para os compostos **1** (X = H), **4** (X = CO₂H), **5** (X = NO₂), **6** (X = SO₃H) e **7** (X = OCH₃). Os desvios entre os resultados teóricos e experimentais para as principais transições (λ_{max}) é igual ou inferior a 10 nm (na literatura encontra-se que os melhores resultados apresentados para azobenzenos é um desvio 13 nm).⁶⁵ Por outro lado, desvios perto de 35 nm foram observados para os compostos **2** (X = Br) e **3** (X = Cl), provavelmente resultante da interação desses compostos com o solvente, como mencionado acima. Para investigar essa possível interação, um teste simples foi realizado com a adição de uma molécula de DMSO perto de 3 Å do átomo de Br ou Cl, resultando em um deslocamento do seu λ_{max} em 7 nm. Desta forma, os desvios observados nos compostos **2** e **3** podem ser relacionados como consequência da fortes interações entre esses compostos e DMSO.

Tabela 1. Comprimentos de onda de absorção experimental e computacional (para $f > 0,1$) em DMSO, utilizando o funcional pbe0/def2-TZVP e modelo de solvatação funcional COSMO.

Composto	$\lambda(\text{nm})$ Experimental	$\lambda(\text{nm})$ Teórico	$\Delta\lambda^a$	F	Orbital Molecular	(%)
1 (X=H)	428	418	10	1.138	HOMO→LUMO	98.5
	264	271		0.132	HOMO→LUMO+2	39.3
					HOMO-4→LUMO	32.0
					HOMO-3→LUMO	17.5
					HOMO→LUMO+1	8.5
					HOMO→LUMO	98.5
					HOMO→LUMO+2	39.3
2 (X=Br)	454	419	35	1.263	HOMO→LUMO	98.5
	267	269		0.136	HOMO→LUMO+2	55.3
					HOMO-3→LUMO	39.5
3 (X=Cl)	452	416	36	1.221	HOMO→LUMO	98.6
	311	288		0.106	HOMO-2→LUMO	81.2
					HOMO-3→LUMO	6.2
					HOMO→LUMO+3	4.3
	266	269		0.135	HOMO→LUMO+2	52.0
					HOMO-3→LUMO	43.1
4 (X=CO ₂ H)	459	449	10	1.317	HOMO→LUMO	98.8
	276	279		0.203	HOMO-2→LUMO	42.5
					HOMO→LUMO+3	27.5
					HOMO→LUMO+1	17.1
					HOMO-4→LUMO	5.1
5 (X=NO ₂)	508	498	10	1.161	HOMO→LUMO	97.0
		353		0.232	HOMO→LUMO+1	93.6
	286	296		0.114	HOMO-2→LUMO	75.0
					HOMO-4→LUMO	8.9
					HOMO-3→LUMO	7.3
6 (X=SO ₃ H)	432	432	0	1.243	HOMO→LUMO	97.3
	271	272		0.178	HOMO→LUMO+3	33.9
					HOMO→LUMO+2	30.1
					HOMO-2→LUMO	19.9
					HOMO-3→LUMO	7.7
7 (X=OCH ₃)	424	421	3	1.265	HOMO→LUMO	98.1
	263	268		0.119	HOMO-3→LUMO	68.6
					HOMO→LUMO+2	27.5

^a Diferença entre o comprimento de onda de absorção máxima experimental e computacional.

Figura 13. Orbitais moleculares HOMO (esquerda) e LUMO (direita) e seus valores de energia (em au), utilizando o funcional pbe0/def2-TZVP e modelo de solvatação COSMO em DMSO.

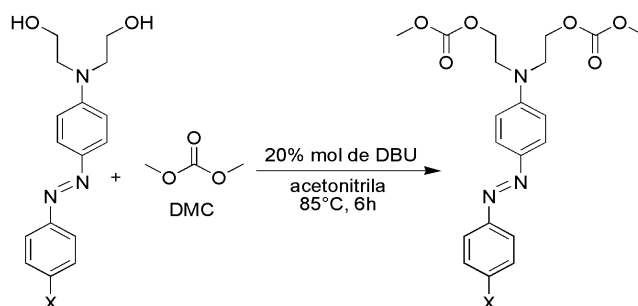
Composto	HOMO	LUMO
1 (X= H)	 -0.2041	 -0.0796
2 (X= Br)	 -0.2104	 -0.0852
3 (X= Cl)	 -0.2104	 -0.0844
4 (X= CO ₂ H)	 -0.2072	 -0.0922
5 (X= NO ₂)	 -0.2149	 -0.1082
6 (X= SO ₃ H)	 -0.2149	 -0.0946
7 (X= OCH ₃)	 -0.1991	 -0.0742

4.2 Síntese e caracterização de azo-carbonatos.

Para obter uma metodologia para incorporar os grupos arilazo em potenciais materiais poliméricos como poli(azo-uretana)s ou poli(azo-carbonato)s, exploramos a síntese de monômeros de azo-carbonato.

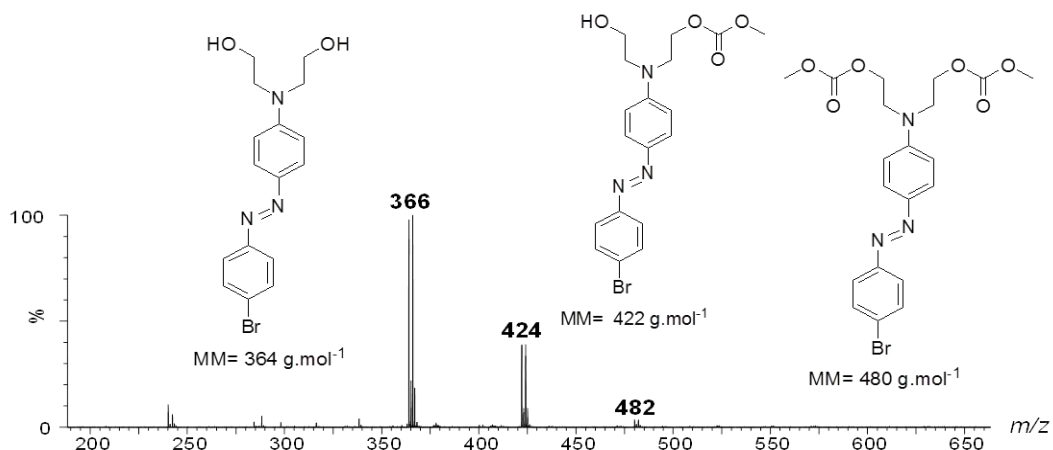
Primeiramente, foi realizada a reação direta (Esquema 17) entre o azo-diol **2** (X=Br) com DMC utilizando como catalisador a DBU e acetonitrila como solvente.

Esquema 17. Síntese direta entre azo-diol e DMC.



Através das análises de ESI(+)-MS (Figura 14) observamos que a reação não foi eficiente, pois foi observado os íons de relação m/z 422 e m/z 366, correspondentes ao mono-carbonato e ao azo-diol de partida, respectivamente, em intensidades significativas. O íon de relação m/z 482, correspondente ao azo *bis*-carbonato, foi também observado, entretanto em intensidades muito inferiores ao do intermediário mono-carbonato e do azo-diol de partida.

Figura 14. Espectro de ESI(+)-MS do produto da reação do azo-diol **2** (X=Br) com DMC.

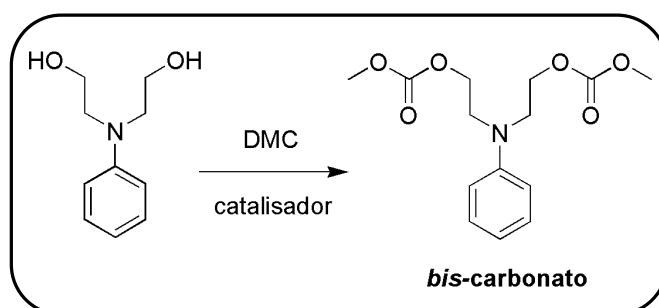


Outra dificuldade encontrada nessa reação direta entre o azo-diól com o DMC foi a impossibilidade de monitorar cromatograficamente (por GC-MS) o progresso da reação, pois a temperatura máxima do injetor (200°C) do sistema GC-MS, que possuímos em nosso laboratório, não é suficiente para vaporizar os azo-dióis e, conseqüentemente, os azo-carbonatos. Diante desses resultados, decidimos adotar uma segunda rota sintética (tópico 4.2.1 a seguir), realizando primeiramente a transesterificação do DMC com a *N*-fenildietanolamina, obtendo-se o *bis*-carbonato da *N*-fenildietanolamina, para subsequente reação de acoplamento azo com os diferentes sais de diazônio. Escolhemos essa rota sintética, pois a *N*-fenildietanolamina, seu mono-carbonato intermediário, e o produto *bis*-carbonato, não apresentam o problema da não vaporização no GC-MS, e, portanto podem ser analisados, permitindo o monitoramento cinético da reação.

4.2.1 Síntese do *Bis*-carbonato através da reação de transesterificação do DMC com a *N*-fenildietanolamina.

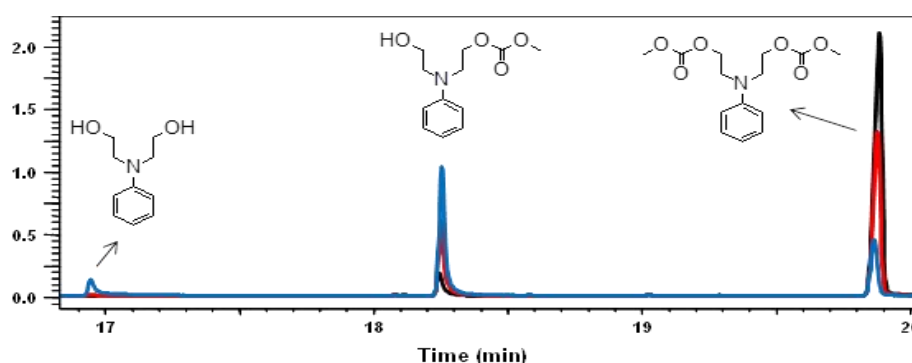
Como mencionado anteriormente, foi explorado a reação de transesterificação de *N*-fenildietanolamina com DMC para obtenção do *bis*-carbonato (Figura 15). Esta reação foi realizada utilizando um excesso de DMC (usado como reagente e solvente) e foram estudadas a eficiência e a seletividade de dois catalisadores orgânicos: DBU e TBD. O *bis*-carbonato formado é o intermediário para a síntese subsequente dos monômeros azo-carbonatos.

Figura 15. Síntese do *bis*-carbonato 8.



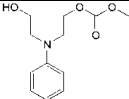
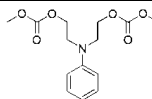
Primeiramente realizou-se o estudo cinético (monitorado por GC-MS) da reação de transesterificação do DMC com a *N*-fenildietanolamina utilizando 20% em mol de DBU como catalisador. A Figura 16 apresenta os cromatogramas da mistura reacional em diferentes tempos de reação.

Figura 16. Cromatograma em três diferentes tempos de reação da mistura reacional (Azul -1 h; Vermelho - 3 h; Preto - 6 h).



Os picos a 16,9, 18,2 e 19,8 minutos observados nos cromatogramas foram atribuídos ao reagente de partida *N*-fenildietanolamina, ao intermediário mono-carbonato e ao *bis*-carbonato, respectivamente. Estas atribuições foram feitas, a partir dos espectros de massas de cada pico (anexo). A conversão cromatográfica do produto foi determinada em diferentes tempos de reação (Tabela 2). O cromatograma em 6 h de reação revelou ~ 98% de conversão a *bis*-carbonato.

Tabela 2. Estudo cinético da formação do composto **8** (rendimento cromatográfico %).^a

<i>Tempode reação(h)</i>			
1	5.7	60.6	33.7
2	1.8	37.7	60.5
3	-	21.9	78.1
4	-	15.1	84.9
5	-	9.1	90.9
6	-	2.1	97.9

^aCondições de reação: 1 mol de *N*-fenildietanolamina, 0,2 mol de DBU, DMC (5 ml) e 85°C.

A reação foi também realizada utilizando TBD como catalisador na mesma proporção estudada com a DBU (20% mol). O monitoramento cinético da reação apresentou a mesma conversão cromatográfica observada no estudo da DBU (~ 98%) em apenas seis minutos, revelando que a TBD é muito mais eficiente como catalisador nessa reação (comparado com 6 horas de reação quando utilizado DBU). Com este resultado, foi realizado o estudo da capacidade catalítica da TBD variando-se sua proporção molar. A Tabela 3 apresenta as proporções de TBD, os tempos de reação necessários para obter ~ 98% de conversão para o *bis*-carbonato e seu rendimento final após isolamento e purificação do produto.

Tabela 3. Síntese do *bis*-carbonato utilizando TBD como catalisador.^a

Catalisador	Proporção de catalisador	Tempo (min) ^b	Rendimento (%) ^c
TBD	0.2	6	64
TBD	0.1	6	65
TBD	0.05	15	72
TBD	0.01	35	72

^a Condições de reação: 1 mol de *N*-fenildietanolamina, DMC 5 ml e 85°C.

^b Referente a 98% de conversão a *bis*-carbonato.

^c Produto obtido em precipitação em metanol gelado.

A eficiência catalítica da TBD a 10% molar é o mesmo que a 20% molar (~ 98% de conversão em seis minutos). Com diminuição da razão molar de catalisador para 5% e 1% o tempo de reação aumenta para 15 e 35 minutos, respectivamente. Apesar deste pequeno aumento no tempo de reação, o resultado em 1% molar de catalisador é rápido quando comparado com outras proporções de TBD e muito rápida em comparação com 20% mol de DBU (6 horas). Além disso, os rendimentos brutos do produto não se alteram significativamente.

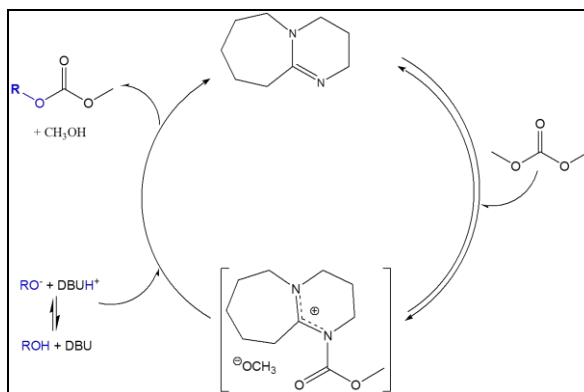
Podemos determinar a atividade catalítica de um catalizador, que é expressa como o número de ciclos que são realmente efetuados em presença de um determinado catalisador. Tem-se, então, o Número de Turnover, TON (= número de ciclos = número de rotação), dado por: nº mols de produto/nº mols de catalisador.⁶⁶ Dessa forma, para demonstrar que a reação

realizada com a TBD é catalítica, o número de turnover (TON) foi calculado. Como o diol de partida contém dois grupos hidroxila livres, considera-se que para formação do *bis*-carbonato, ocorrem dois ciclos catalíticos. Então os valores de TON encontrados devem ser multiplicados por dois. Utilizando a equação para determinação do TON mencionada acima, foi encontrado os valores de 6 para 20 %mol de TBD; 13 para 10 %mol de TBD; 29 para 5 %mol de TBD e 144 para 1 %mol de TBD. Esses valores demonstram que a razão molar de TBD correspondente a 1% apresenta uma melhor eficiência catalítica.

Outras vantagens encontradas ao se utilizar a TBD ao invés de DBU como catalisador, além da sua melhor eficiência, foram a fácil recuperação ao término da reação. Ao esfriar o meio reacional, a TBD precipita, permitindo uma filtração simples, com recuperação em torno de 70%, enquanto que a DBU não precipita a frio. No caso da DBU é necessário realizar uma extração com água para remoção da mesma do meio reacional. A TBD recuperada foi reutilizada em outra reação de transesterificação e demonstrou a mesma reatividade e atividade.

➤ **Proposta de Mecanismo para a reação**

A DBU mostra um comportamento nucleofílico para uma variedade de eletrófilos.^{67,26,68,69} Especificamente em reações com DMC usando como catalisador DBU observou-se a formação de um aduto intermediário (N-metoxycarbonil-DBU).⁷⁰⁻⁷² Esse intermediário é mais eletrofílico do que o DMC e por isso pode ser mais reativo com moderado ou fracos nucleófilos.⁷² O Esquema 18 mostra o mecanismo encontrado na literatura⁷² para a reação de transesterificação do DMC com DBU, nesse mecanismo a DBU atua como base Lewis e também como Brønsted.

Esquema 18. Mecanismo de transesterificação do DMC com álcoois catalisado por DBU.

Fonte: Adaptado das referências 70 e 72.

Para reações catalisadas por guanidina (TBD) um processo sinérgico pode também estar presente (catálise de Brønsted-Lewis). Os estudos cinéticos foram conduzidos para esclarecer o papel exato de guanidina como catalisador em reações de Michael.⁷³ Uso de TBD em reações metóxicarbonilação com DMC já foi reportada.^{72,40,41} Para investigar se nesse trabalho a TBD também atua como um catalisador nucleófilo, foi realizada a reação direta entre o TBD (1mmol) e DMC (5mL) a 85°C (Esquema 19). A reação foi monitorada por análise direta de alíquotas da mistura de reação em um GC-MS e a observação do íon molecular $M^+ = 197$ (Figura 17) mostrou a formação de um produto intermediário N-metoxycarbonil-TBD.

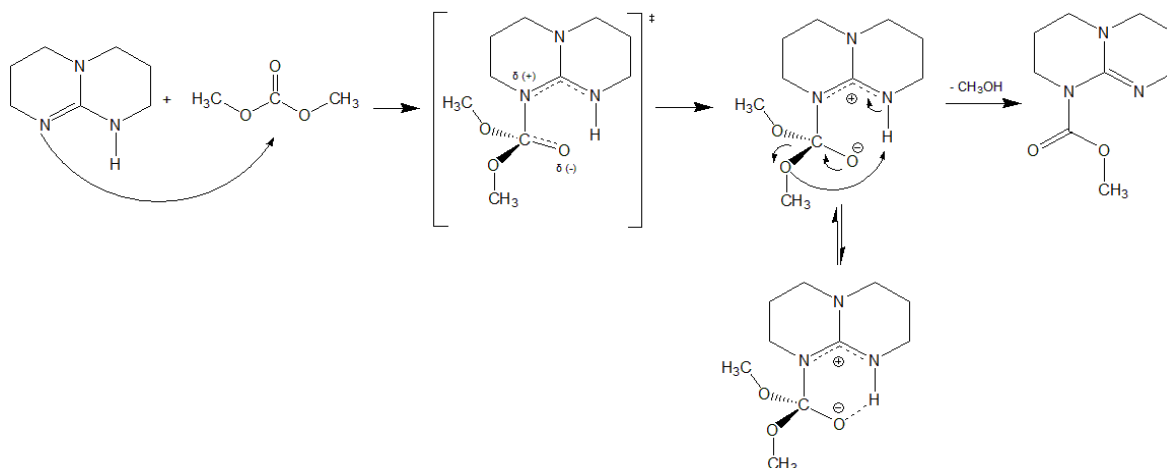
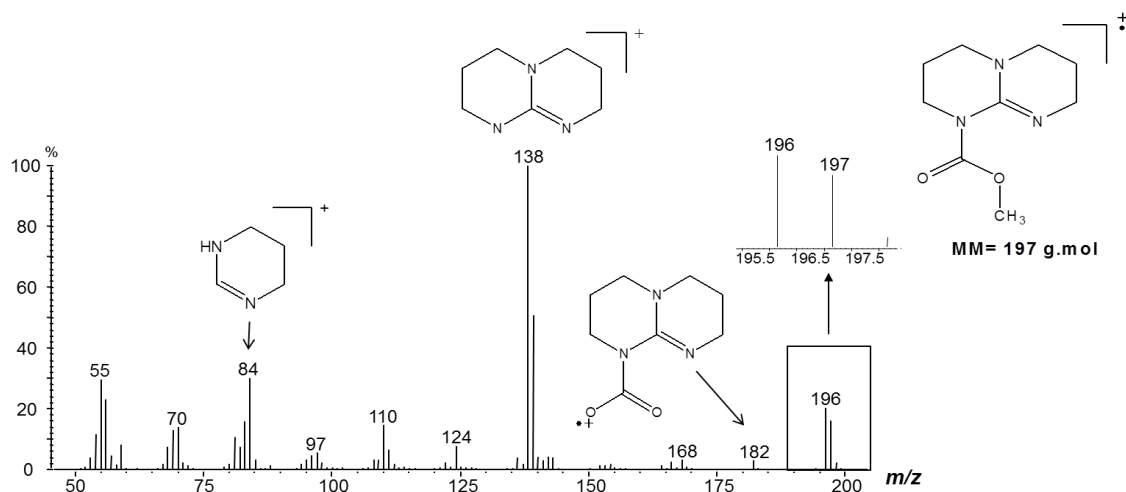
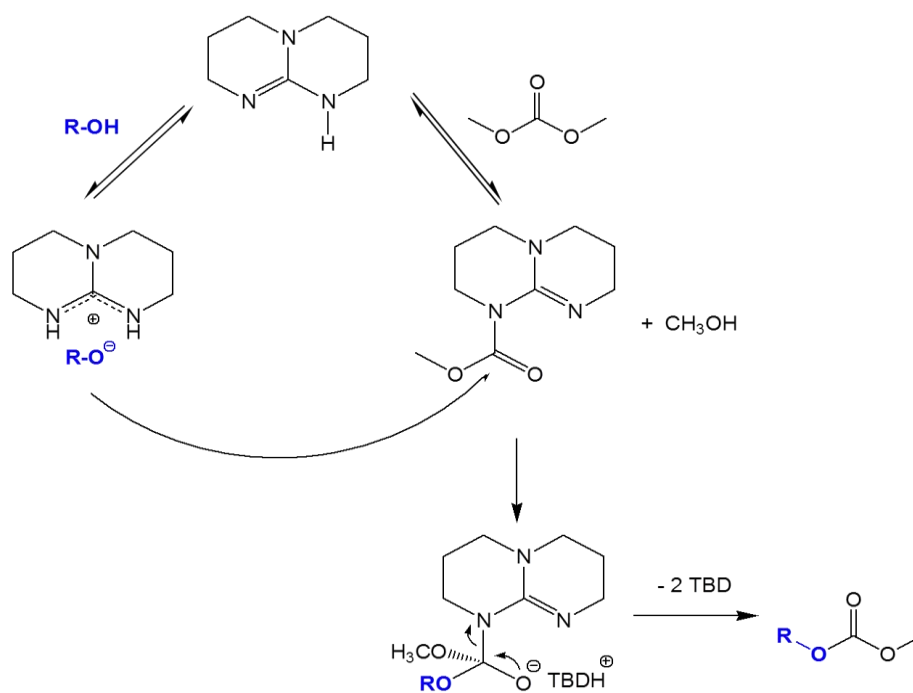
Esquema 19. Reação da TBD com o DMC.

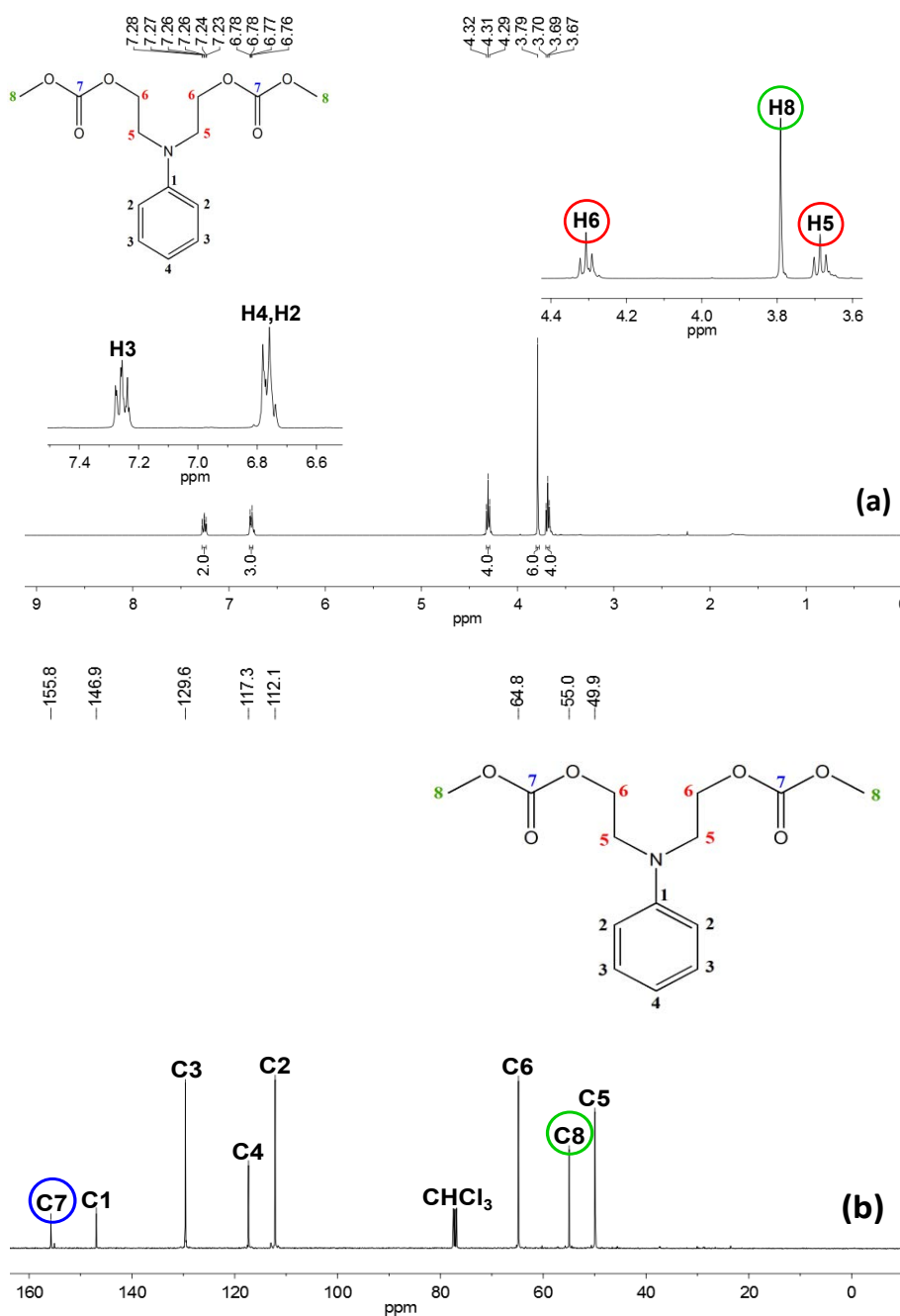
Figura 17. Espectro de massas obtido da mistura de reação.

Uma vez que, no presente trabalho, provou-se a formação de um intermediário metoxycarbonil-TBD, um mecanismo para uma catálise sinérgica de TBD pode ser proposto para a reação de metóxicarbonilação com DMC (Esquema 20).

Esquema 20. Proposta de mecanismo por catálise nucleofílica para TBD.

O *bis*-carbonato **8** isolado foi caracterizado por RMN de ^1H e de ^{13}C (Figura 18) e técnicas de 2D HSQC e HMBC. Um singlete de seis hidrogênios em 3,79 ppm no espectro de RMN de ^1H correspondente aos seis hidrogênios de duas metilas e o sinal em 155,7 ppm no espectro de RMN de ^{13}C , característico de carbono de carbonato, comprovam a formação de **8**. Todos os outros sinais esperados foram observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C .

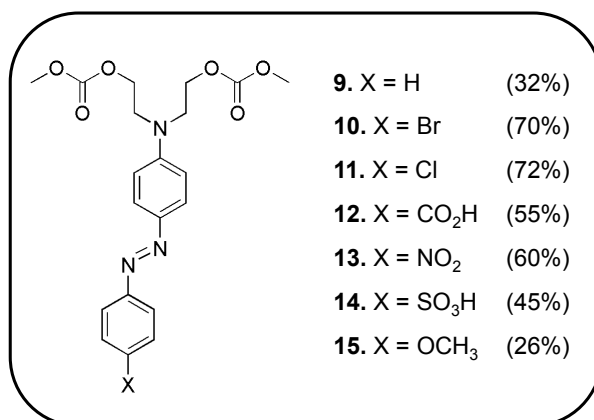
Figura 18. Espectros de RMN do *bis*-carbonato **8** (a) RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) e (b) RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3).



4.3 Síntese dos monômeros azo-carbonatos através da reação de azo acoplamento com o *bis*-carbonato 8.

O *bis*-carbonato **8** foi utilizado para a reação de acoplamento com diferentes sais de arildiazônio para formar os respectivos azo-carbonatos **9-15**. A Figura 19 apresenta os azo-carbonatos sintetizados e seus respectivos rendimentos. O íon arenodiazônio é um eletrófilo fraco e devido a isso só pode reagir com espécies aromáticas altamente reativas (fenóis, anilinas, *N*-alquilanilinas), ou seja, aqueles que apresentam grupos doadores de elétrons. Segundo Sykes: “A introdução de grupos retiradores de elétrons (por efeito de ressonância) nas posições orto- e para- do cátion diazônio melhora seu caráter eletrofílico pelo aumento da carga positiva no grupo azo”.⁷⁴ No caso do íon arenodiazônio formado a partir do 4-metóxi-anilina (**15**) a presença do grupo doador de elétrons causa um empobrecimento de seu caráter eletrofílico explicando-se assim o baixo rendimento do produto (26%) observado em relação aos demais. A mesma análise pode ser feita ao composto **9**, formado a partir anilina.

Figura 19. Azo-carbonatos (compostos **9-15**).

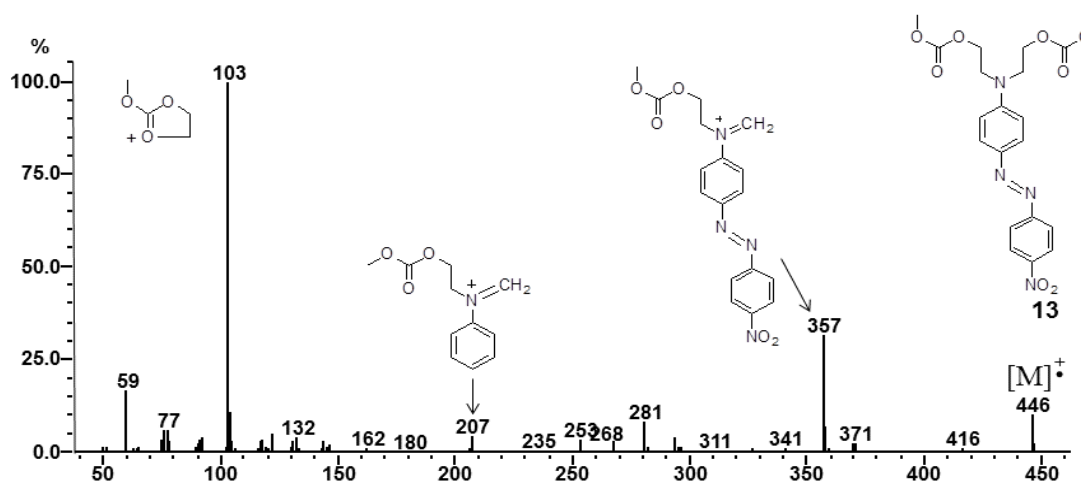


4.3.1 Caracterização dos compostos 9-15 por Espectrometria de Massas.

Os produtos das reações de azo acoplamento foram analisados por espectrometria de massas por introdução direta da amostra no espectrômetro de massas de um GC-MS usando o

modo de ionização por impacto de elétrons (EI). A formação dos azo-carbonatos foi evidenciada pela observação dos seus respectivos íons moleculares (exceto para o composto 14, no qual não se obteve espectro devido a sua temperatura de vaporização ser maior do que temperatura máxima do introdutor do equipamento). Todos os compostos apresentaram como pico base o íon fragmento de m/z 103 correspondente ao íon do anel de cinco membros formado pelo fechamento da cadeia lateral ao grupo carbonato. A Figura 20 exemplifica a fragmentação do azo-carbonato **13**.

Figura 20. Espectro de massas do composto **13**.



4.3.2 Caracterização dos compostos 9-15 por Ressonância Magnética Nuclear.

Outra caracterização realizada foi por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de carbono (RMN de ^{13}C). Os deslocamentos químicos dos núcleos de ^1H e de ^{13}C foram inequivocamente atribuídos com base nos espectros de RMN bidimensionais (^1H - ^{13}C HSQC e HMBC). As Tabelas 4 e 5 resumem os principais deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C .

Nos espectros de RMN de ^1H , as comprovações da formação dos azo-carbonatos foram o desaparecimento do sinal atribuído ao hidrogênio H4 aromático do composto **8** de partida; a observação dos sinais do anel aromático *p*-substituído (H10 e H11) e a alteração no

deslocamento químico dos hidrogênios H3. Os experimentos de RMN de ^{13}C também confirmam a formação de azo-carbonatos. A principal evidência é a mudança do deslocamento químico do carbono C4 de 112,0 ppm no *bis*-carbonato de partida para ~ 144,5 ppm nos azo-carbonatos. A presença de sinais atribuídos aos carbonos C9, C10, C11 e C12 também confirma a formação dos produtos de acoplamento azo.

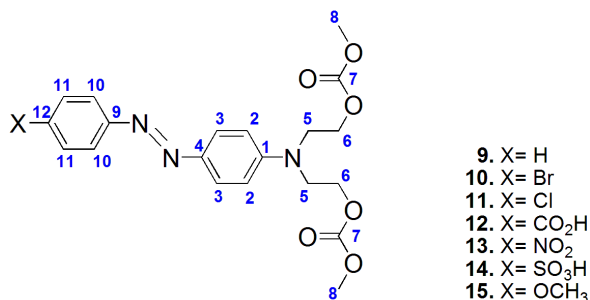


Tabela 4. Principais deslocamentos químicos do RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3).

Composto	X	H2	H3	H4	H5	H6	H8	H10	H11
8	-	6.76	7.27	6.78	3.69	4.31	3.79	-	-
9	7.40	6.83	7.89	-	3.77	4.35	3.78	7.85	7.48
10	-	6.82	7.87	-	3.75	4.34	3.78	7.72	7.59
11	-	6.82	7.86	-	3.76	4.34	3.78	7.78	7.44
12	-	6.86	7.91	-	3.78	4.36	3.79	7.91	8.22
13	-	6.86	7.93	-	3.81	4.37	3.79	7.93	8.33
14	-	6.76	7.66	-	3.66	4.29	3.67	7.73	7.93
15	3.86	6.82	7.84	-	3.77	4.34	3.78	7.84	6.98

Tabela 5. Principais deslocamentos químicos do RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3).

Composto	X	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
8	-	129.6	117.3	49.9	64.8	155.8	55.0	-	-	-	-
9	-	125.3	144.5	50.0	64.7	155.7	55.1	153.1	122.4	129.1	129.8
10	-	123.9	144.3	50.0	64.6	155.7	55.1	151.8	123.8	132.2	125.5
11	-	125.4	144.3	50.0	64.6	155.7	55.1	151.5	123.7	129.2	135.4
12	171.0	126.0	144.6	50.1	64.7	155.8	55.2	150.3	122.4	131.4	129.7
13	-	126.4	144.6	50.1	64.6	155.8	55.2	156.6	124.8	122.9	147.8
14	-	125.4	143.0	48.9	65.0	155.9	55.1	153.6	126.6	122.1	143.4
15	55.6	124.8	144.5	50.0	64.7	155.7	55.1	147.4	124.1	114.2	161.2

O hidrogênio H11 (localizado na posição orto em relação ao substituinte X) é o que tem o deslocamento químico mais influenciado pelo substituinte. Os compostos **12** e **13** (X = CO₂H e NO₂, respectivamente) apresentaram os maiores deslocamentos químicos para H11 (8.22 e 8.33 ppm, respectivamente). Para o composto **15**, onde X = -OCH₃ (grupo doador de elétrons), o sinal de H11 foi observado com deslocamento químico de 6.98 ppm. Os compostos **9**, **12**, **14** e **15** também possuem átomos de hidrogênio no grupo *p*-substituinte e apenas para o composto **14** (X = -SO₃H), não foi observado o sinal que corresponde ao átomo de hidrogênio do grupo -OH, presumivelmente devido à permuta rápida com solvente.

No espectro de RMN de ¹³C, os sinais esperados foram observados para todos os compostos. Os compostos **12** e **15** que têm um átomo de carbono em *p*-substituinte (-COOH e -OCH₃) apresentaram seus deslocamentos químicos em 171 e 55.6 ppm, respectivamente.

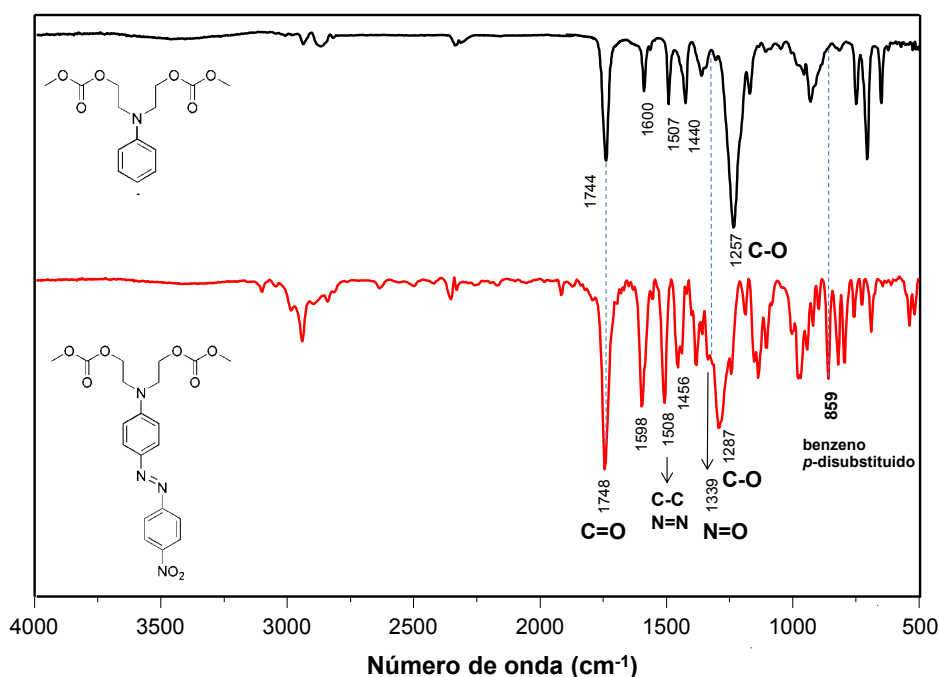
4.3.3 Caracterização dos compostos 9-15 por espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

Os azo-carbonatos também foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, a qual mostra as energias vibracionais das ligações de grupos funcionais correspondentes. Nos espectros são observadas as bandas associadas com a frequência de vibração do grupo azo $\nu(\text{N}=\text{N})$ na região de 1505-1515 cm⁻¹ que aparece sobreposta com a banda referente à $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático. A frequência característica do grupo carbonato $\nu(\text{C}=\text{O})$ aparece na região de 1737-1751 cm⁻¹ e $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ em 1223-1269 cm⁻¹. Além disso, todos os compostos apresentaram as respectivas frequências de vibração do anel aromático e de seus grupos em posição *para*.

A Figura 21 mostra comparação entre os espectros do *bis*-carbonato **8** e do azo-carbonato **13**. Observa-se que o aparecimento de uma banda em 859 cm⁻¹ referente à frequência de vibração de C-H aromáticos em benzenos *p*-dissubstituídos. A frequência

característica do grupo carbonato $\nu(\text{C}=\text{O})$ varia de 1744 para 1748 cm^{-1} e $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ varia de 1257 cm^{-1} no *bis*-carbonato para 1287 cm^{-1} para o azo-carbonato, isso ocorre devido a sobreposição com a banda referente a $\nu(\text{N}=\text{O})$ do grupo nitro em 1339 cm^{-1} . As bandas da região aromáticas (1600-1400 cm^{-1}) aumentaram de intensidade comprovando assim a formação do composto **13**.

Figura 21. Espectros de absorção na região do infravermelho do *bis*-carbonato **8** e do azo-carbonato **13** obtidos por meio de pastilhas de KBr.



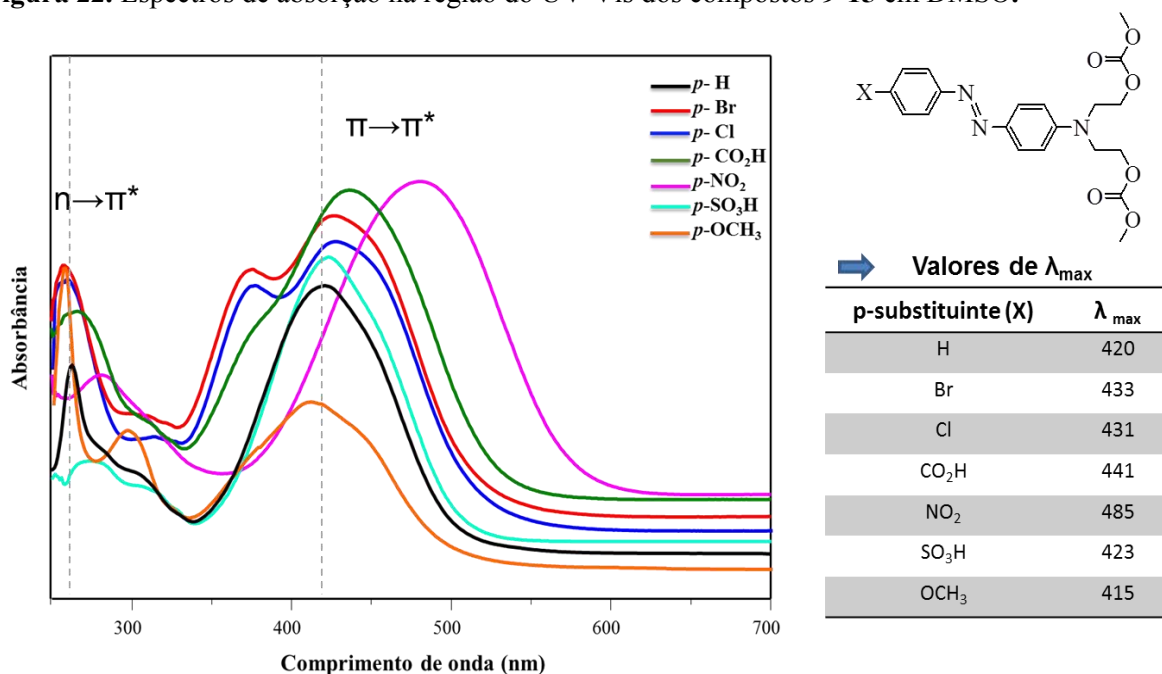
4.3.4 Caracterização dos compostos 9-15 por Espectroscopia no Ultravioleta Visível.

O estudo de UV-Vis dos azo-carbonatos **9-15** foi realizado em solução de DMSO. Os espectros de absorção mostraram uma transição de absorção de comprimento de onda (λ_{max}) na região de 415-485 nm e mais uma banda de absorção inferior na região entre 266-270 nm (Figura 22).

A mesma análise feita para a influência do grupo *p*-substituinte nos valores de comprimento de onda máximo, situado na região visível do espectro para os compostos azo-dióis se aplicam também ao observado para os azo-carbonatos. A adição de grupos doadores

ou aceptadores de elétrons no anel benzênico alteram as posições e as amplitudes das bandas de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ sendo a banda da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ a mais sensível as mudanças do grupo *p*-substituente. Considerando-se que o composto *p*-H (composto **9**) é o composto padrão, pois não possui qualquer efeito, a influência do grupo *p*-substituente foi investigada em relação a tal composto. O maior desvio para o vermelho ($\lambda_{\max} = 485$ nm) é observado no grupo eletroretirador nitro (*p*-NO₂) e o menor desvio (415 nm) para o grupo eletrodoador metóxi (*p*-OCH₃).

Figura 22. Espectros de absorção na região do UV-Vis dos compostos **9-15** em DMSO.

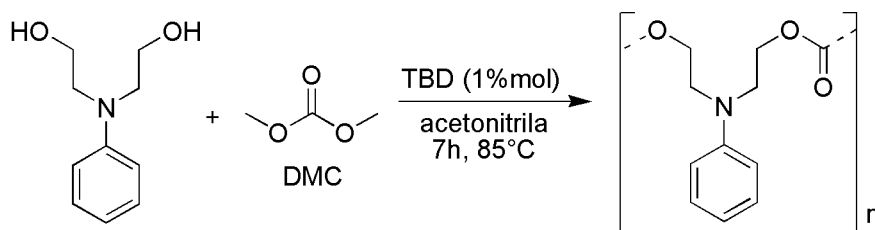


4.4 Síntese e caracterização dos azo polímeros.

Como discutido no item 4.2.1, para reação de formação do *bis*-carbonato (através da reação entre a *N*-fenildietanolamina e o DMC) o catalisador que melhor apresentou eficiência e seletividade foi a TBD. Diante deste resultado, verificamos se a TBD (1% molar) seria eficiente quando utilizada como catalisador para a reação de polimerização por condensação através da reação equimolar entre a *N*-fenildietanolamina e o DMC utilizando como solvente

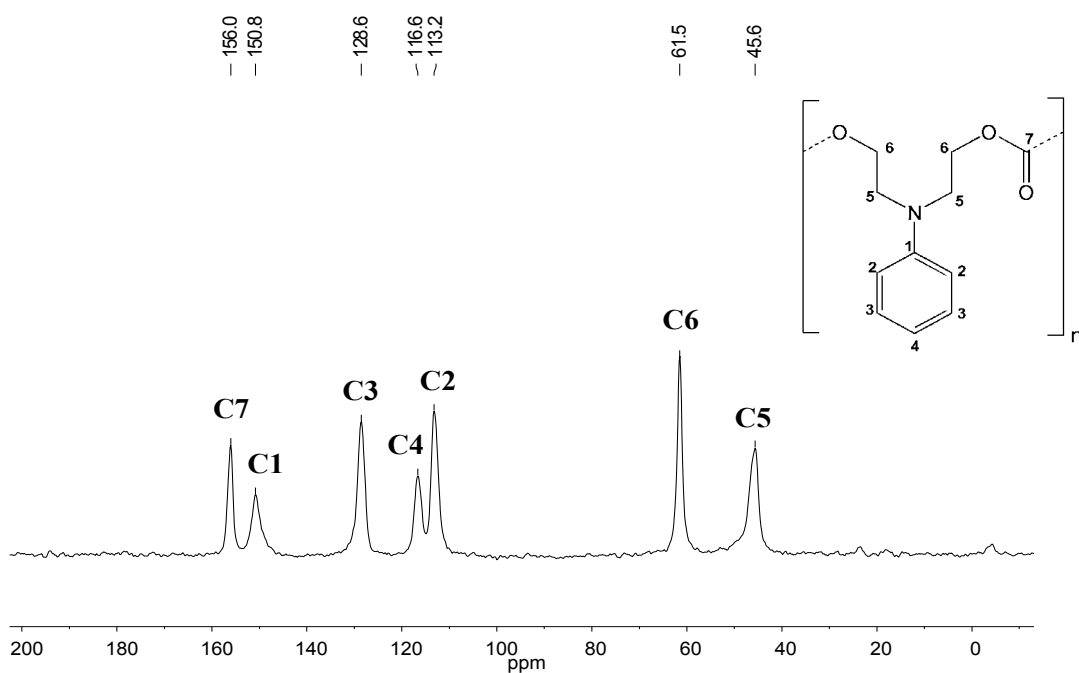
acetonitrila (Esquema 21). O produto da reação foi um sólido branco que não foi solúvel nos solventes orgânicos testados (clorofórmio, diclorometano, DMSO, acetonitrila, éter etílico, éter de petróleo, metanol e etanol).

Esquema 21. Síntese do policarbonato.



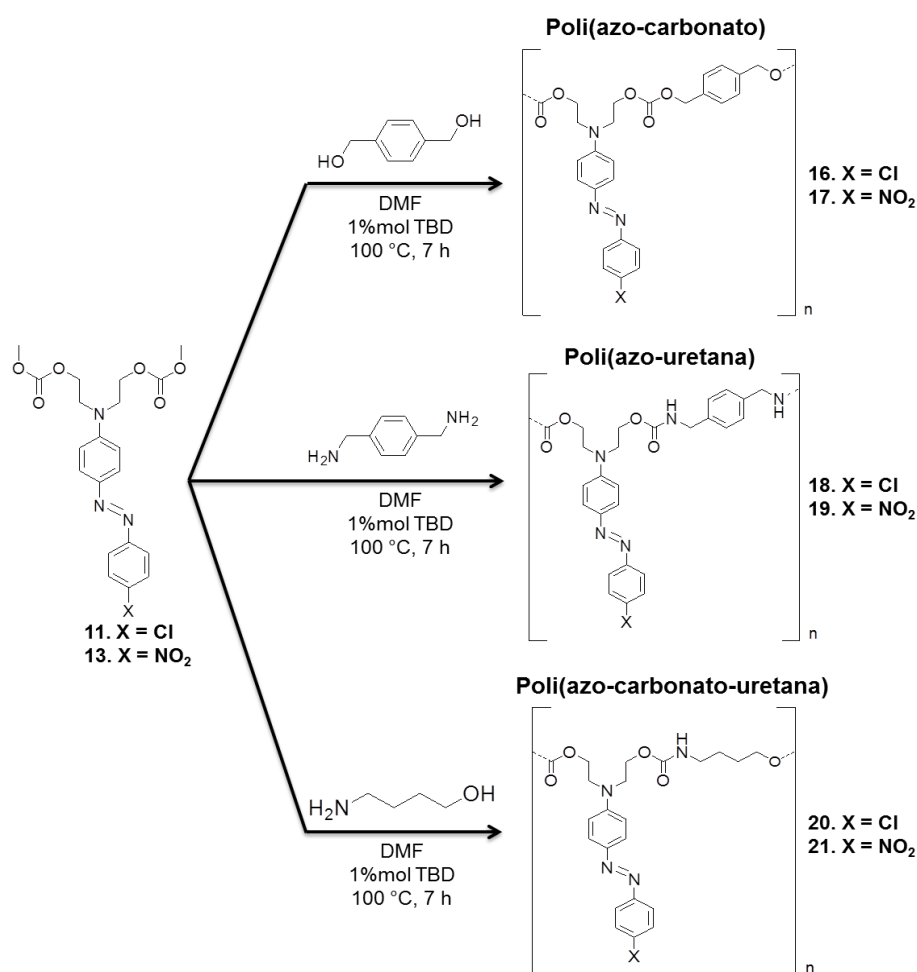
A análise de RMN de ^{13}C no estado sólido (Figura 23) sugere a formação do policarbonato (PC), pois não se observa o sinal em ~ 55 ppm referente ao carbono metílico que seria observado se não tivesse ocorrido a polimerização. Além disso, também observa-se o aparecimento do sinal característico de carbono de carbonato com deslocamento químico de 156 ppm.

Figura 23. Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido do policarbonato (PC).



Para estudar a reatividade dos monômeros azo-carbonatos para a formação do poli(azo-carbonato)s, poli(azo-uretana)s e poli(azo-carbonato-uretana)s realizou-se a reação com um diol, diamina e 4-aminobutanol, respectivamente. A mesma metodologia utilizada para a formação do policarbonato (PC) foi aplicada nos três casos. A Figura 24 representa as respectivas reações. A escolha dos azo-carbonatos 11 e 13 como de partida para a preparação dos polímero foi devido isotópico ao padrão característico de átomos de cloro no espectro de massa, o que facilita a caracterização do polímero e, devido a um desvio para o vermelho mais elevado observado nos espectros UV-Vis, respectivamente. Os tópicos abaixo mostraram a discussão da caracterização de polímeros formados a partir do composto 13 como exemplo.

Figura 24. Reações de policondensação.



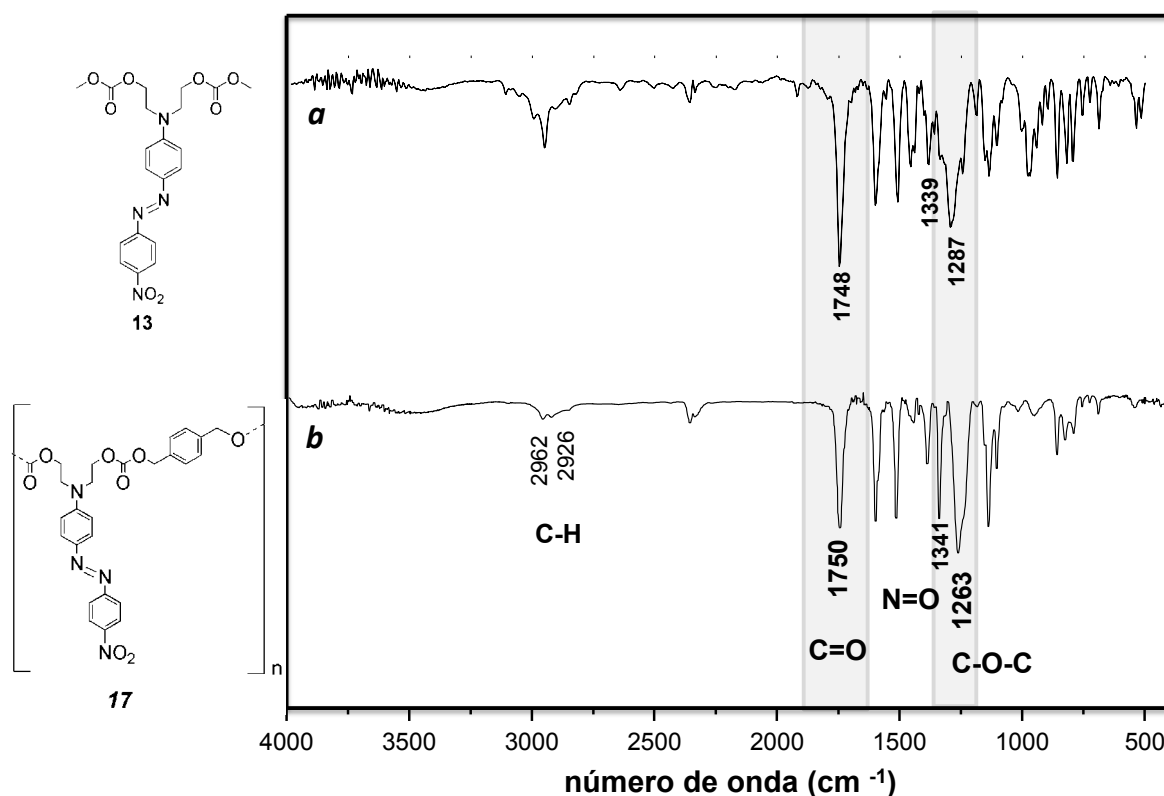
4.4.1 Caracterização dos azo-polímeros por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

A técnica de FTIR foi utilizada para caracterizar as novas ligações carbonato e/ou uretana formadas através das diferentes reações de policondensação (Figura 24).

➤ Poli(azo-carbonato)

A Figura 25 apresenta o espectros de infravermelho do azo-monômero **13** e de seu poli(azo-carbonato), composto **17**. No espectro **b** observaram-se as bandas de absorção em 1750 cm^{-1} referente a deformação axial de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e em 1263 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo éster ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) em policarbonatos.⁷⁵ As bandas características de vibrações de alongamento simétricos e assimétricos do grupo nitro também foram evidentes em aproximadamente 1520 e 1340 cm^{-1} .

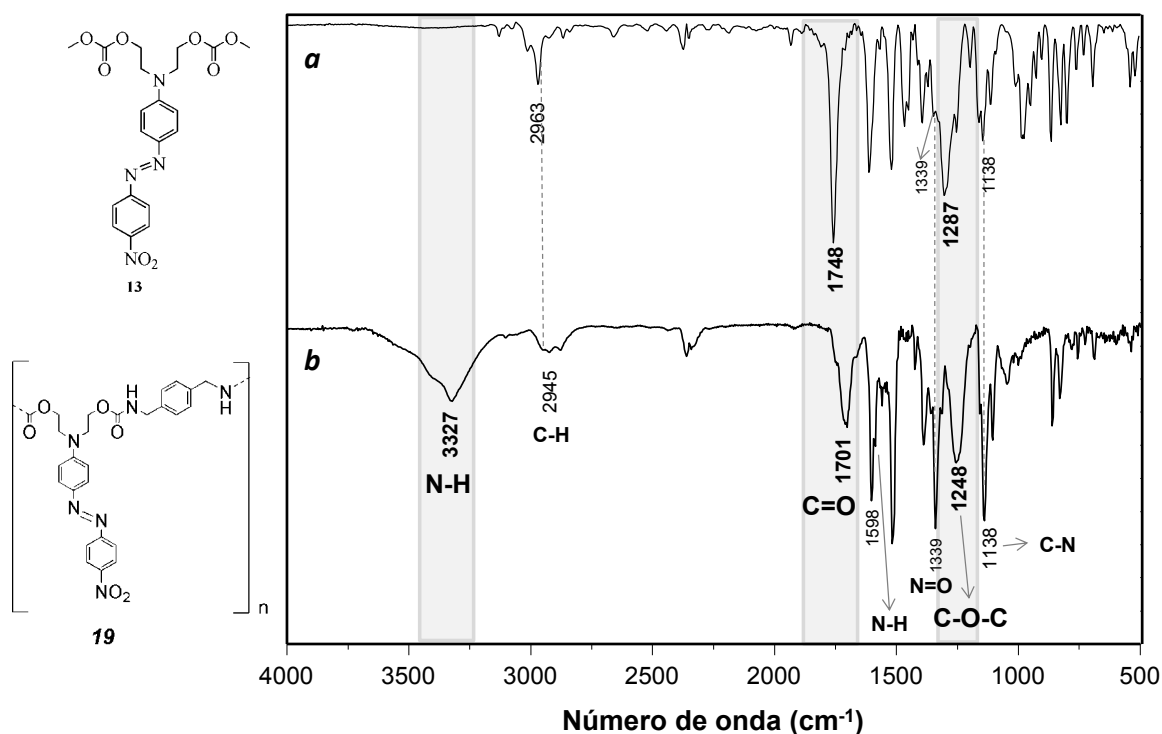
Figura 25. Espectros de absorção na região do infravermelho para a) azo-carbonato **13** e b) poli(azo-carbonato) **17**.



➤ Poli(azo-uretana)

A Figura 26 apresenta o espectros de infravermelho do azo-monômero **13** e de sua poli(azo-uretana), composto **19**. O espectro **b** apresentou o surgimento das bandas em 3327 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} referentes à vibração da ligação de N-H e a banda em 1701 cm^{-1} referente a deformação axial de carbonila (C=O), presente na função amida da ligação uretânica. Essas bandas sugerem a formação do polímero e o habilitam a ser identificado como poliuretana.⁷⁶

Figura 26. Espectros de absorção na região do infravermelho para a) azo-carbonato **13** e b) poli(azo)uretana **19**.



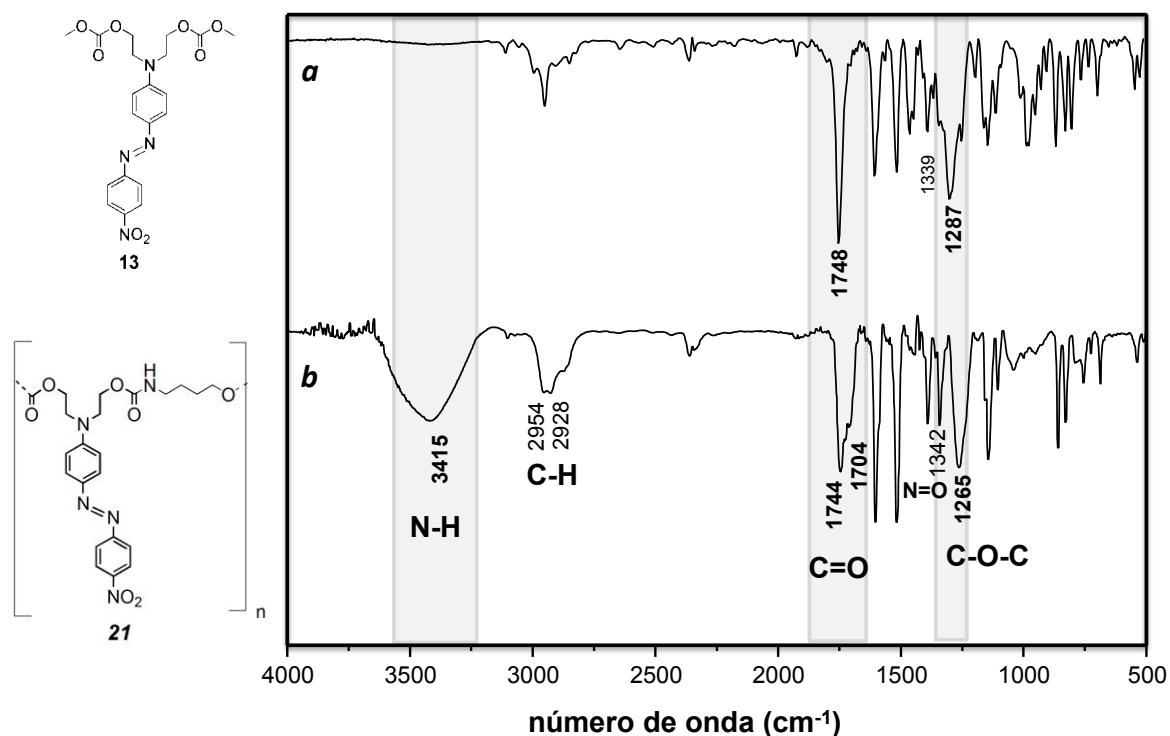
➤ Poli(azo-carbonato-uretana)

A Figura 27 apresenta o espectros de infravermelho do azo-monômero **13** e de seu poli(azo-carbonato-uretana), composto **21**. No espectro **b**, observou-se a banda de N-H em 3415 cm^{-1} a largura do pico nessa região indica a presença de grupos O-H livres remanescentes, ao qual se sobrepôs a banda de N-H da ligação uretana. Também observou

uma banda de intensidade pequena referente à vibração da ligação N-H em 1540 cm^{-1} , caracterizando-se assim as ligações uretânicas no polímero.

As bandas de carbonato (O-C-O) e éster (C-O-C) são observadas na região de 1265 cm^{-1} . A banda de absorção na região de 1744 a 1704 cm^{-1} é atribuída a carbonila (C=O) de grupos carbonato e uretana, respectivamente.⁷⁷ O estiramento assimétrico e simétrico do CH_2 é apresentado em 2954 e 2928 cm^{-1} , respectivamente.

Figura 27. Espectros de absorção na região do infravermelho para a) azo-carbonato **13** e b) Poli(azo-carbonato-uretana) **21**.



4.4.2 Caracterização dos azo polímeros por Espectrometria de Massas (MALDI-TOF).

Para fornecer evidências da estrutura dos polímeros, medidas de espectrometria de massas Maldi-TOF foram realizadas. Esta é uma técnica que pode fornecer informações sobre os grupos terminais, unidades base, massas molares (MM) e distribuições de massas molares

(MMD) dos polímeros.⁷⁸ Os picos nos espectros de MALDI-TOF são originários a partir de íons intactos formados da cadeia do polímero, e, portanto, permite a identificação estrutural de até um único oligômero. Além de proporcionar a inequívoca informação sobre a estrutura química do polímero, MALDI permite a identificação de grupos terminais de cadeias poliméricas, incluindo espécies presentes em quantidades menores em uma amostra de polímero.⁷⁸

A policondensação é uma reação em etapas que envolve dois tipos de monômeros (**a** e **b**) e a cadeia polimérica resultante corresponde a um copolímero.⁷⁹ Neste trabalho os polímeros formados foram resultantes da reação de condensação (transesterificação) dos azo-carbonatos (compostos **11** ou **13**, monômeros **a**) com a *p*-xilenodiamina ou com 1,4-benzenodimetanol ou 4-aminobutanol (monômeros **b**).

Os espectros de MALDI foram registrados utilizando como matrix o Ditranol na faixa de massa de m/z 800-4000. Os espectros foram registrados acima de m/z 800, pois abaixo desse valor ocorre interferência da Matriz MALDI. A região de baixa massa do Espectro MALDI está literalmente recheada com picos devido a matriz e os seus fragmentos. Como consequência, compostos de baixa massa molar não podem ser facilmente analisados por MALDI, uma vez que os picos devido ao analito e da matriz podem se sobrepor.⁷⁸

Os agentes cationizantes NAI e AgTFA foram utilizados no preparo das amostras, pois a condição para a detecção de espécies poliméricas por MALDI-TOF é que elas devem ser carregadas. A adição de um sal de metal na pré-mistura de polímero é um opção conveniente, pois muitas macromoléculas sintéticas podem facilmente associa-se com tais cátions.⁸⁰ O real mecanismo do processo de cationização permanece pouco claro, mas parece provável que, com o resultado de colisão na fase gasosa entre cátions e cadeias de polímero, o cátions ligam-se de alguma forma a um local rico em elétrons no polímero.^{80,81}

➤ Poli(azo-carbonato)

O Esquema 22 representa a reação de policondensação entre o monômero **a** (azo-carbonato **13**) e o monômero **b** (1,4-benzenodimetanol) para a formação do poli(azo-carbonato), chamado de **PC-NO₂**. O produto sólido purificado dessa reação foi analisado por MALDI-TOF (Figura 28).

Esquema 22. Reação de policondensação entre o azo-carbonato **13** e o 1,4-benzenodimetanol.

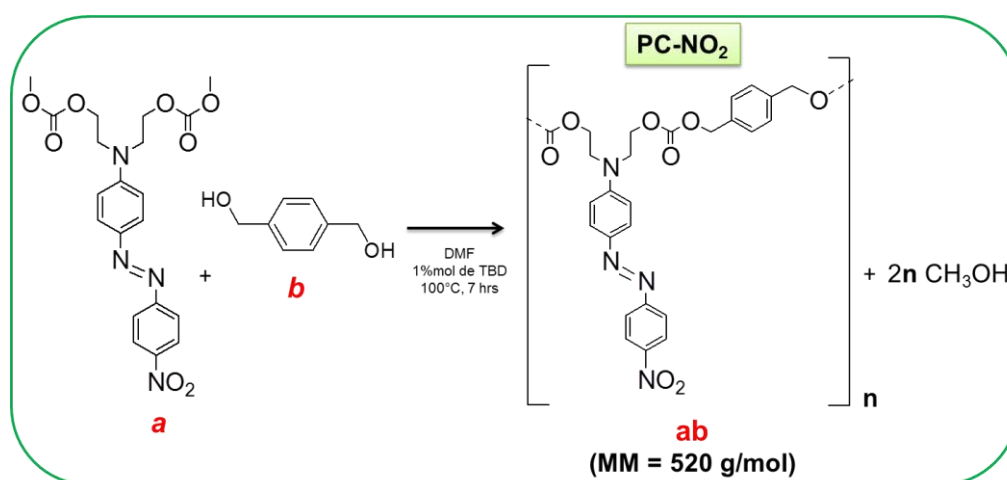
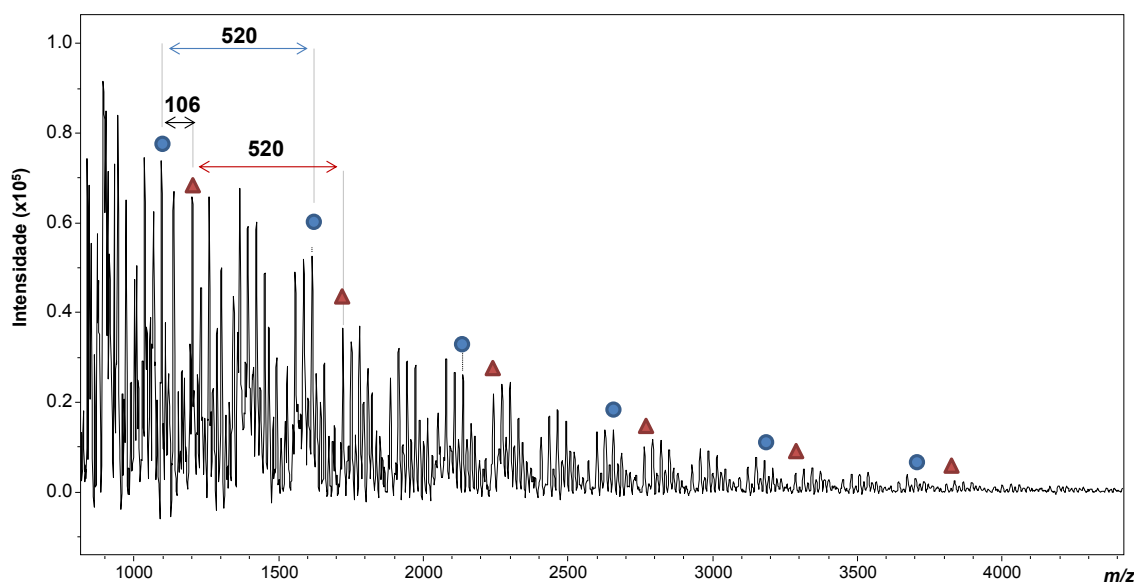


Figura 28. Espectro de MALDI de **PC-NO₂**.



O espectro de MALDI do **PC-NO₂** (Figura 28) apresentou duas séries de oligômeros (● e ▲) com intervalos regulares de m/z 520, correspondente à unidade monomérica (**ab**) representada no esquema 22. A diferença entre as duas séries estão relacionadas com as cadeias terminais desses oligômeros, a Tabela 6 representa as estruturas de cada série e valores de massas de cada oligômero. Observou-se que para as duas séries as unidades repetitivas (n) variaram de 2 a 7.

Tabela 6. Estruturas e a valores de massas encontrados no espectro de MALDI dos produtos formados da reação para o polímero **PC-NO₂**.

Série	Estrutura	[M+Na] ⁺
●		1096 ($n = 2$) 1616 ($n = 3$) 2137 ($n = 4$) 2658 ($n = 5$) 3179 ($n = 6$) 3701 ($n = 7$)
▲		1202 ($n = 2$) 1723 ($n = 3$) 2243 ($n = 4$) 2765 ($n = 5$) 3286 ($n = 6$) 3808 ($n = 7$)

A diferença de massa entre um oligômero ● e um oligômero ▲ (considerando esses oligômeros com o mesmo valor de n) corresponde ao padrão m/z 106 (Figura 28 e Tabela 6). Essa diferença comprova que a segunda série (▲), pois a condensação de uma molécula de monômero **b** (MM =138 g/mol) com a consecutiva saída da molécula de metanol ($m = 32$ g/mol) corresponde a um acréscimo de massa de 106 na Massa molar do oligômero.

➤ Poli(azo-uretana)

O Esquema 23 representa a reação de policondensação entre o monômero **a** (azo-carbonato **13**) e o monômero **b** (neste caso: *p*-xilenodiamina) para a formação da Poli(azo-uretana), chamado de **PU-NO₂**. O produto sólido purificado dessa reação foi analisado por MALDI-TOF (Figura 28).

Esquema 23. Reação de policondensação entre o azo-carbonato **13** e a *p*-xilenodiamina.

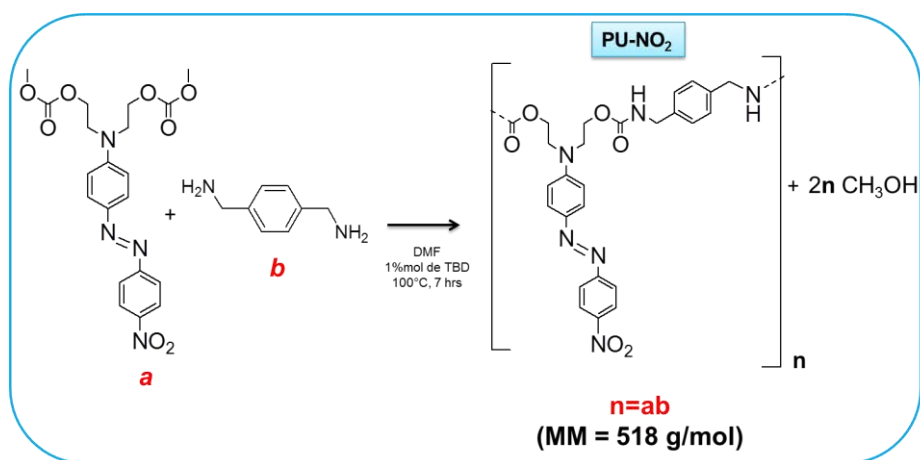
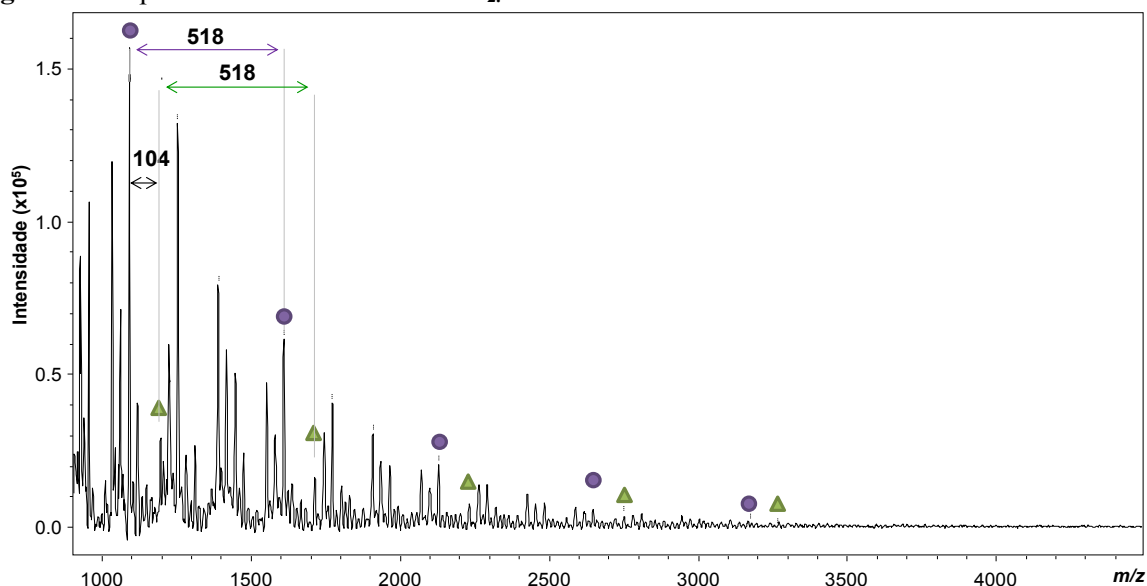


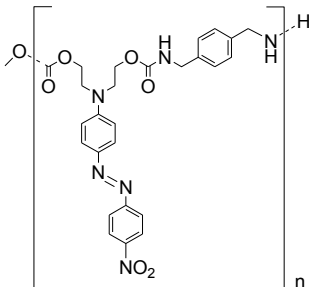
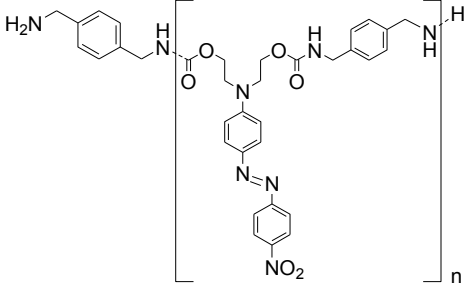
Figura 29. Espectro de MALDI de **PU-NO₂**.



O espectro de MALDI do **PU-NO₂** (Figura 29) apresentou o mesmo padrão de oligômeros (● e ▲) discutidos acima para o policarbonato. Neste caso os intervalos regulares

foram de m/z 518, correspondente à unidade monomérica (ab) representada no Esquema 23. A Tabela 7 representa as estruturas de cada série e valores de massas de cada oligômero. Na série  as unidades repetitivas (n) variaram de 2 -6 e para a série  de 2-5.

Tabela 7. Estruturas e a valores de massas encontrados no espectro de MALDI dos produtos formados da reação para o polímero **PU-NO₂**.

Série	Estrutura	[M+Na] ⁺
		1092 (n = 2) 1610 (n = 3) 2129 (n = 4) 2648 (n = 5) 3168 (n = 6)
		1196 (n = 2) 1714 (n = 3) 2233 (n = 4) 2752 (n = 5)

A diferença de massa entre um oligômero  e um oligômero  (considerando esses oligômeros com o mesmo valor de n) corresponde ao padrão m/z 104 (Figura 29 e Tabela 7), comprovando que a segunda série () , pois a condensação de uma molécula de monômero **b** (MM = 136 g/mol) com a consecutiva saída da molécula de metanol (m = 32 g/mol) corresponde a um acréscimo de massa de 104 na Massa molar do oligômero.

➤ Poli(azo-carbonato-uretana)

O Esquema 24 representa a reação de policondensação entre o monômero **a** (azo-carbonato **13**) e o monômero **b** (neste caso: 4-aminobutanol) para a formação do Poli(azo-

carbonato-uretana), chamado de **PCU-NO₂**. O produto sólido purificado dessa reação foi analisado por MALDI-TOF (Figura 30).

Esquema 24. Reação de policondensação entre o azo-carbonato **13** e o 4-aminobutanol.

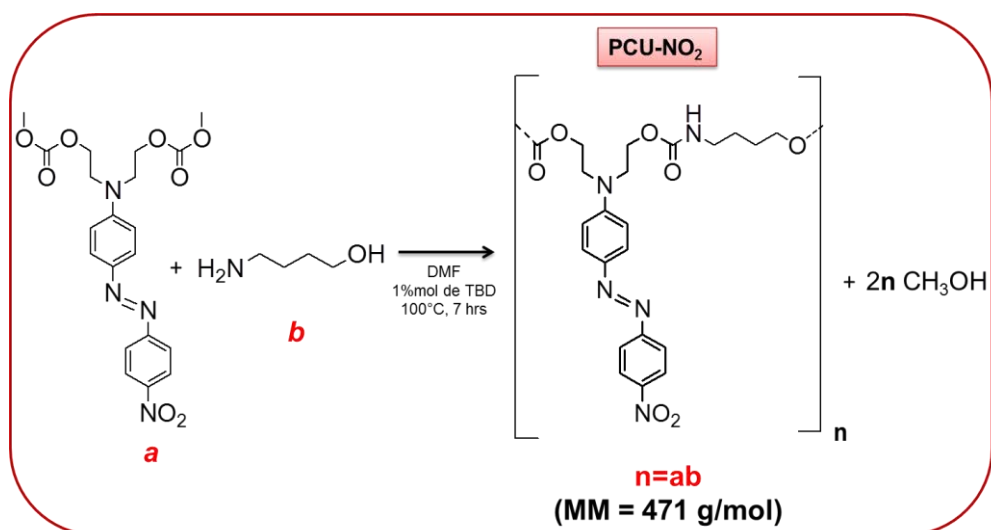
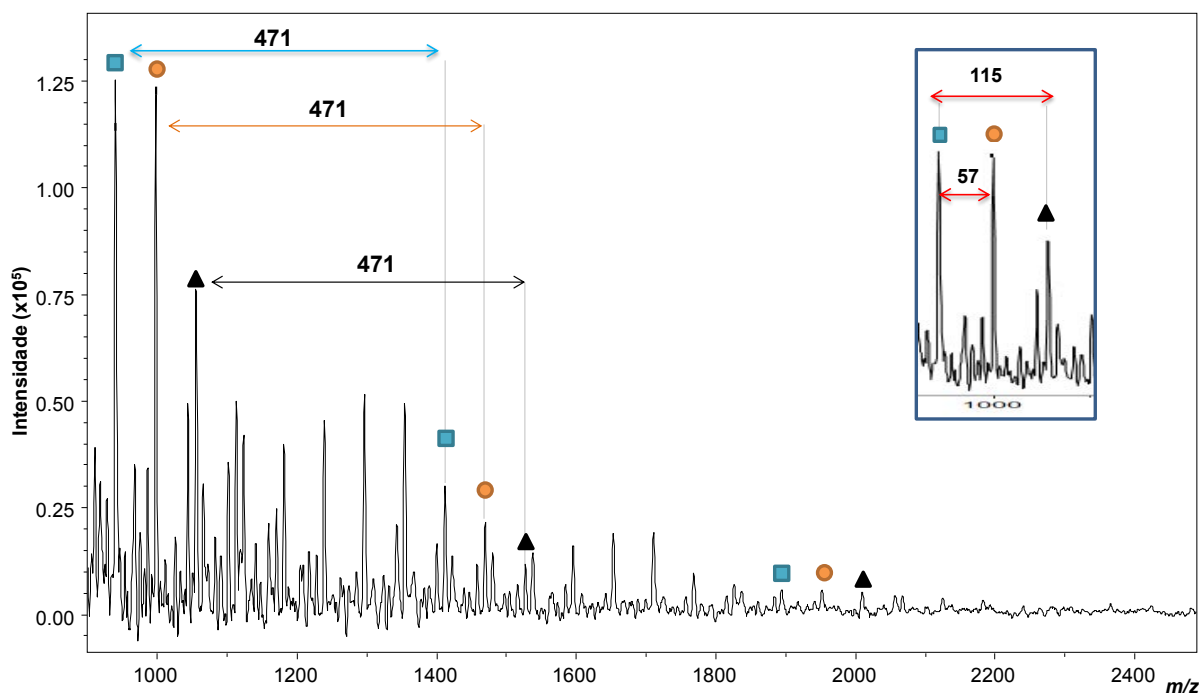


Figura 30. Espectro de MALDI de **PCU-NO₂**.



No espectro de MALDI do **PCU-NO₂** (Figura 30), diferentemente dos espectros anteriores, observou-se três séries de oligômeros (●, ▲ e ■) com intervalos regulares de m/z 471, correspondente à unidade monomérica (ab) representada no Esquema 24. As séries ● e ▲ representam os mesmos padrões discutidos para os espectros anteriores. O terceiro padrão observado no espectro de MALDI desse polímero (■) corresponde ao crescimento da unidade repetitiva n, sempre com o monômero **a** (azo-carbonato) como grupo terminal. A Tabela 8 representa as estruturas de cada série e valores de massas de cada oligômero. As unidades repetitivas (n) variaram de 2-4 para a série ●, de 2 e 3 para a série ▲ e 1-3 para série ■.

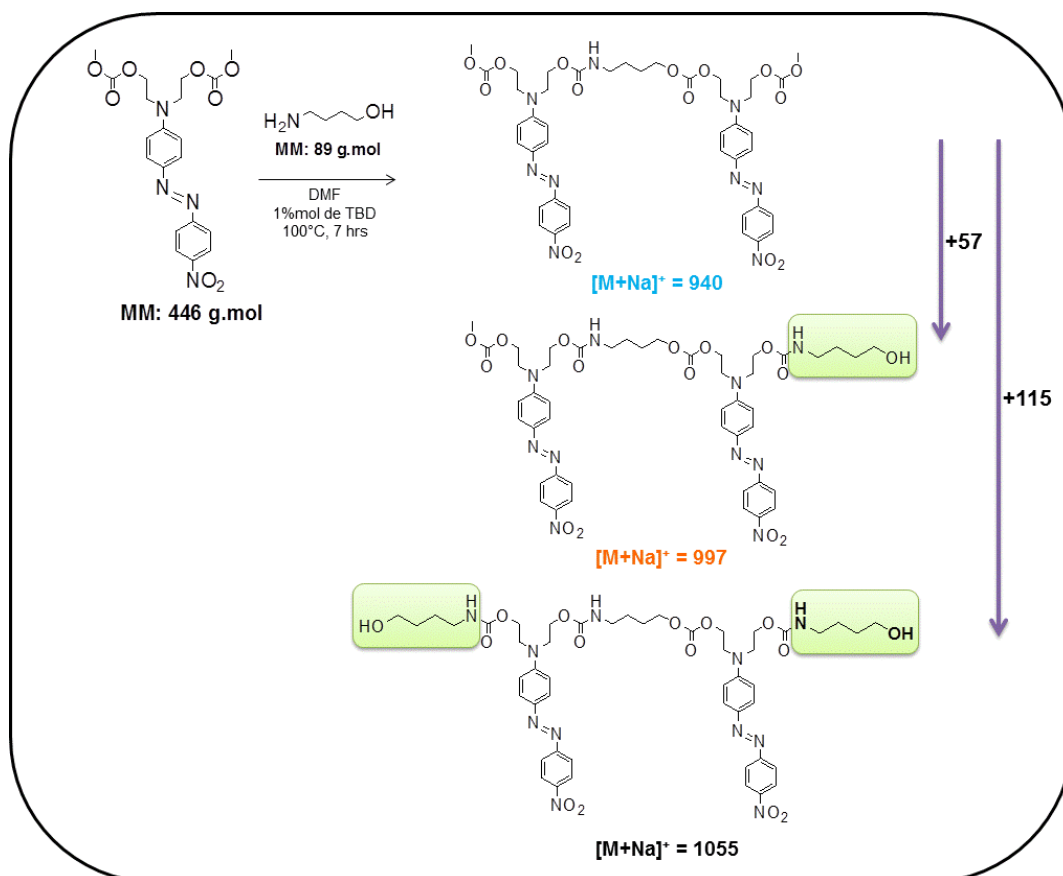
Tabela 8. Estruturas e a valores de massas encontrados no espectro de MALDI dos produtos formados da reação para o polímero **PCU-NO₂**.

Série	Estrutura	[M+Na] ⁺
●		997 (n = 2) 1470 (n = 3) 1941 (n = 4) 2413 (n = 5)
▲		1055 (n = 2) 1527 (n = 3) 1999 (n = 4)
■		940 (n = 1) 1411 (n = 2) 1883 (n = 3) 2355 (n = 4)

O intervalo de m/z 57 entre o pico ■ e ●, é referente a um grupo 4-aminobutanol que difere as duas séries (MM = 89 g/mol do 4-aminobutanol menos 31 do metanol que sai). Da mesma forma o intervalo de m/z 115 entre as séries ■ e ▲ corresponde a dois grupos 4-

aminobutanol. Esses intervalos de m/z 57 e m/z 115 podem ser observados na ampliação do espectro de MALDI e as estruturas estão apresentadas na Figura 31.

Figura 31. Estruturas referentes aos três picos na região de m/z de 1000.



Essa reação também foi realizada com as mesmas condições, mas utilizando um tempo maior (24 horas). O espectro de MALDI desse produto sólido purificado encontra-se no Anexo pode-se observar a formação de oligômeros com as unidades repetitivas (n) que variaram de 2-5 para a série ●, de 2-5 para a série ▲ e 1-5 para série ■.

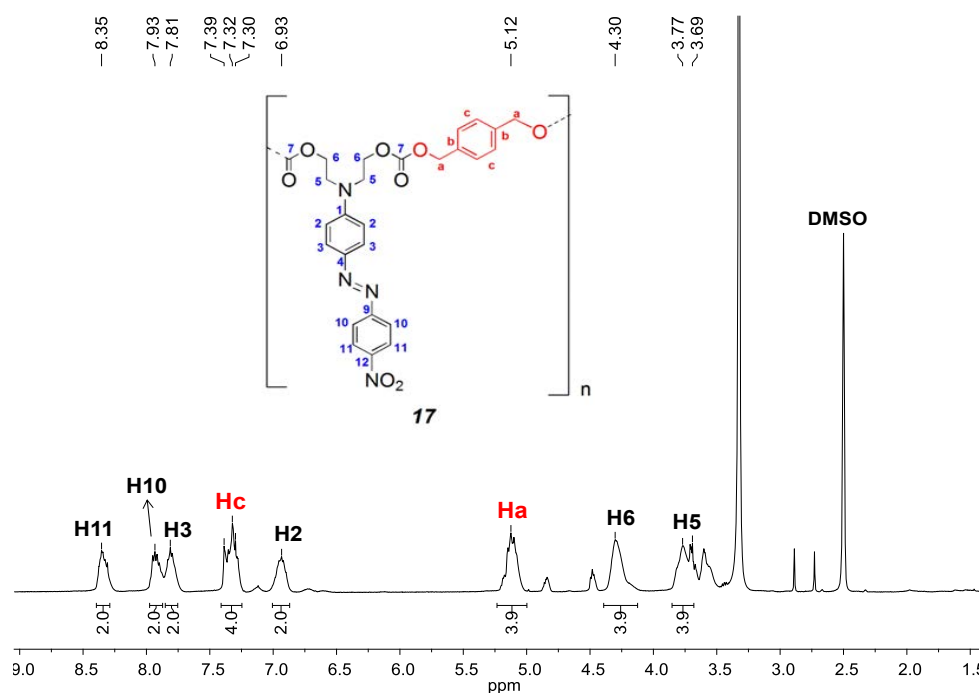
Todas as reações também foram feitas utilizando o azo-carbonato de partida **11** (X = Cl) e com as com as mesmas condições (DMF, 1% molar de TBD e 7 horas). Os padrões observados para as diferentes séries nos espectros (anexo) foram os mesmo que para os polímeros com (X = NO₂) diferenciando apenas as unidades repetitivas (n).

4.4.3 Caracterização dos azo polímeros por Ressonância Magnética Nuclear.

➤ Poli(azo-carbonato)

A Figura 32 apresenta o espectro de RMN de ^1H do poli(azo-carbonato), composto **17**, a entrada do diol para formar o novo carbonato é evidenciada pela não observação do sinal da metila do azo-carbonato **13** de partida (singlete de grande intensidade em 3.79 ppm), pelo aparecimento de um quinto sinal na região aromática (7.30 -7.39 ppm) e por um sinal na região alifática (5.12 ppm).

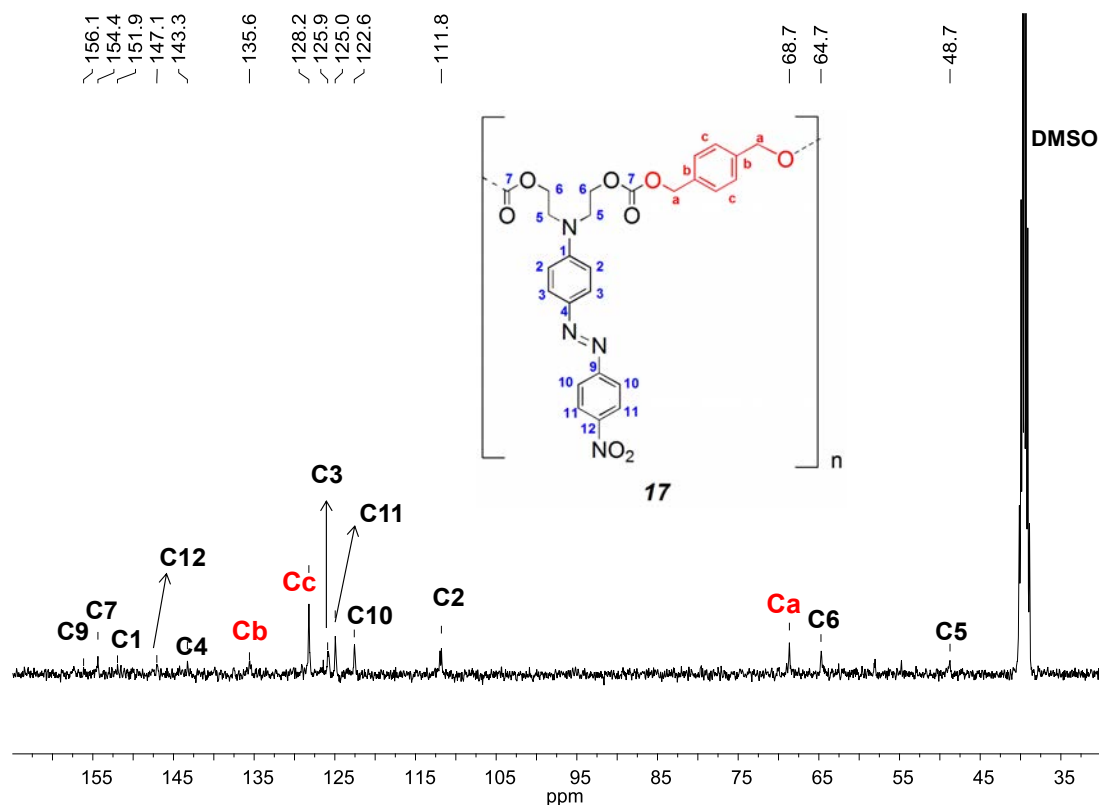
Figura 32. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do **PC-NO₂**.



A comprovação da entrada do diol no espectro de RMN de ^{13}C se dá pelo aparecimento dos sinais em 68.7, 128.2 e 135.6 ppm referentes aos carbonos *a*, *c* e *b*, respectivamente (Figura 33). O carbono do carbonato (C7) muda seu deslocamento químico de 155.8 ppm no carbonato de partida para 154.4 ppm, devido a mudança do ambiente químico desse carbono.

Os espectros bidimensionais (RMN de ^1H - ^{13}C HSQC e HMBC) apresentam os devidos acoplamentos dos núcleos do produto formado e comprovam a atribuição feita dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C . Esses espectros podem ser vistos na seção de anexos.

Figura 33. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do PC- NO_2 .

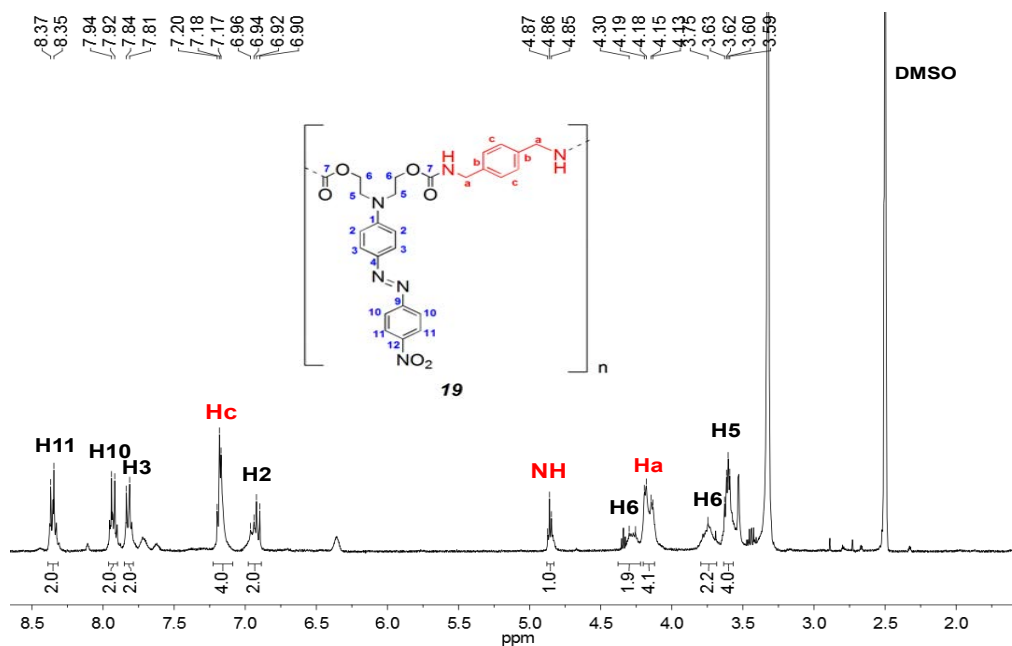


➤ Poli(azo-uretana)

O espectro de RMN de ^1H (Figura 34) comprova a formação do polímero pelo aparecimento de um quinto sinal na região aromática (7.17-7.20 ppm) e do sinal referente ao grupo metileno da diamina na parte alifática (4.15-4.18 ppm). Também observou-se o sinal referente ao de NH em 4.86 ppm.

Para o composto PU- NO_2 não foi possível obter o espectro de RMN de ^{13}C devido à baixa solubilidade no solvente utilizado.

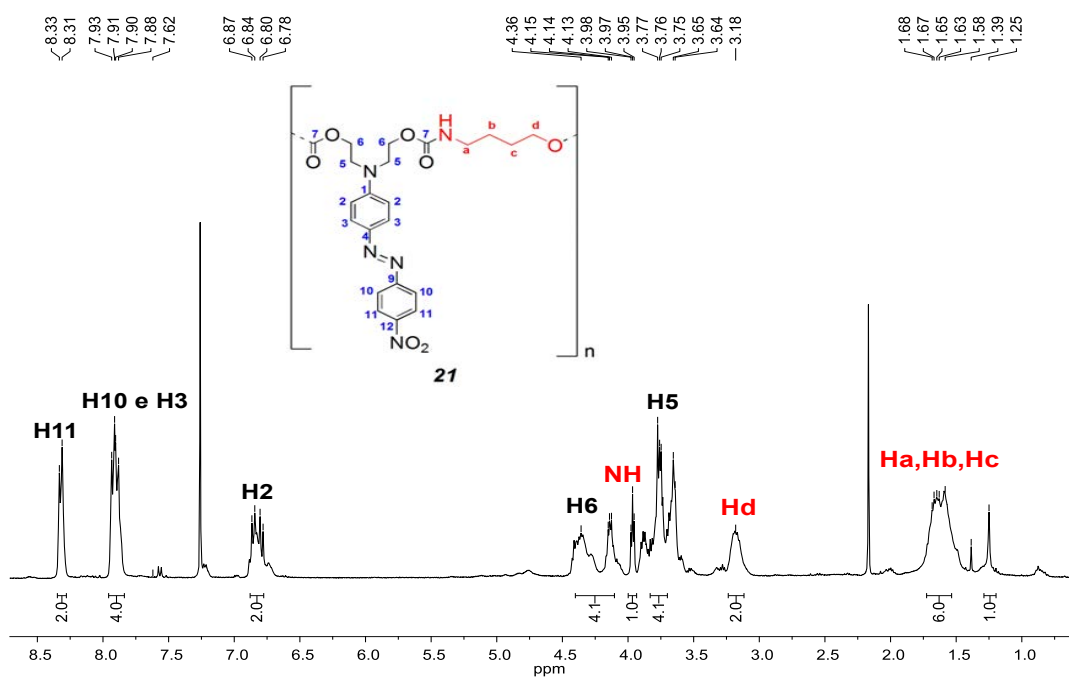
Figura 34. RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6) de PU-NO_2 .



➤ Poli(azo-carbonato-uretana)

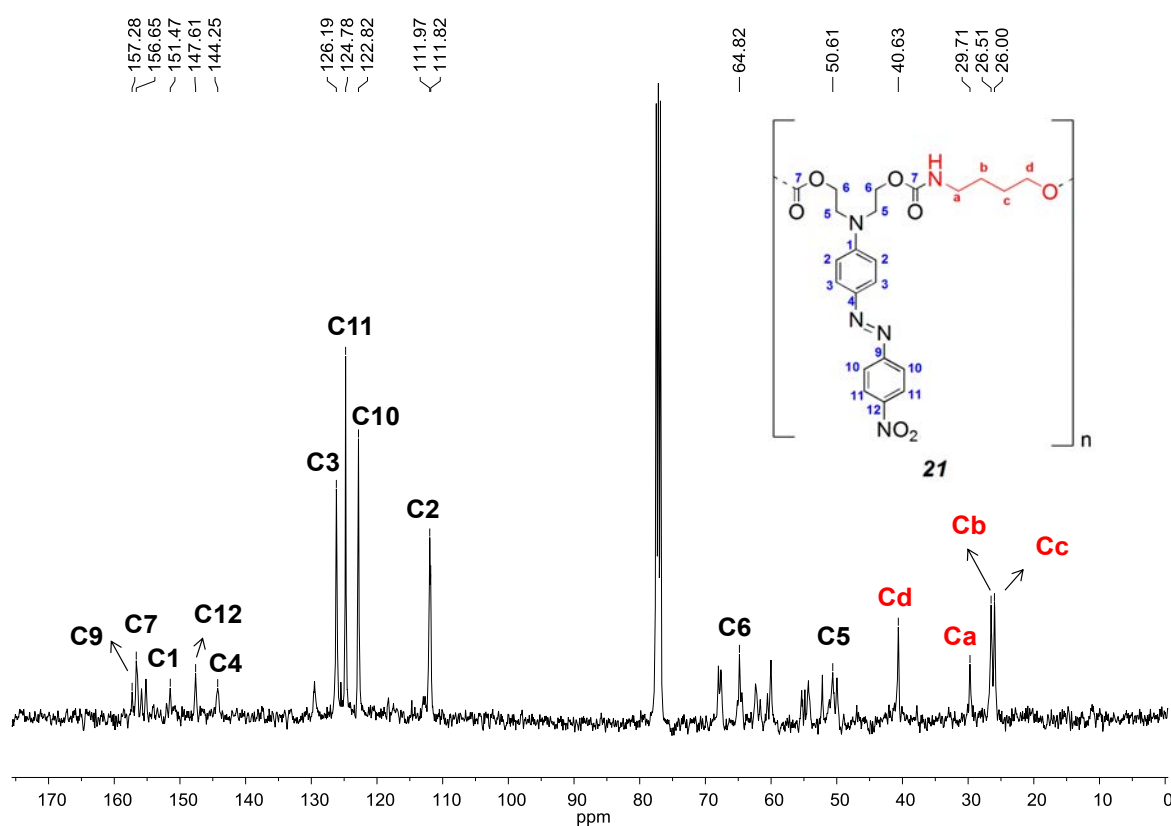
O espectro de RMN de ^1H (Figura 35) comprova a formação do polímero pelo aparecimento dos sinais referentes aos grupos metileno do 4-aminobutanol na parte alifática (sinais *a, b, c e d*). Também pode-se observar o sinal referente ao de N-H em 3.96 ppm.

Figura 35. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de PCU-NO_2 .



A comprovação da entrada do 4-aminobutanol no espectro de RMN de ^{13}C se dá pelo aparecimento dos quatros sinais na região de 26-40.6 ppm que não existiam no carbonato de partida (Figura 36). O carbono do carbonato (C7) muda seu deslocamento químico de 155.8 ppm no carbonato de partida para 156.65 ppm, devido a mudança do ambiente químico desse carbono.

Figura 36. RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de PCU-NO_2 .



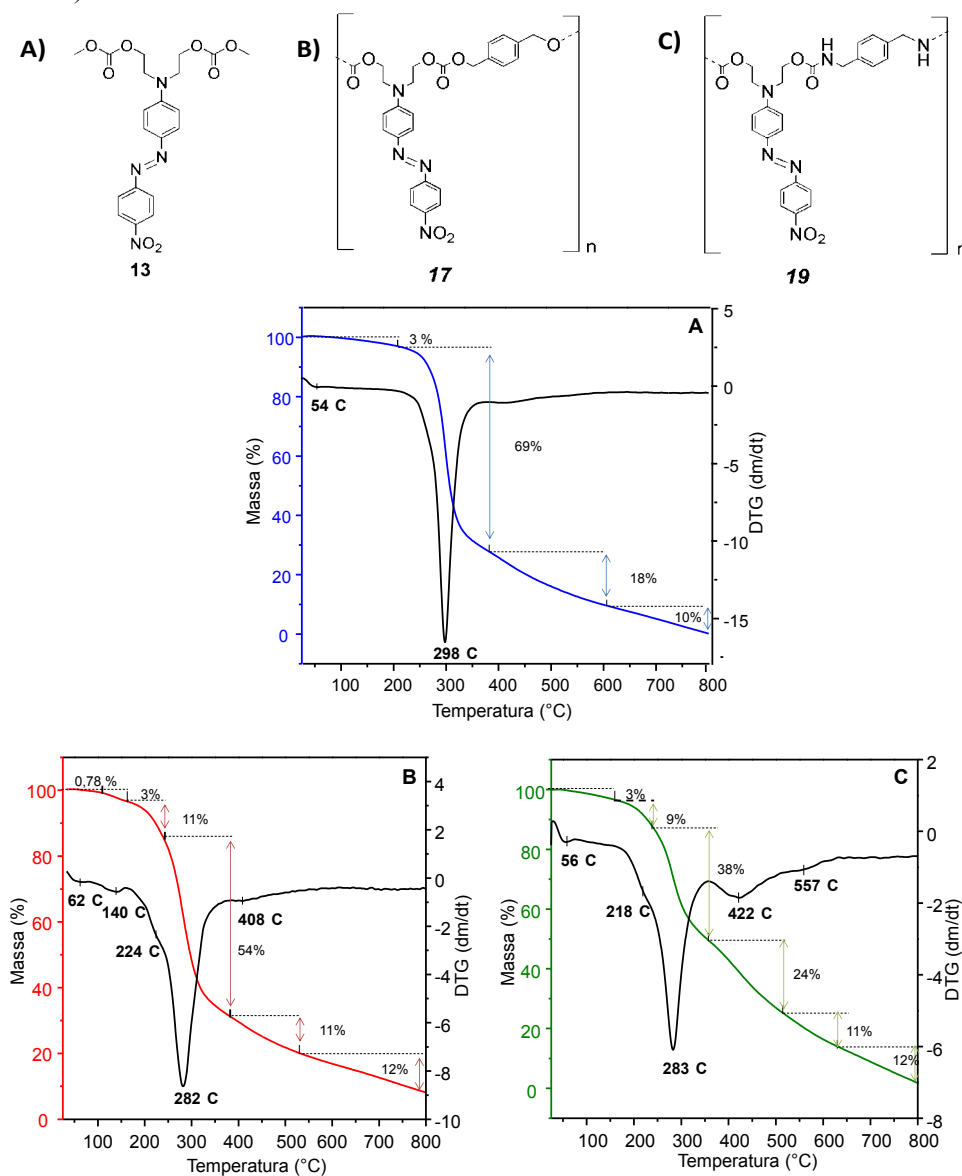
Os espectros bidimensionais (RMN de ^1H - ^{13}C HSQC e HMBC) apresentam os devidos acoplamentos do produto formado e comprovam a atribuição feita dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C . Esses espectros podem ser vistos na seção de espectros no anexo.

4.5 Estudos das propriedades térmicas

Termogravimétrica (TG)

As investigações termogravimétricas foram realizadas a fim de estudar os padrões de decomposição e de estabilidade térmica do azo-monômero e dos azo polímeros sintetizados. A Figura 37 apresenta as curvas de TG e DTG do azo-monômero **13**, poli(azo)carbonato e poli(azo)uretana. O estudo termogravimétrico (TG-DTG) foi realizado na temperatura 25-800 °C em atmosfera de nitrogênio.

Figura 37. Curvas de TG e DTG para as amostras: A) azo-monômero B) poli(azo-carbonato) e C) poli(azo-uretana).



- A primeira etapa até 150°C apresentou uma pequena perda de massa de 3%%, em todos os compostos, corresponde à perda de composto volátil orgânico ou umidade.
- A decomposição entre 150°C e 400°C pode ser atribuída à degradação térmica da cadeia principal dos monômeros. A decomposição térmica do azo-monômero **13** (Figura 37A) foi observada na faixa de 230-350°C, enquanto que para o poli(azo-carbonato) (Figura 37B) ocorreu em 171-339°C e para o poli(azo-uretana) (Figura 37C) em 182-337°C. Com a perda de massa que corresponde a 69%, 65% e 47%, respectivamente.

A DTG, derivada da curva de TG, mostra que os azo polímeros apresentam uma estabilidade térmica menor em relação ao azo-monômero de partida. Os valores de temperatura de decomposição encontram-se na Tabela 9. Observa-se que a temperatura de decomposição do poli(azo-carbonato) e poli(azo-uretana) é praticamente a mesma.

Tabela 9. Temperatura de decomposição (T_d).

Composto	T_d (°C)
azo-monômero	298
poli(azo-carbonato)	282
poli(azo)uretana	283

- A partir de 400°C ocorreu uma perda gradativa de massa, com massa residual em 800°C, de 0% para o azo-monômero, 9% para o poli(azo-carbonato) e 2% para a poli(azo-uretana).

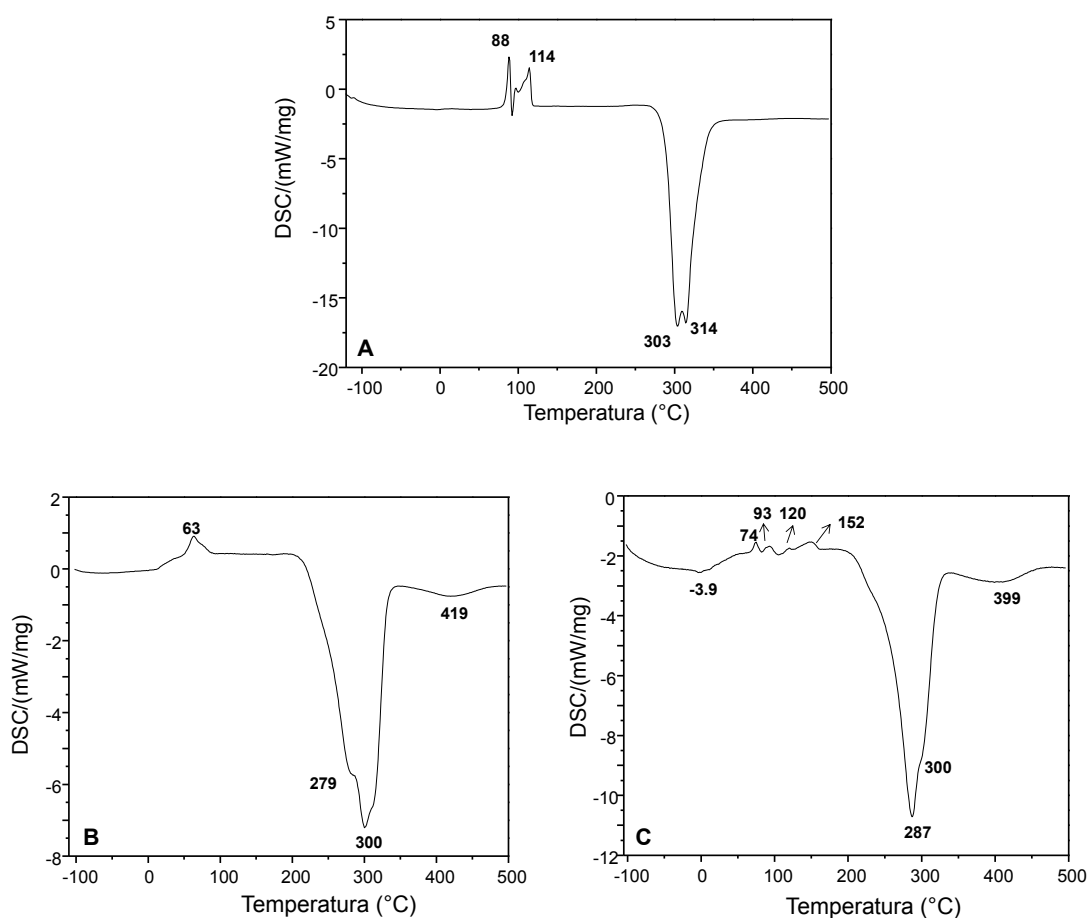
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 38 apresenta a medida de DSC do azo-monômero, poli(azo-carbonato) e poli(azo-uretana).

Para o azo-monômero (Figura 38A) observa-se uma dupla endotérmica de fusão (88 e 114°C) que sugere a presença de duas zonas cristalinas distintas, o que pode ser atribuído aos diferentes graus de ordenação ou tamanho do cristalito.⁸²

Os valores observados de temperatura de fusão cristalina (T_m) para o poli(azo-carbonato) e poli(azo-uretana) foram menores que do azo-monômero puro, 63 e 74°C, respectivamente.

Figura 38. Curva de DSC das amostras: A) azo-monômero B) poli(azo-carbonato) e C) poli(azo-uretana).



A poli(azo-uretana) (Figura 38C) apresentou a temperatura de transição vítrea (T_g) em $-3.9\text{ }^{\circ}\text{C}$. A temperatura de transição vítrea é a temperatura abaixo da qual um polímero amorfo se torna duro e frágil (estado vítreo), e acima da qual o mesmo polímero é macio (estado “borrachoso”). Em termos experimentais, esta é a temperatura de aquecimento do material a partir da qual este se torna um líquido viscoso e escoa, ou seja, as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade.⁸³

A dupla exotérmica na região de temperatura entre $279\text{--}314^{\circ}\text{C}$ está relacionada com o processo de degradação, conforme observado nas curvas de TG em que os compostos se degradam nessa faixa de temperatura.

5. CONCLUSÃO

Compostos azo-dióis foram sintetizados em bons rendimentos ou satisfatórios. As sínteses foram confirmadas por RMN, MS, FT-IR e UV-Vis. Os espectros de UV-Vis teóricos e experimentais têm mostrado boa concordância, com exceção de dois compostos ($X = \text{Cl}$ e Br), provavelmente devido às fortes interações entre soluto e solvente. Os azo-dióis foram testados para a formação do monômero azo-carbonato, mas a reação não foi efetiva. Assim foi proposta uma segunda via para formação dos monômeros azo-carbonatos através da reação de transesterificação do DMC com a *N*-fenildietanolamina, obtendo-se o *bis*-carbonato da *N*-fenildietanolamina e subsequente reação de acoplamento azo com os diferentes sais de diazônio.

A reação de transesterificação de *N*-fenildietanolamina com DMC pode ser realizada utilizando DBU ou TBD como catalisadores para obtenção do *bis*-carbonato que pode ser

utilizado como intermediário na síntese dos monômeros de azo-carbonatos. A TBD apresentou-se como um melhor catalisador que DBU para a transesterificação do DMC, tendo-se a conversão para o *bis*-carbonato em menores tempos e proporções de catalisadores em relação a DBU.

Os monômeros azo-carbonatos sintetizados apresentaram rendimentos de bons a moderados. Eles foram caracterizados por diversas técnicas analíticas que comprovam sua formação e pureza. O estudo UV-Vis destes compostos demonstraram que a inserção dos grupos carbonatos não afetaram o efeito do substituinte no λ_{max} para os diferentes compostos.

O estudo da reatividade dos monômeros azo-carbonatos para a formação do poli(azo-carbonato), poli(azo-uretana) e poli(azo-carbonato-uretana) foi realizado através da sua reação com um diol, diamina e 4-aminobutanol, respectivamente. As análises de FT-IR e RMN comprovaram a formação dos copolímeros e por MALDI-TOF pode-se determinar o tamanho das cadeias dos azo-polímeros e suas diferentes estruturas e grupos terminais.

6. REFERÊNCIAS

1. Solomons, T. W. G., Fruhle, C. B. **Química Orgânica**. 8ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos. Editora S. A., Rio de Janeiro, 2006.
2. Zollinger, H. **Dyes and Pigments**. New York: VCH publishers; 1987, 92.
3. Peter, A.T.; Freeman, H.S. **Colour Chemistry**. The Design Dyes and Pigments, Elsevier Appl. Sci. Publ, 1991.
4. Gregory, P. **High-Technology applications of organic colorants**. New York and London: Plenum Press, 1991, pp 1-3.
5. Kuo, C. T. et al. *J. Appl. Phys.*, 2005, 44, 3111-3114.
6. Lubs, H. A. **The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments**. Litton Educational Publishing inc, 1977.
7. Shahinpoor, M.; Schneider, H.-J. *Intelligent Materials*. Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2008.
8. Brown, E.V.; Granneman, G. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 621-627.
9. Rau, H. **Photochemistry and Photophysics**, Flórida, CRC Press, Inc., 1990.
10. Merino, E.; Ribagorda, M. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2012, 8, 1071–1090.
11. Hugel, T. et al. *Science*, 2002, 296, 1103.
12. Fujino, T.; Arzhantsev, S. Y.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, 8123–8129.
13. Bandara, H. M. D. et al. *J. Org. Chem.* 2010, 75, 4817-4827.
14. Hartley, G. S. *Nature*, 1937, 140, 281.
15. Griffiths, J. II. *Chem. Soc. Rev.*, 1972, 1,481–493.
16. Shaikh, A G.; Sivaram, S. *Chem. Ver.*, 1996, 96, 951–976.
17. Pokharkar, V.; Sivaram, S. *Polymer*, 1995, 36, 4851-4854.
18. Adams, J. B. *PCT Int. Appl. WO*, 1992, 04, 318.
19. Ghiron, C.; Rossi, T.; Thomas, R. J. *Tetrahedron Lett.*, 1997, 38, 3569-3572.
20. Anastas, P. T.; Warner, J. C. **Green Chemistry: Theory and Practice**. Oxford Science Publications, Oxford, 1998.
21. Tundo, P. et al. *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 7, 1207-1228.

22. Tundo, P.; Selva, M. *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 706-716.
23. Rekha, V. V. et al. *Org. Process Res. Dev.*, 2009, 13, 769-773.
24. Tilstam, U. *Org. Process Res. Dev.*, 2012, 16, 1150-1153.
25. Quaranta, E.; Carafa, M.; Trani, F. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2009, 91, 380-388.
26. Ishikawa, T. **Superbases for organic synthesis: guanidines, amidines and phosphazenes and related organocatalysts**. John Wiley & Sons, Chichester, 2009.
27. Kieseewetter, M. K. et al. *J. Org. Chem.*, 2009, 74, 9490-9496.
28. Bruice, P. Y. **Química Orgânica**. 4ª edição, Pearson Prentice Hall, São Paulo. 2006.
29. Sairre, M. I. et al. *Tetrahedron Lett.*, 2005, 46, 2705-2708.
30. Suarez, P. A. Z. et al. *Quím. Nova*, 2007, 30, 667.
31. Otera, J. *Chem. Rev.*, 1993, 93, 1449-1470.
32. Meneghetti, S. M. P. et al. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006, 83, 819.
33. Canacki, M.; Gerpen, J. V. *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.*, 1999, 42, 1203.
34. Seebach, D. et al. *Helv. Chim. Acta*, 1991, 74, 1102-1118.
35. Tawfik, D. S. et al. *Synthesis*, 1993, 968-972.
36. Bernini, R. et al. *Tetrahedron Lett.*, 2007, 48, 7000-7003.
37. Carafa, M. et al. *Tetrahedron Lett.*, 2008, 49, 3691-3696.
38. Munshi, M. K. et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2014, 391, 144-149.
39. Kumar, S.; Jain S. L. *Monatsh Chem.*, 2014, 145, 791-795.
40. Mutlu, H. et al. *Green Chem.*, 2012, 14, 1728-1735.
41. Islam R., et al. *Energy Fuels* 2013, 27, 1564-1569.
42. Kang, X. et al. *Colloid. Polym. Sci.*, 2013, 291, 2245-2251.
43. Karim, M. R. et al. *J. Polym. Res.*, 2014, 21, 487.
44. Xie, S.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem. Mater.*, 1993, 5, 403-411.
45. Lim, S. L. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, 1, 60-71.

46. Lee, M. J.; Jung, D. H.; Han, Y. K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2006, 444, 41-50.
47. Yesodha, S. K.; Pillai, C. K. S.; Tsutsumi, N. *Prog. Polym. Sci.*, 2004, 29, 45-74.
48. Viswanathan, N. K. et al. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 1941-1955.
49. Hagen, R.; Bieringer, T. *Adv. Mater.* 2001, 13, 1805-1810.
50. Brunelle, D.J. Ed.; *John Wiley & Sons, Inc.* 2004, 7, 397-426.
51. Clagett, D.; Shafer, S. *Pregman Press*, 1989, 5, 345-356.
52. Pokharkar, J. ; Sivaram, S. *Polymer.*, 1995, 36, 4851-4854.
53. Rathore, B.S.; Gaur M.S; Singh K.S.B.S. *Vacuum.*, 2011, 86, 306 - 310.
54. Howard, G.T. *Intern. Biodet. & Biodeg.*, 2002, 49, 245.
55. Kumar, C.R.; Karger-Kocsis, J. *Eur. Polym.*, 2002, 38, 2231.
56. Ghose, S.; Isayev, A. I.; *J. Cell. Plast.*, 2004, 40,167.
57. Vilar, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Vilar Consultoria: Rio de Janeiro, 1999.
58. Kausar, A.; Hussain, S. T. *High Perform. Polym.*, 2012, 25(3), 337-347.
59. Oertel, G. **Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing application, properties**. Hanser: New York, 1994.
60. Lee, D.K.; Tsai, H. B. *J Appl Polym Sci.*, 2000; 75(1), 167-174.
61. Wicks ZW, Jones, F.; Pappas S. **Organic coating science and technology**. New York, NY: Wiley,1992.
62. Randall, D.; Lee, S. **The Polyurethanes Book**. Wiley: New York, 2000.
63. Pan, W. C.; Lin, C. H.; Dai, S. A. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2014, 52, 2781-2790.
64. Klant, A.; Schuurmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, 1993, 2, 5, 799-805.
65. Jacquemin, D. et al. *Int. J. Quantum Chem.*, 2011, 111, 4224-4240.
66. Schenzel, A. et al. *Green Chem.*, 2014, 16, 3266-3271. (turne over)
67. Baidya, M.; Mayr, H. *Chem. Commun.*, 2008, 1792–1794
68. González, E. R. P.; Silva, M. O.; Costa, V. C.; Rodrigues-Filho, U. P.; Franco, D. W. *Tetrahedron Lett* 2002, 43, 4091-4093.

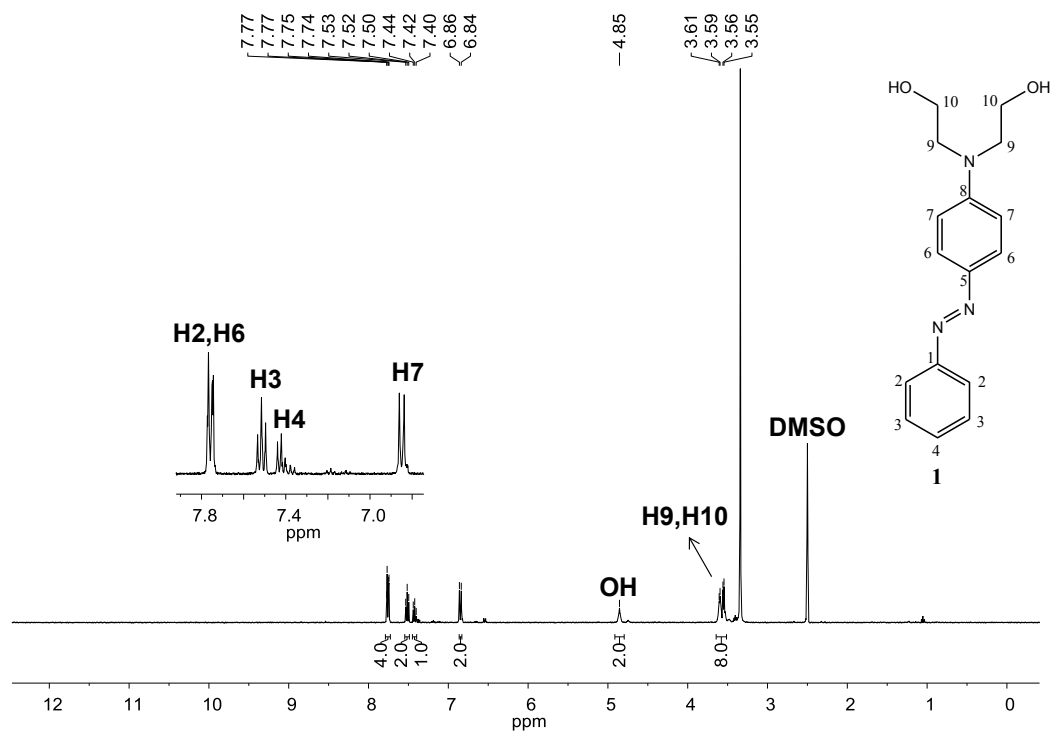
69. González, E. R. P.; Santos, R. H. A.; Maria T. P. Gambardella, M. T. P.; Macedo, L. G. M.; Rodrigues-Filho, U. P.; Launay, J-C.; Franco, D. W *J. Org. Chem.* 2004, 69, 8005-8011.
70. Carafa, M.; Mesto, E.; Quaranta, E. *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 2458.
71. Quaranta, E. et al. *ACS Catal.*, 2014, 4, 195.
72. Aricò, F.; Evaristo S.; Tundo P. *Green Chem.*, 2015, 17, 1176-1185.
73. Fu, X.; Tan, C-H. *Chem. Commun.*, 2011, 47, 8210-8222.
74. Sykes, P. A. **A Guide Book to Mechanism um Organic Chemistry.** 6th editions. Longman, 1985.
75. Shekhawat et al. *Opt. Eng.*, 2011, 50, 4, 044601.
76. Corish. P. J. *Anal. Chem.*, 1959, 31, 1298-1306.
77. Szelest-Lewandowska et al. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2007, 509-520.
78. Montaudo G.; Samperi, F.; Montaudo, M. S. *Prog. Polym. Sci.*, 2006, 31,277-357.
79. Mano, E. B.; Mendes, L.C. *Introdução a polímeros - 2. ed. rev. e ampl. - São Paulo: Edgard Blucher*, 2004.
80. Barry Thomson, B. et al. *Eur. Polym. J.*, 1996, 32(2), 239-256.
81. C. F. Llenes and R. M. O'Malley. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1992, 6, 564.
82. Kloss, et al. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2002, 40, 4117-4130.
83. Canevarolo Jr.,S. V. *Ciência dos polímeros*. 2^a edição – 2006.

ANEXO

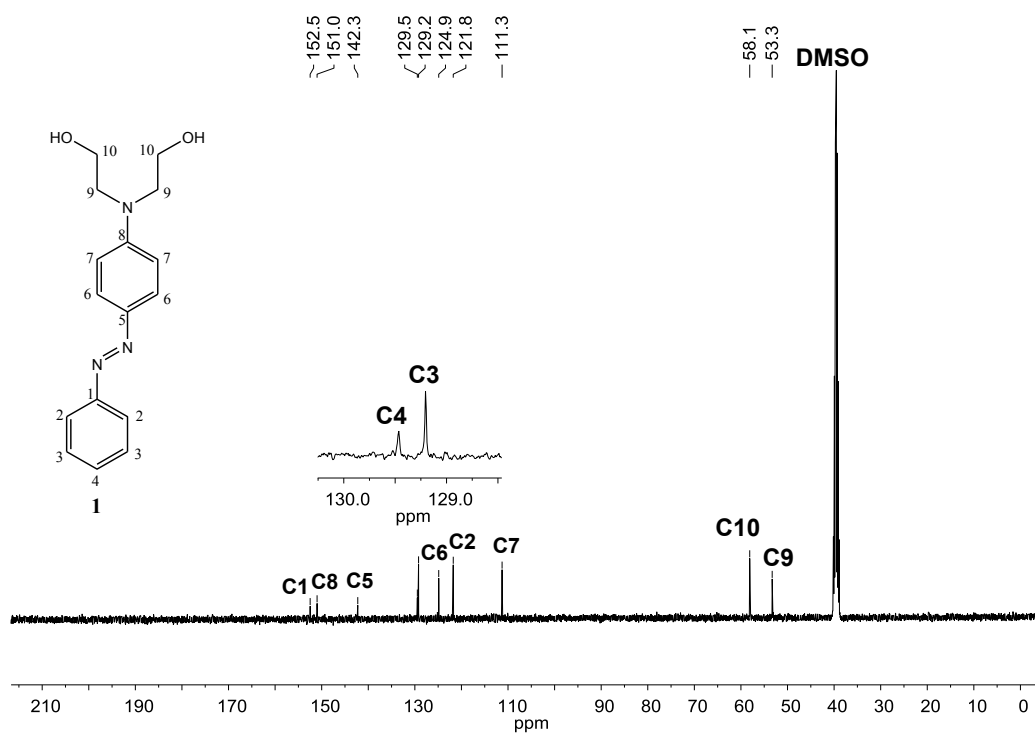
Seção de espectros

Espectros de RMN

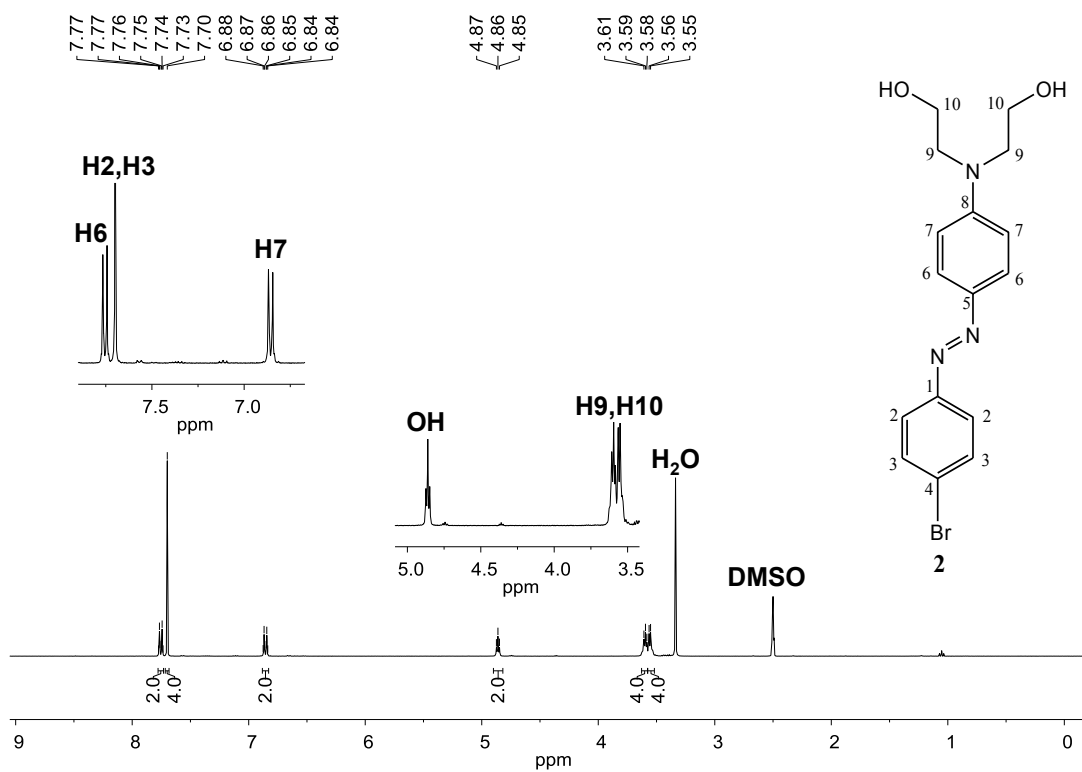
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto **1**.



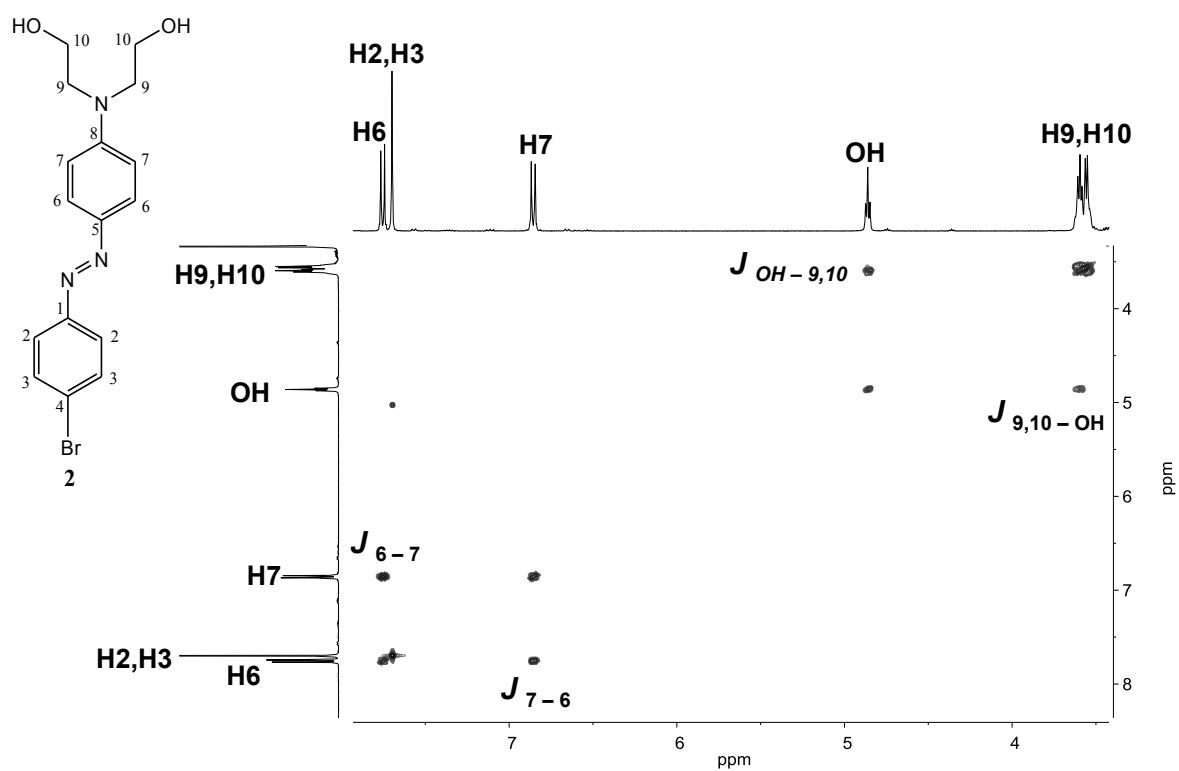
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto **1**.



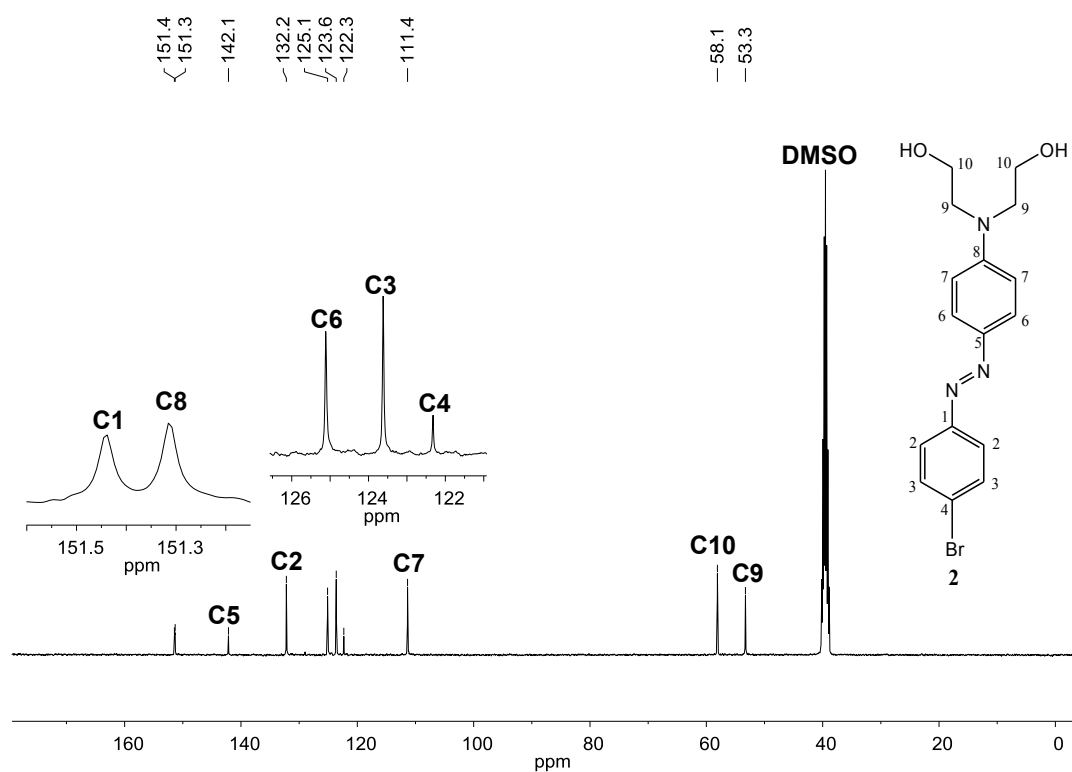
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto **2**.



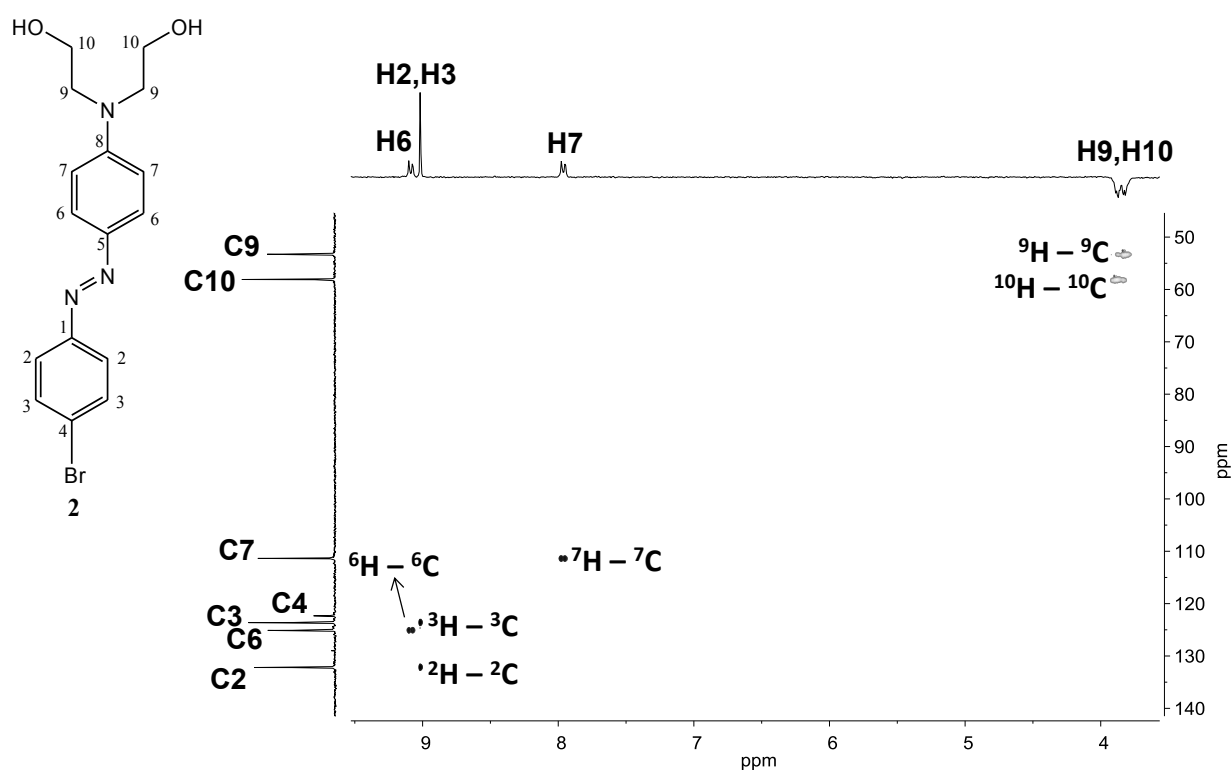
Espectro de RMN de ^1H – ^1H COSY do composto **2**.



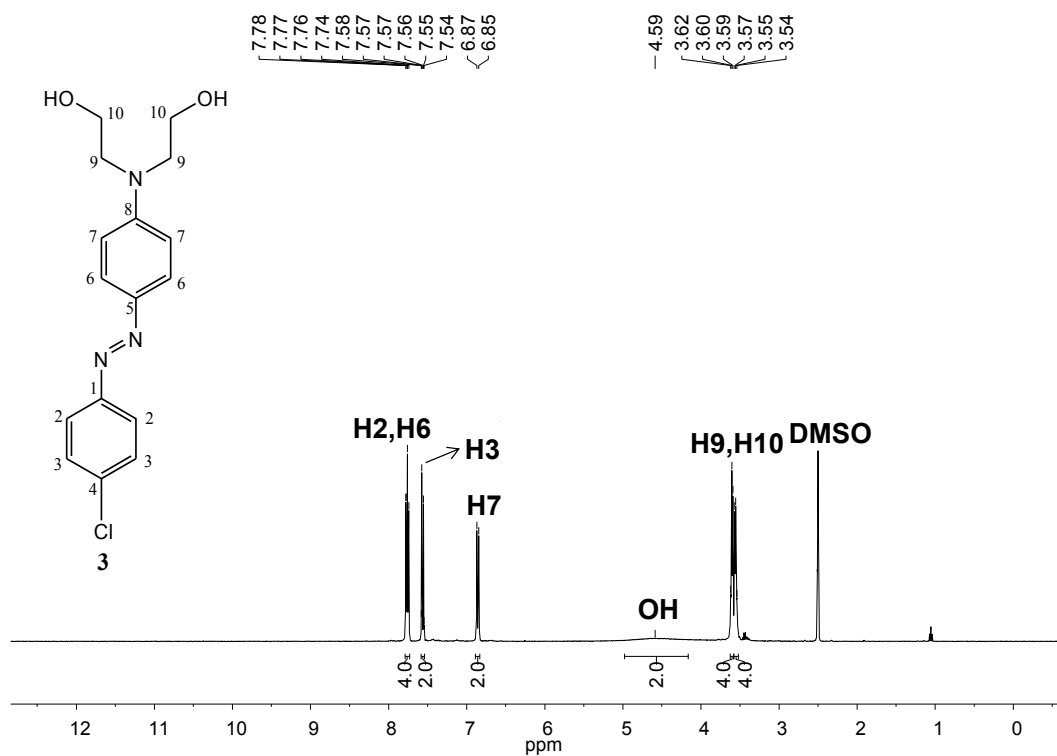
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto **2**.



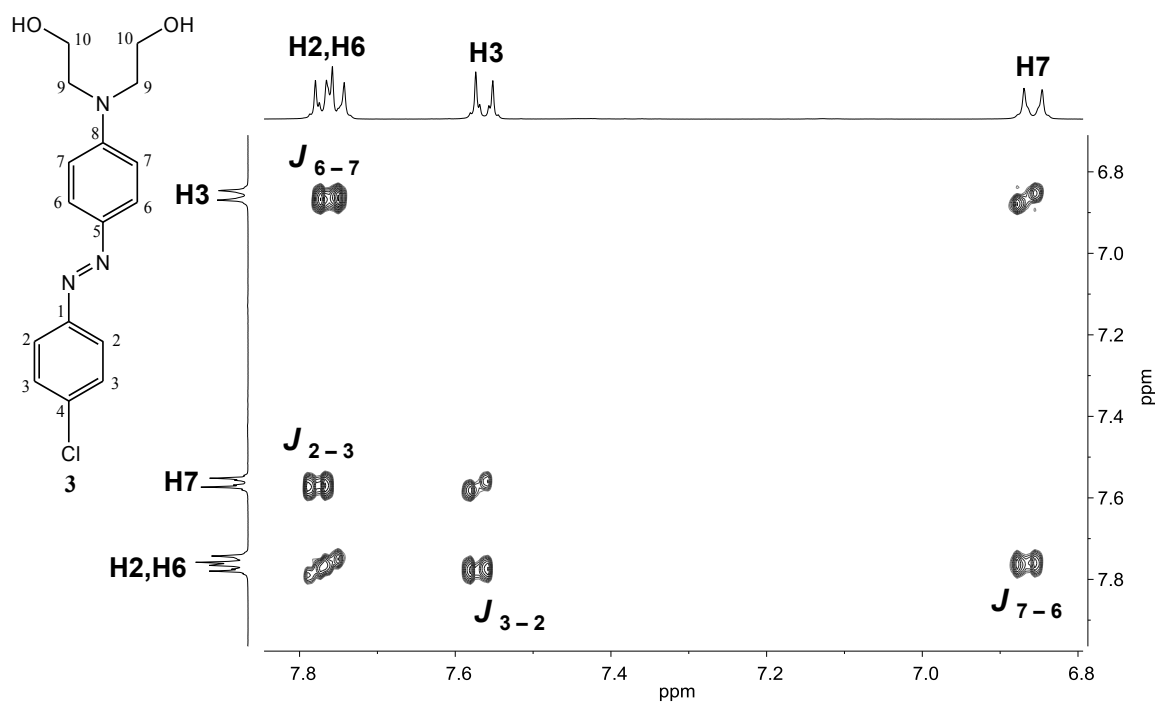
Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **2**.



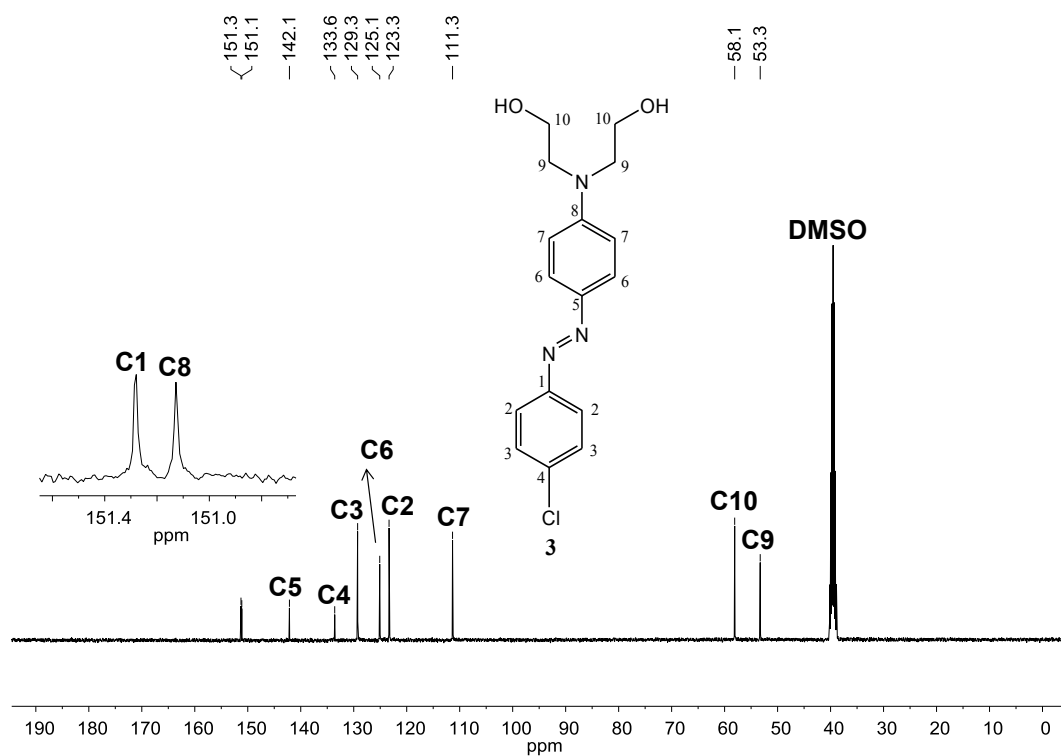
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto **3**.



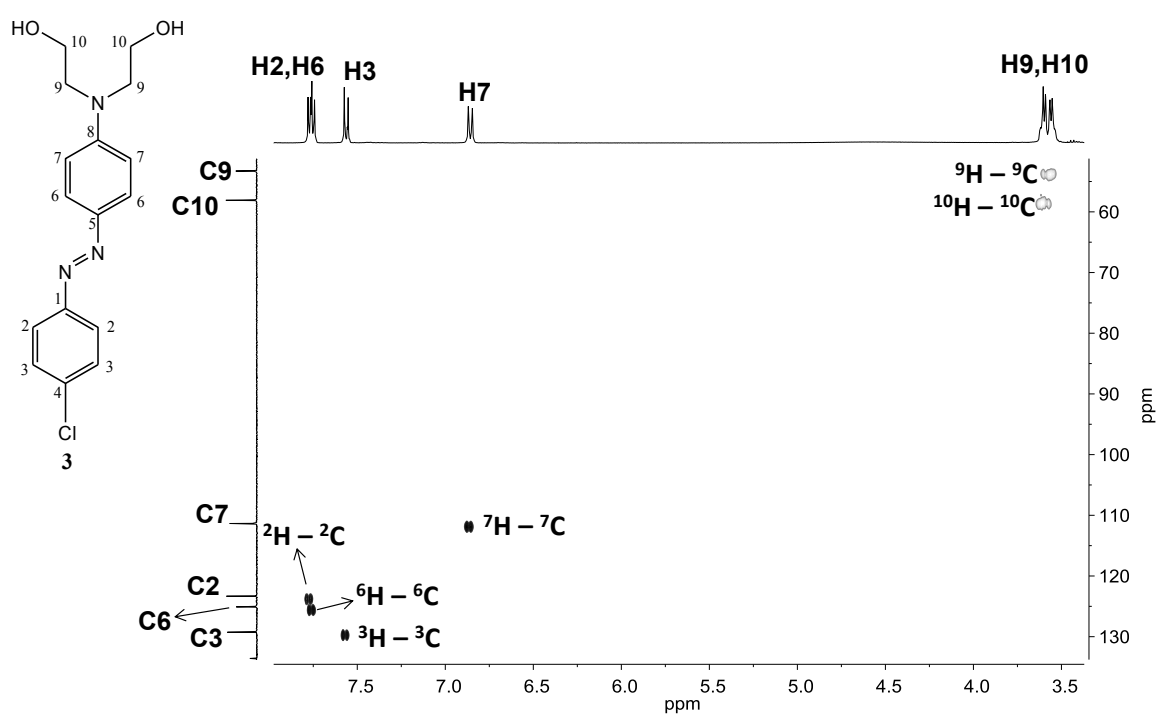
Espectro de RMN de ^1H – ^1H COSY do composto **3**.



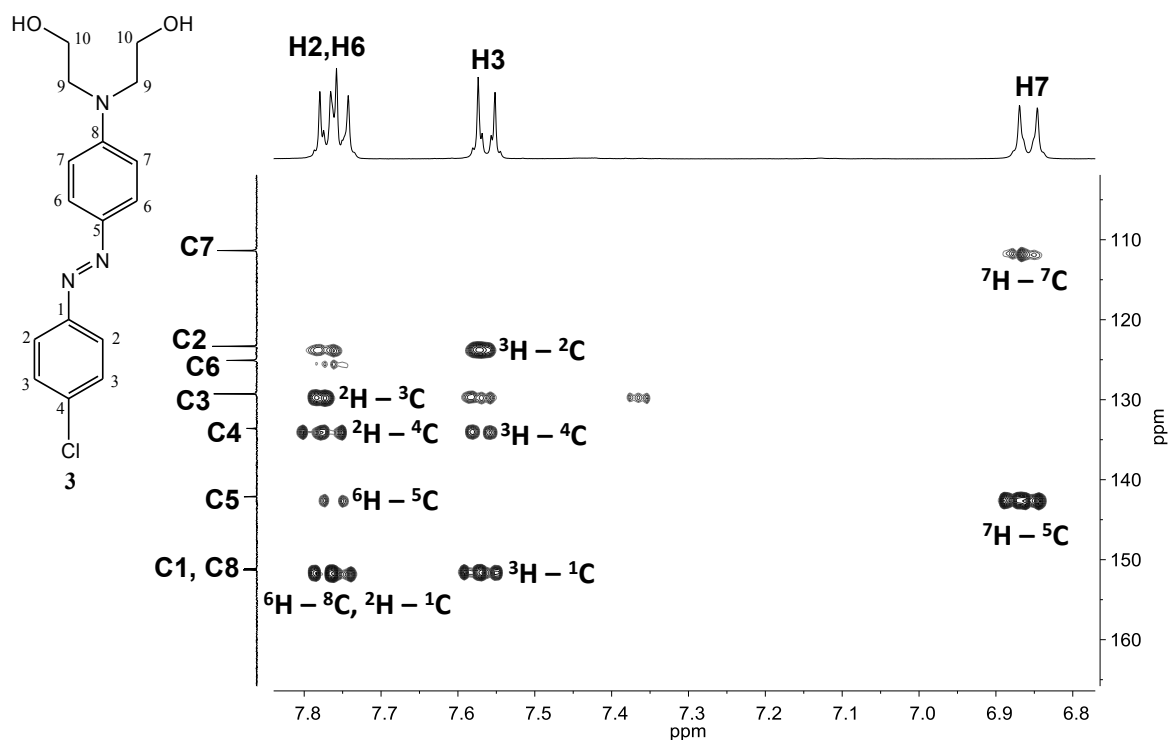
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto **3**.



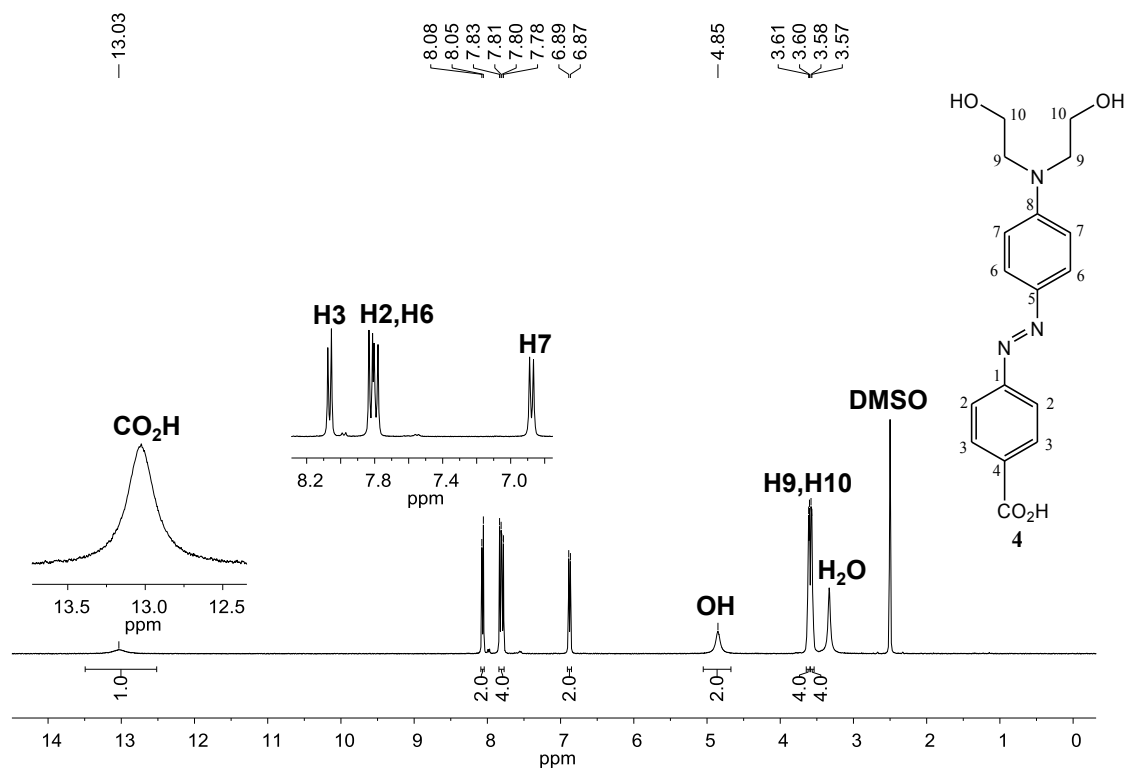
Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **3**.



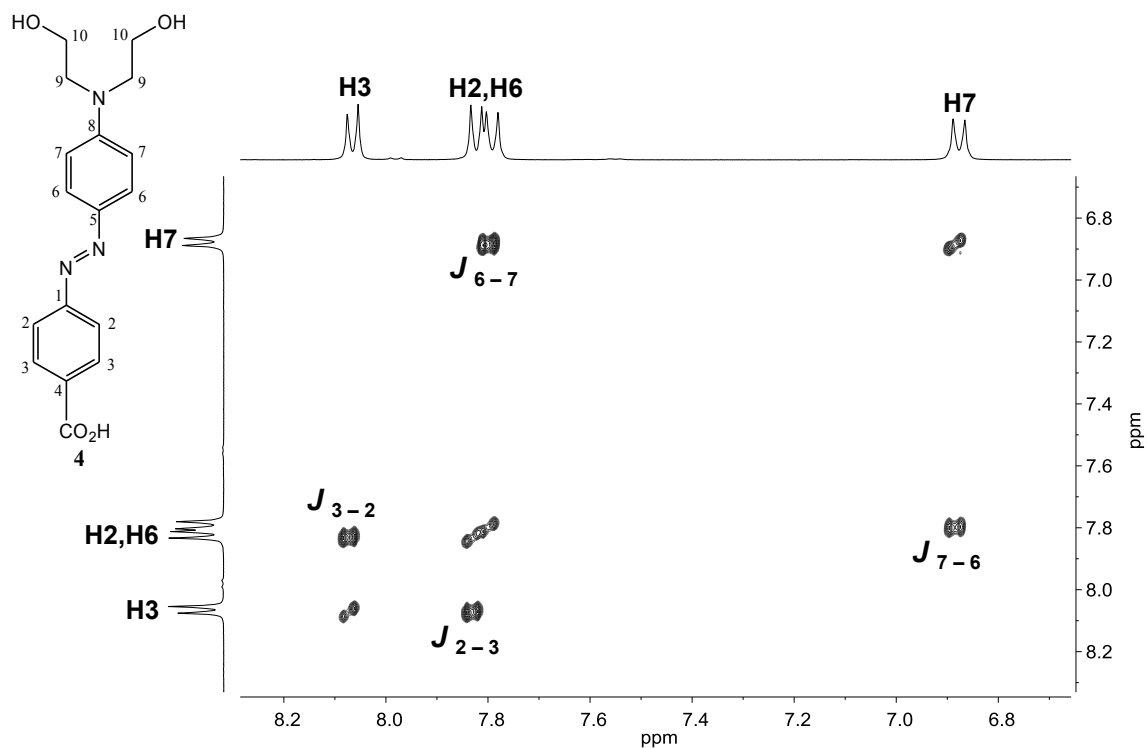
Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **3**.



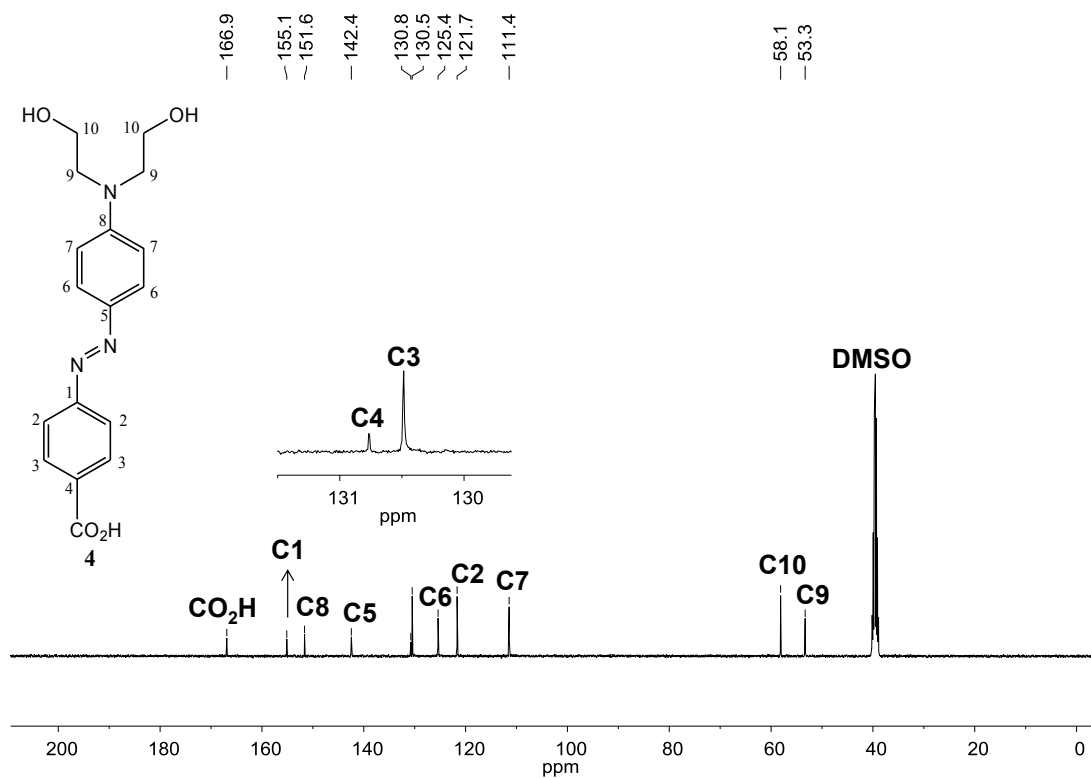
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6) do composto **4**.

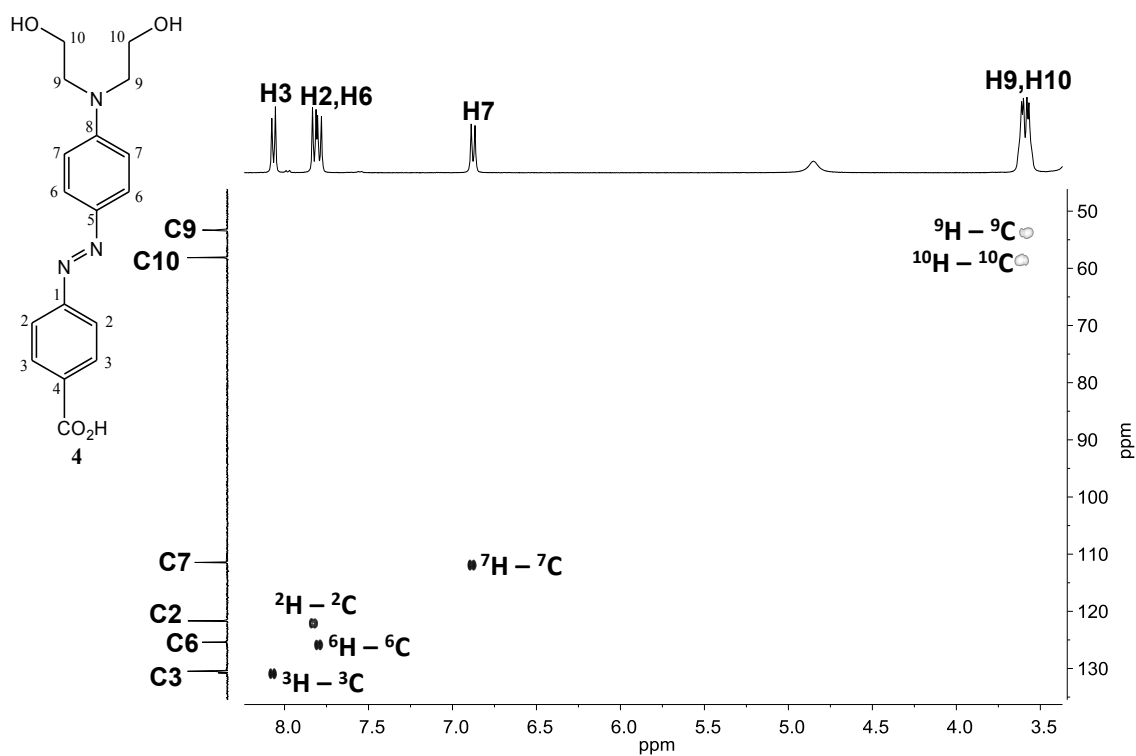
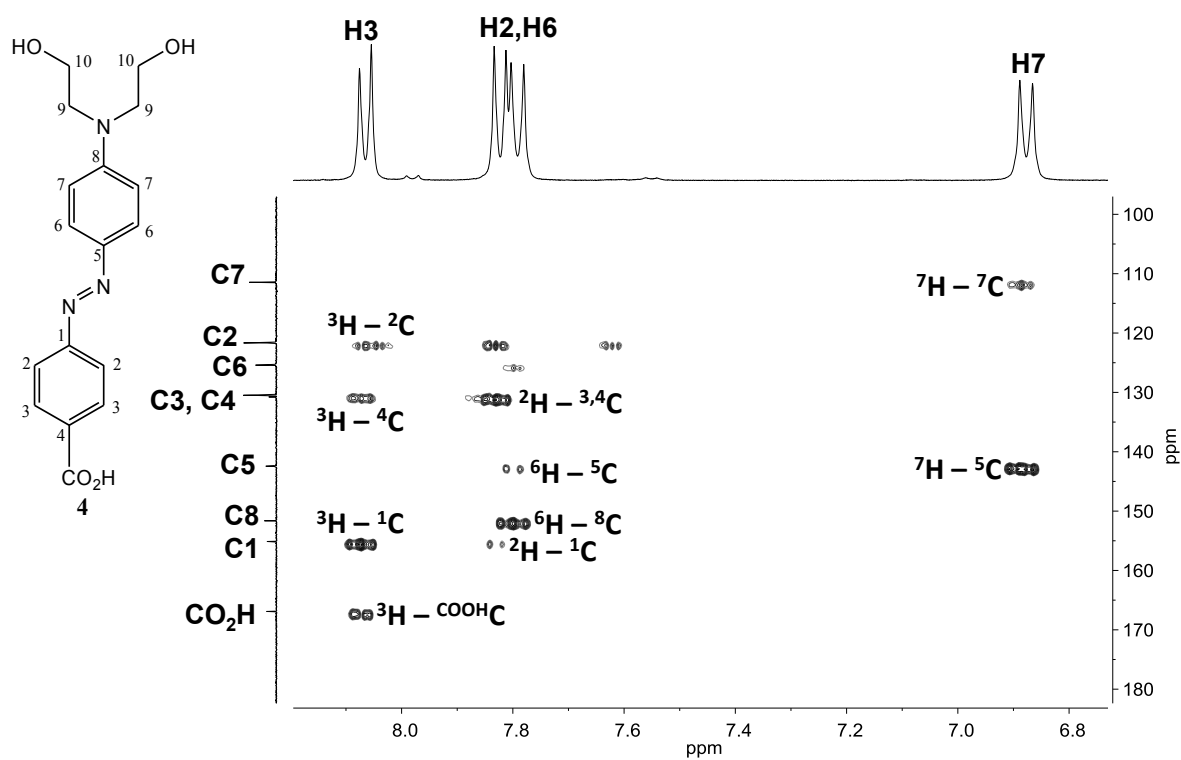


Espectro de RMN de $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY do composto **4**.

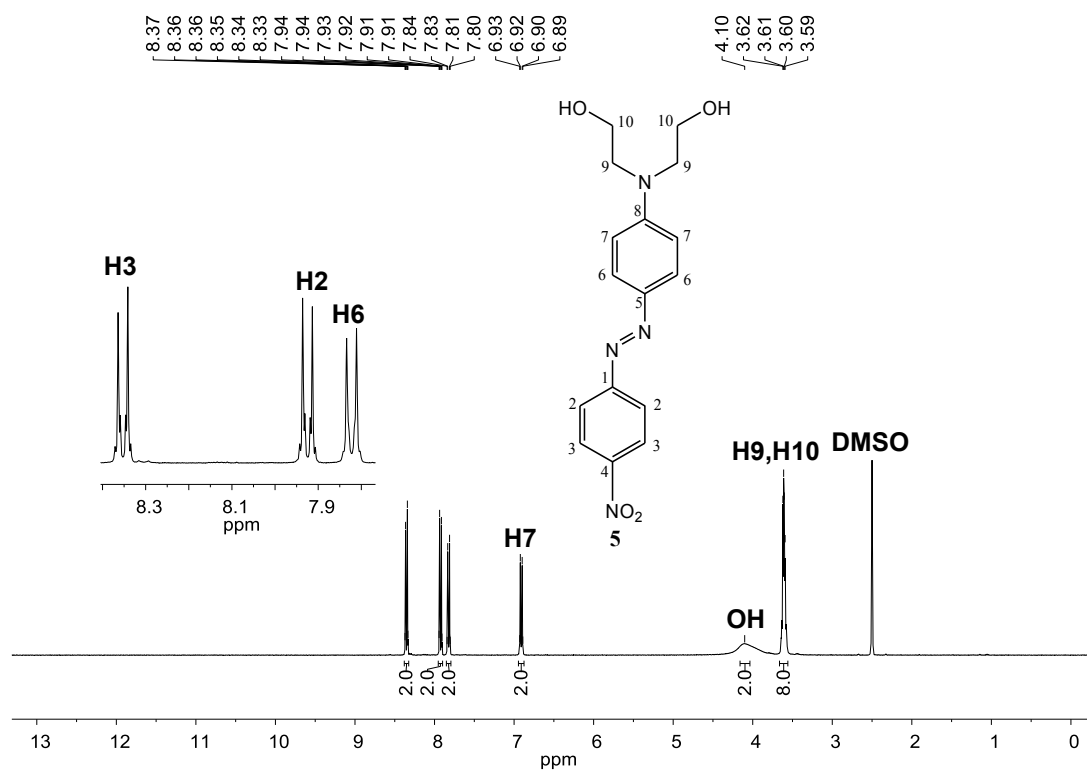


Espectro de RMN de ^{13}C do (100 MHz, DMSO- d_6) composto **4**.

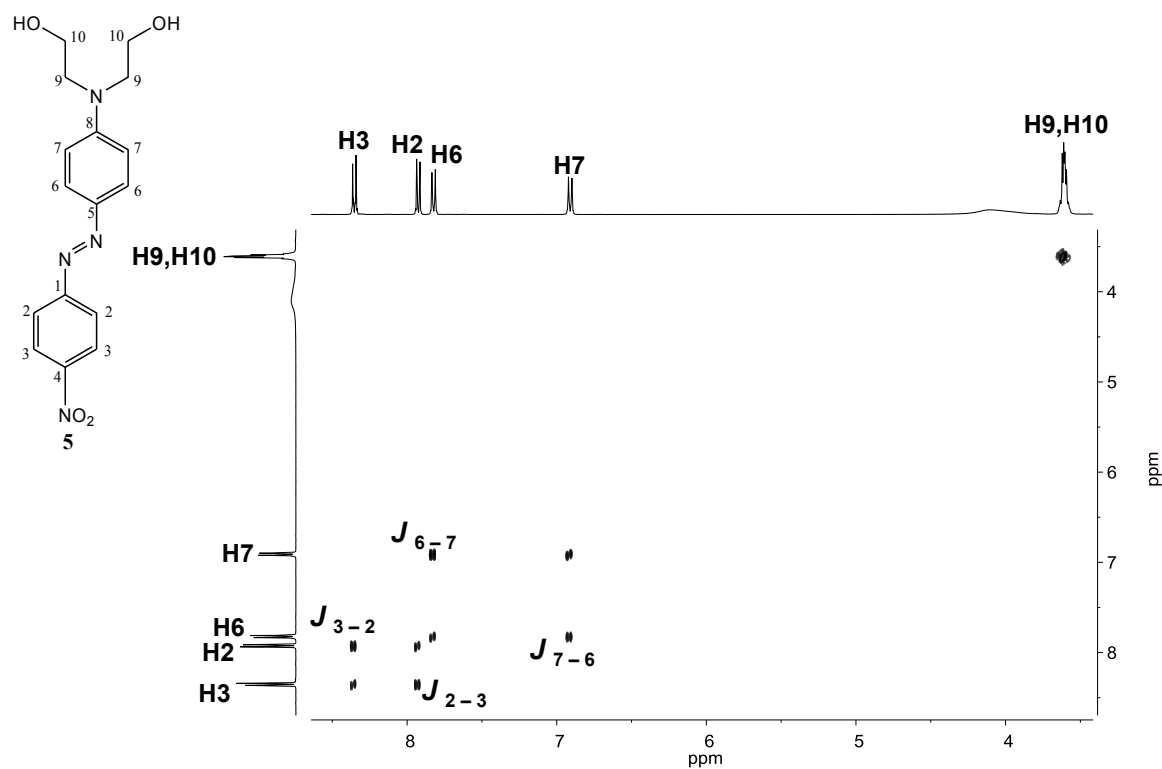


Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto 4.Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto 1.

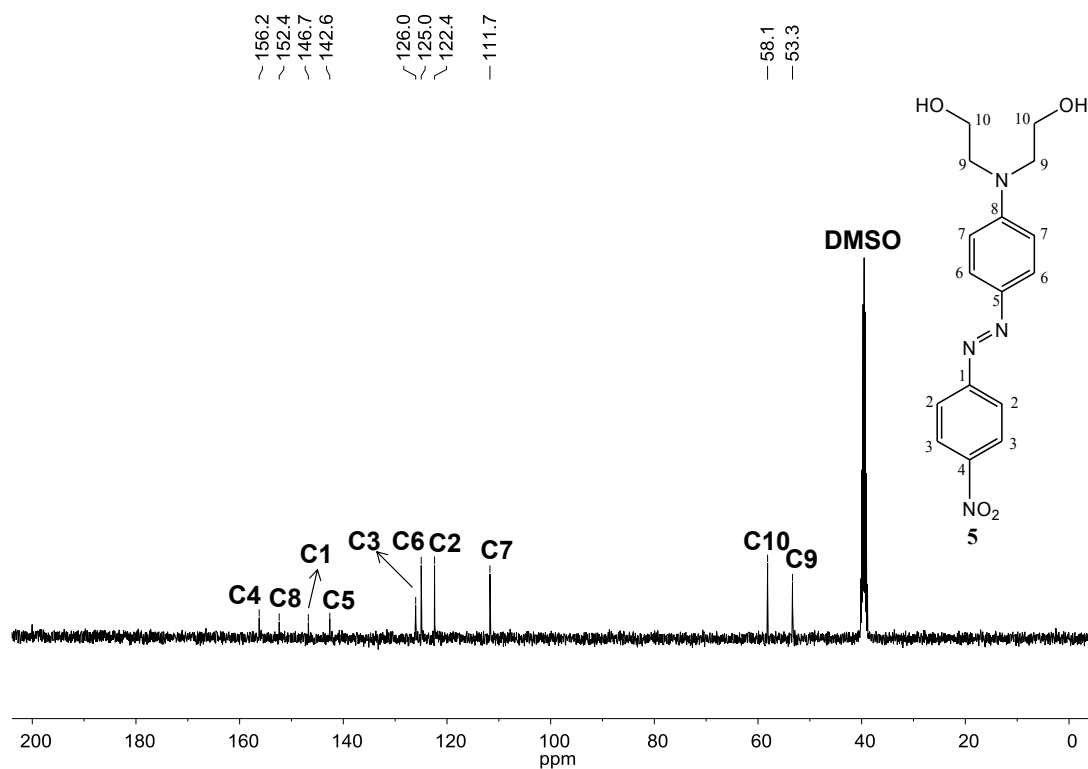
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto **5**.



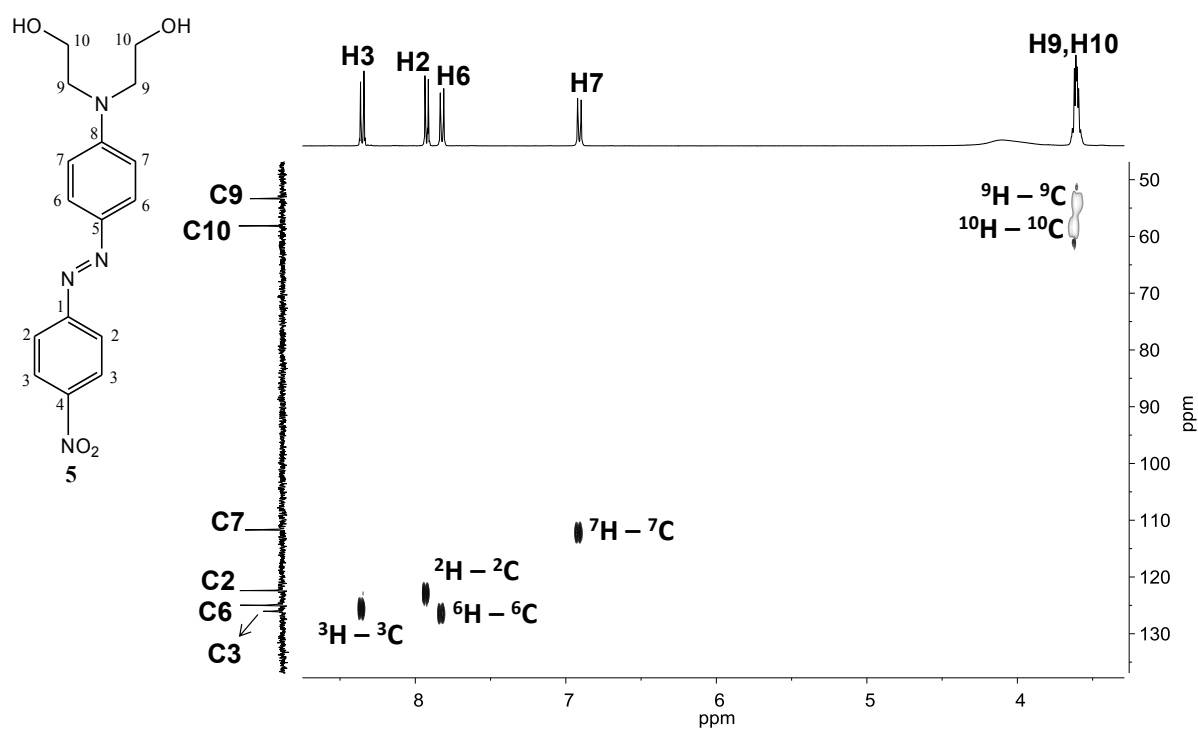
Espectro de RMN de $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY do composto **5**.



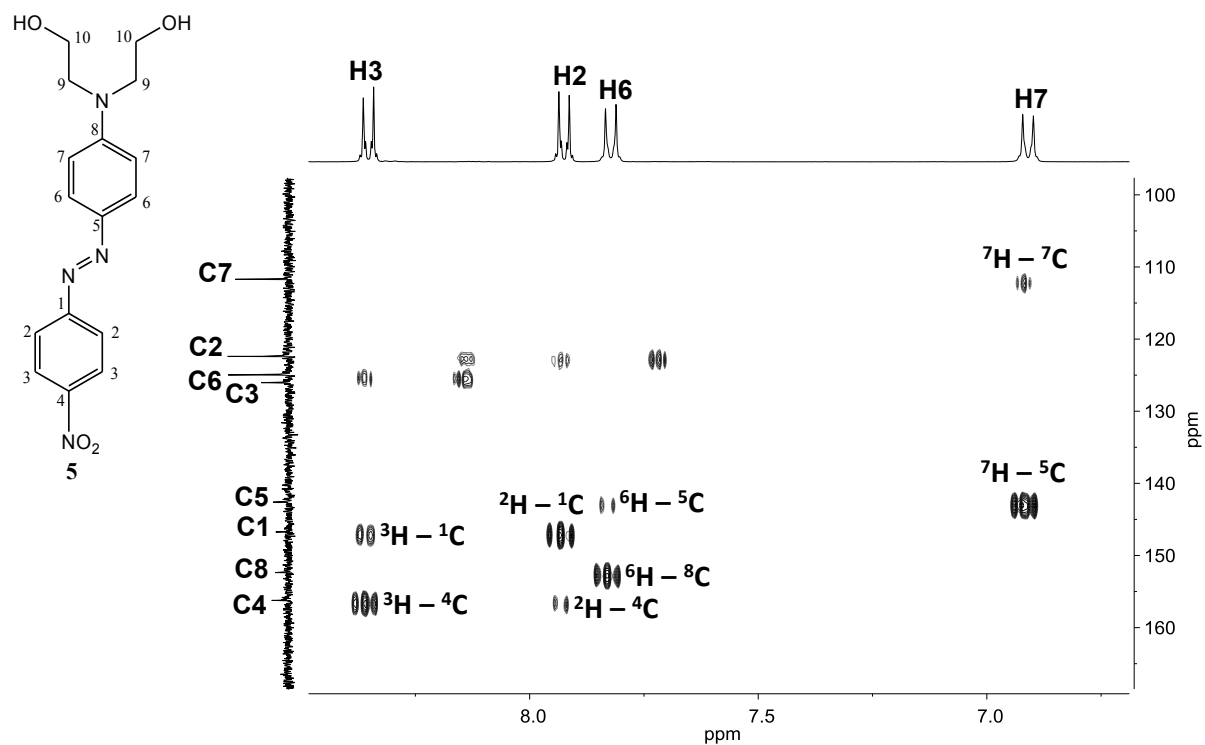
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto **5**.



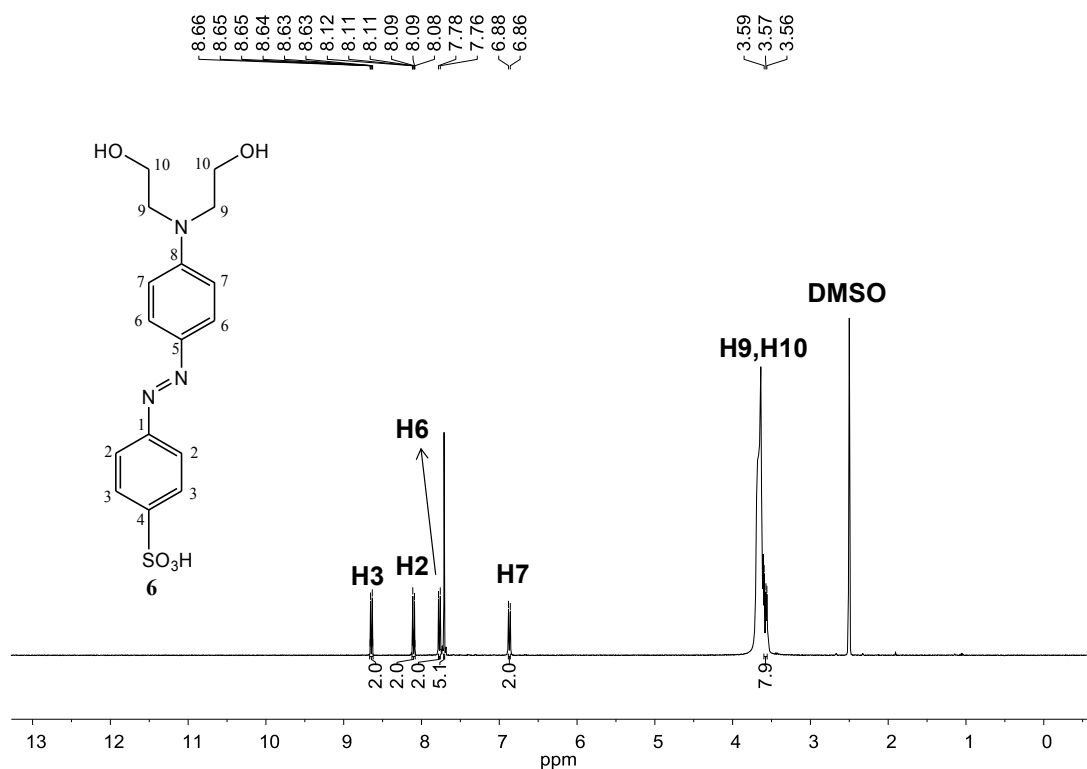
Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **5**.



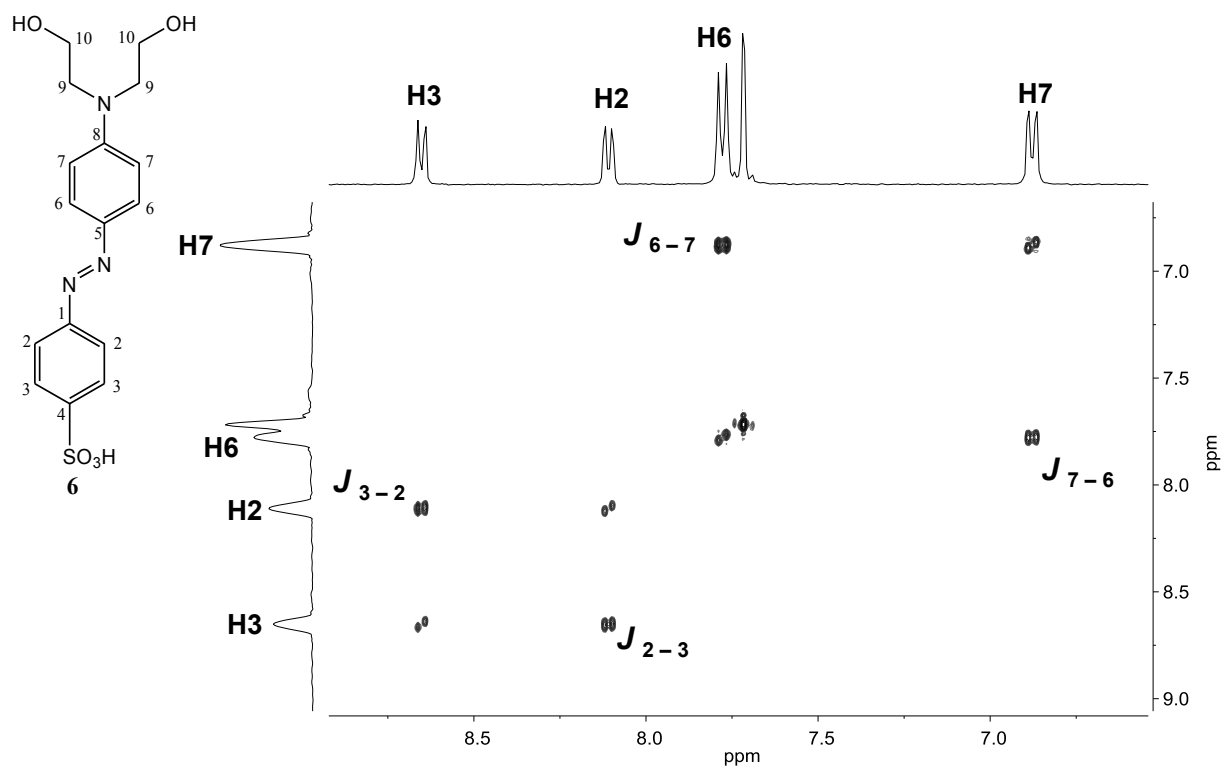
Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **5**.



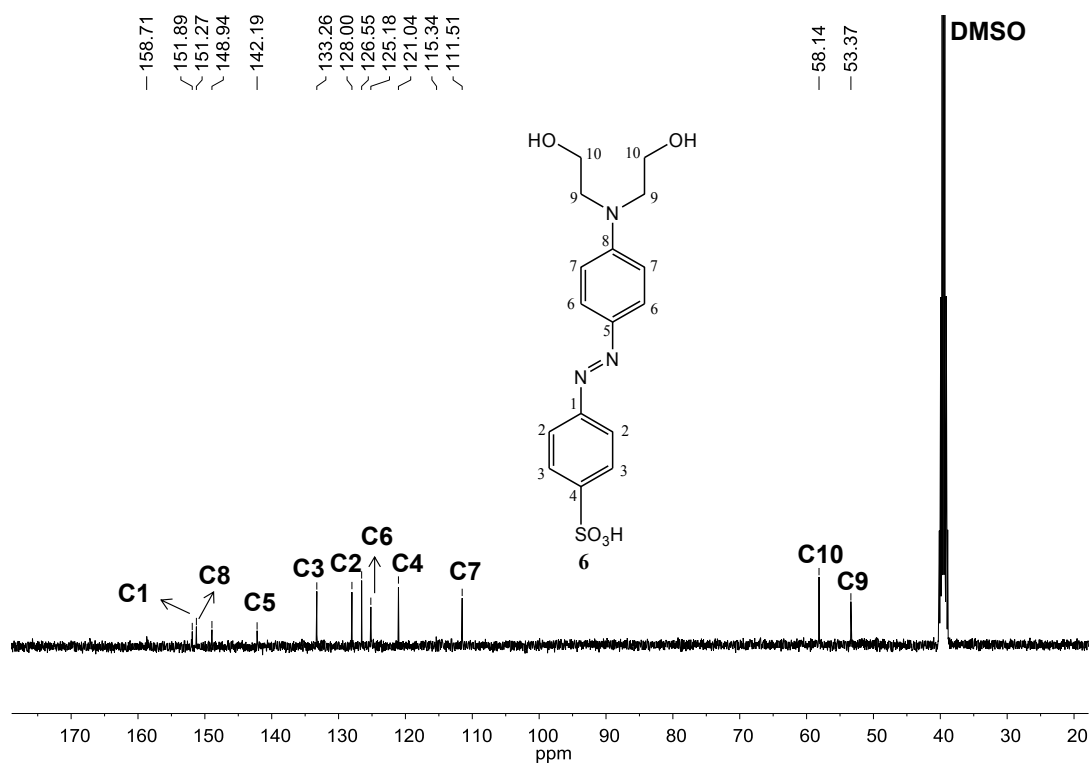
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto **6**.



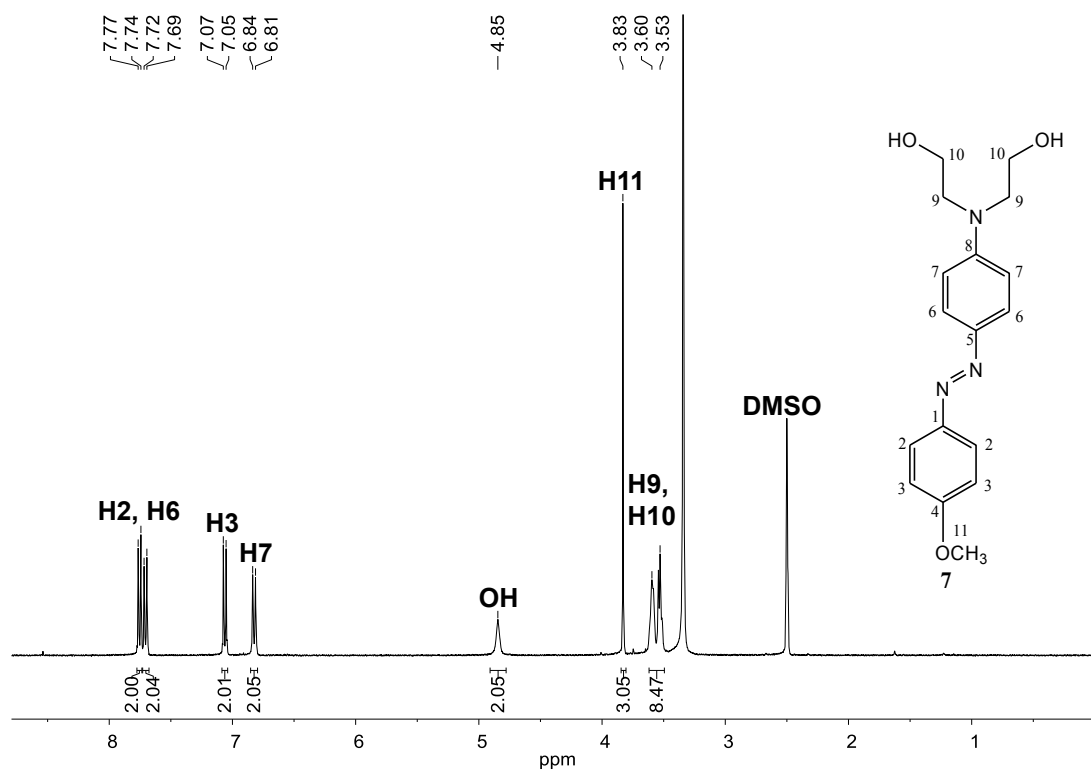
Espectro de RMN de $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY do composto **6**.



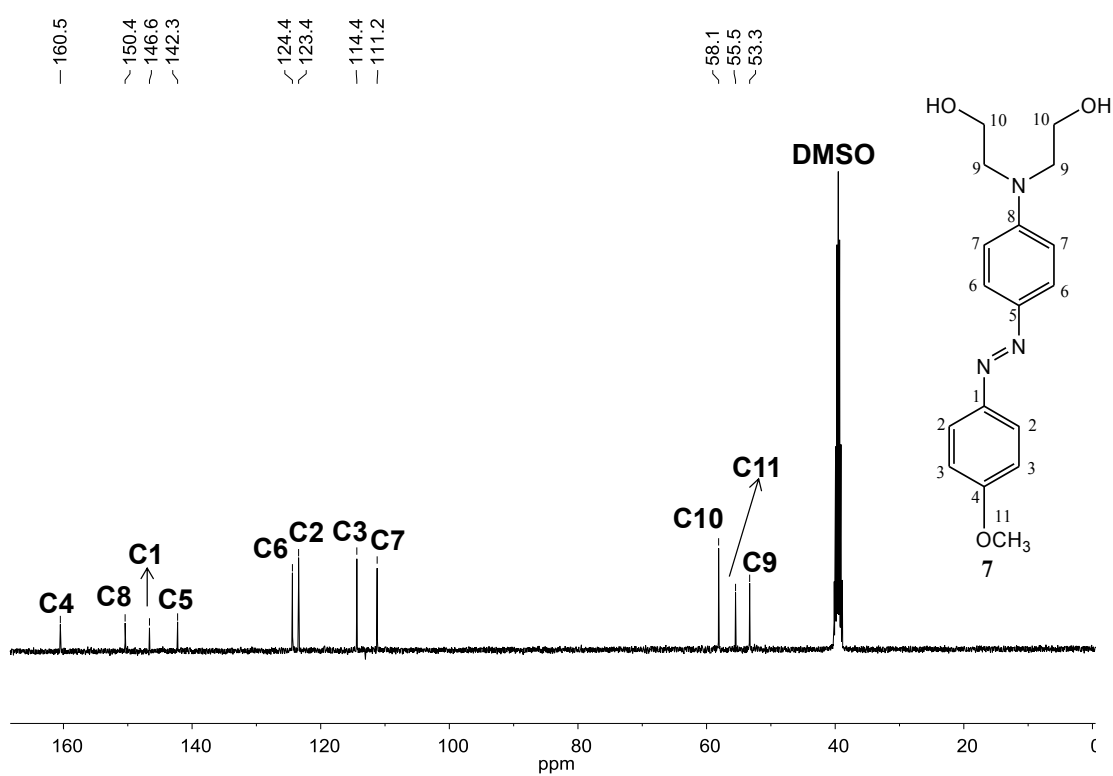
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto **6**.



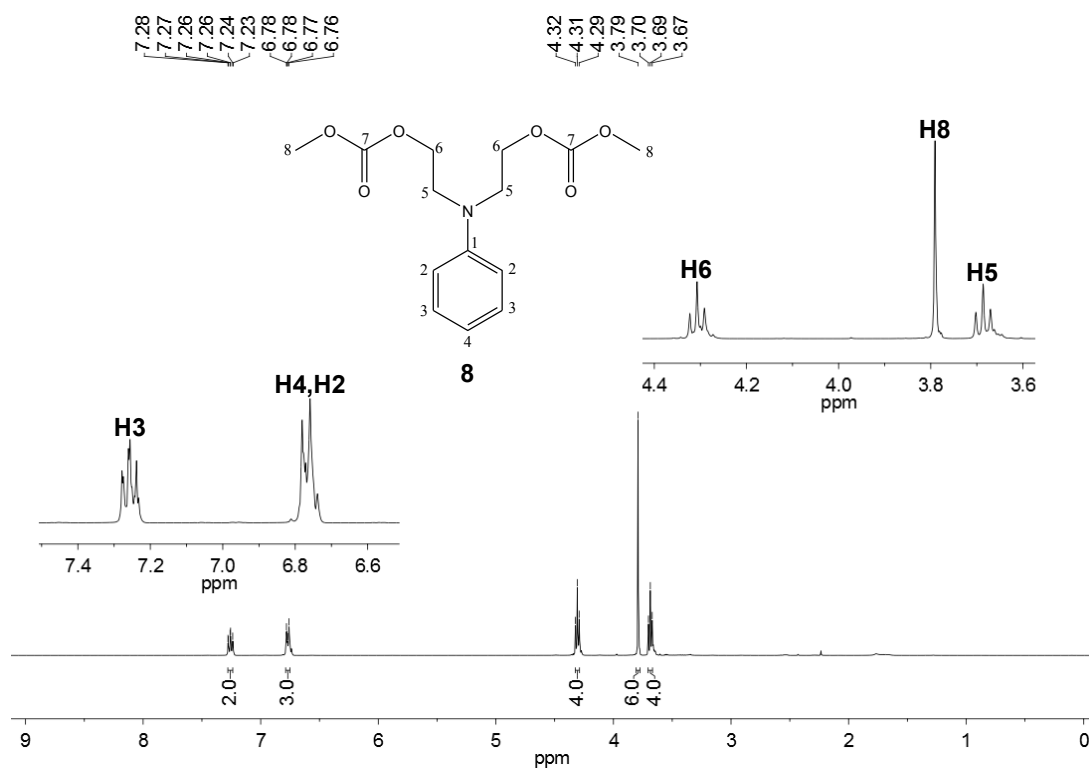
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6) do composto 7.



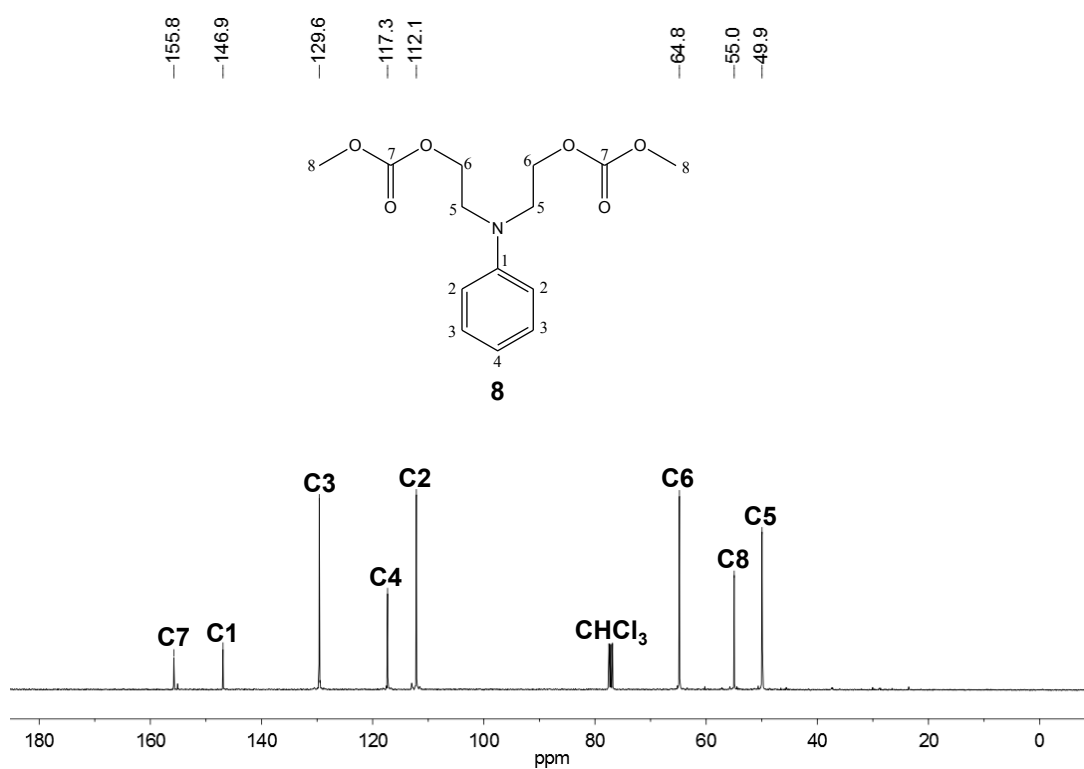
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO-d_6) do composto 7.



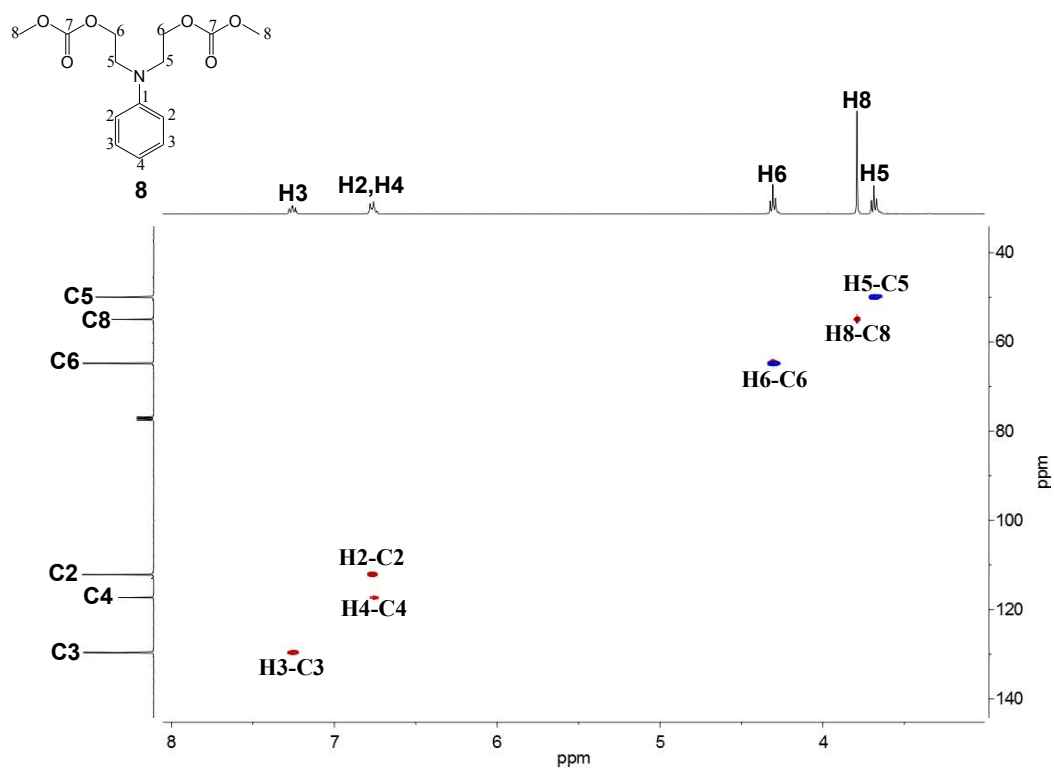
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **8**.



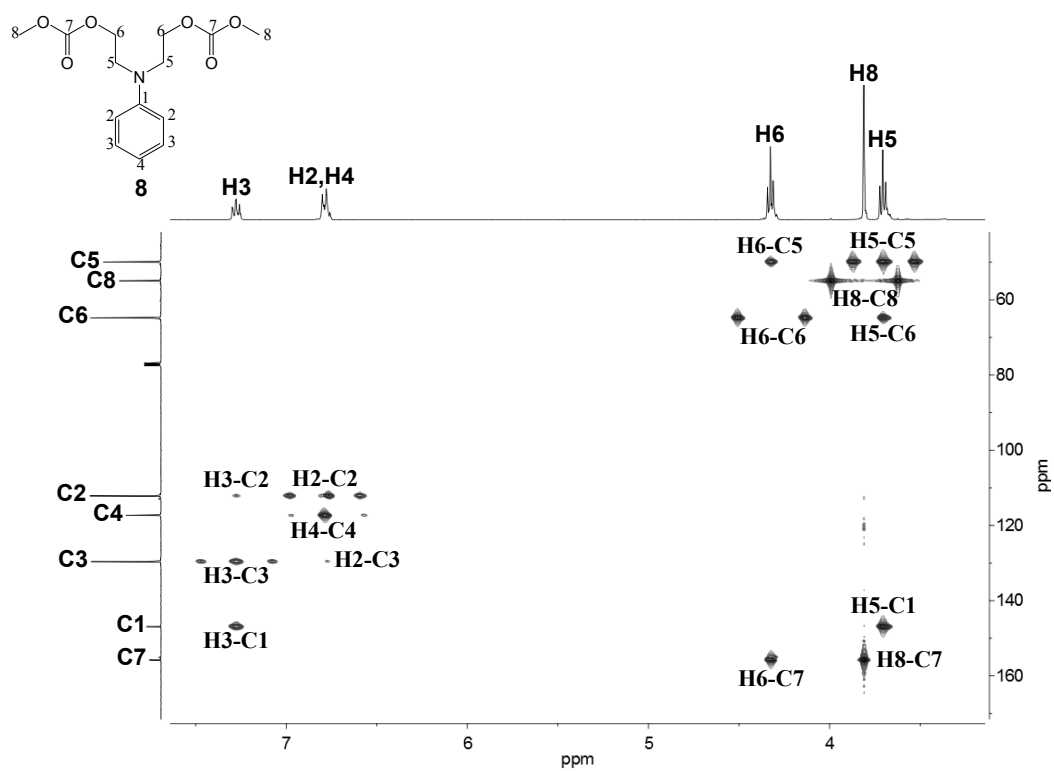
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **7**.



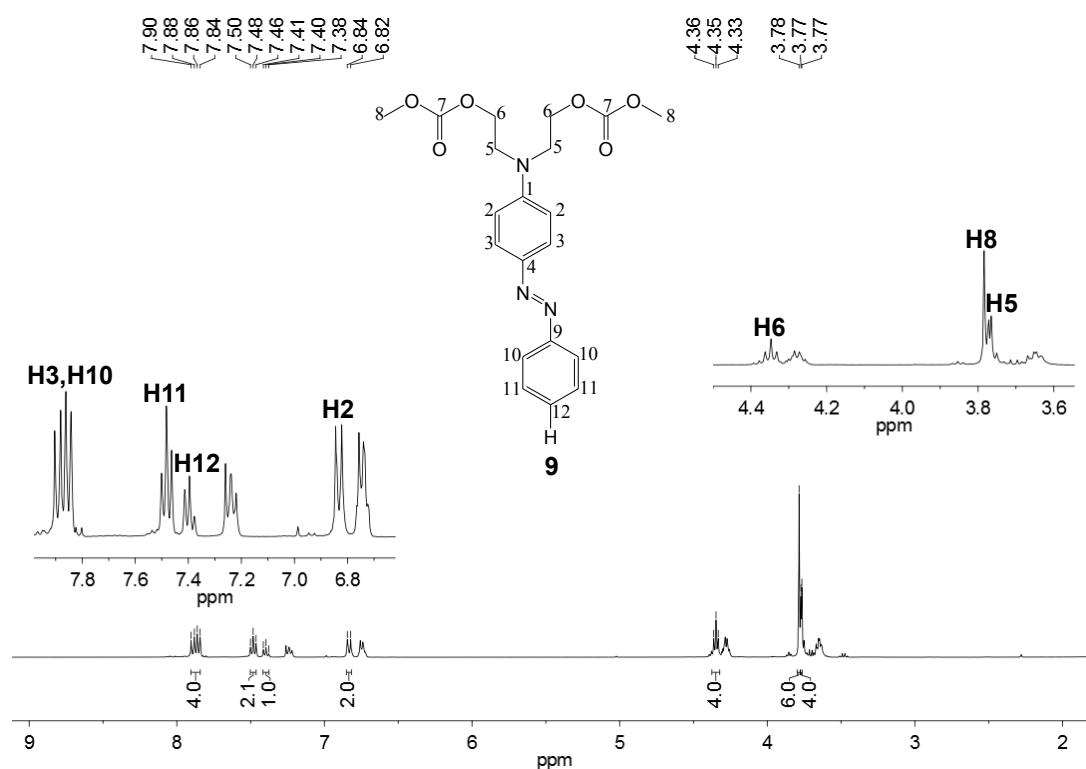
Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **8**.



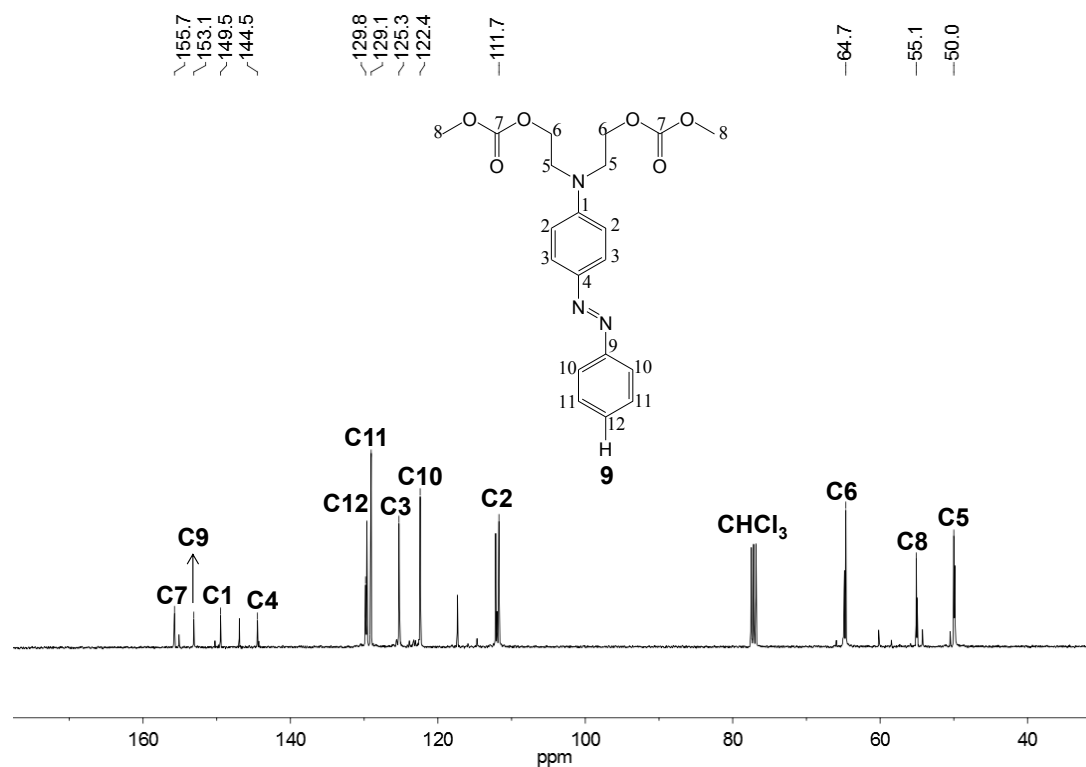
Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **8**.



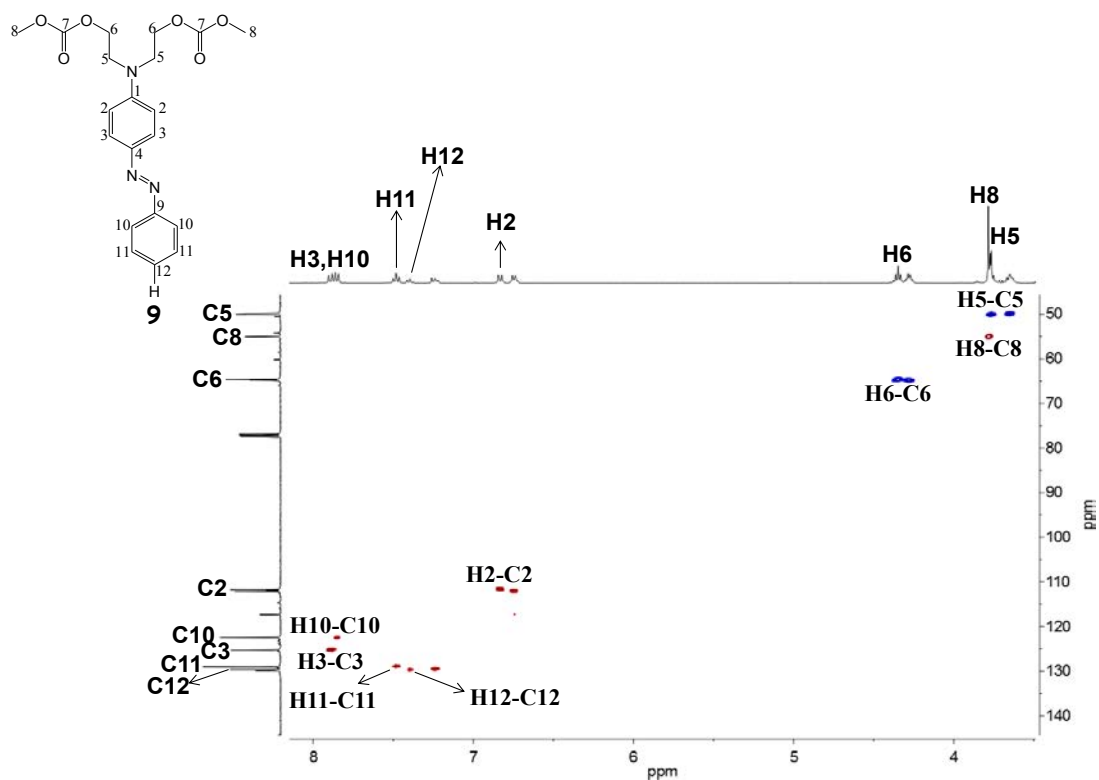
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **9**.



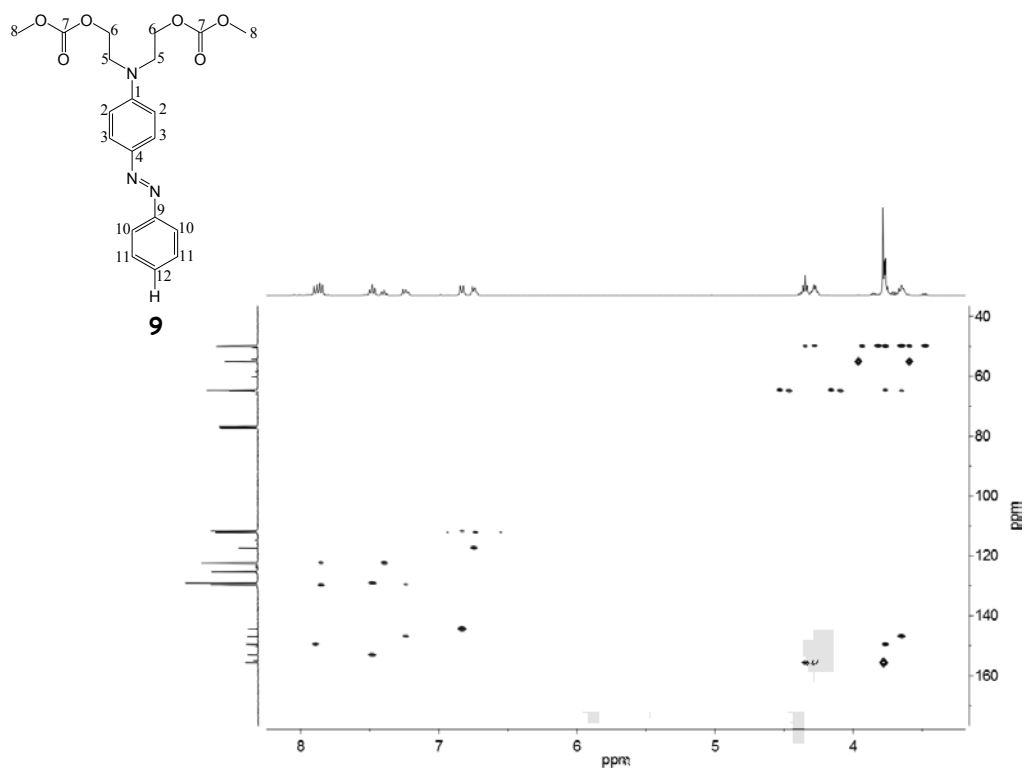
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **9**.

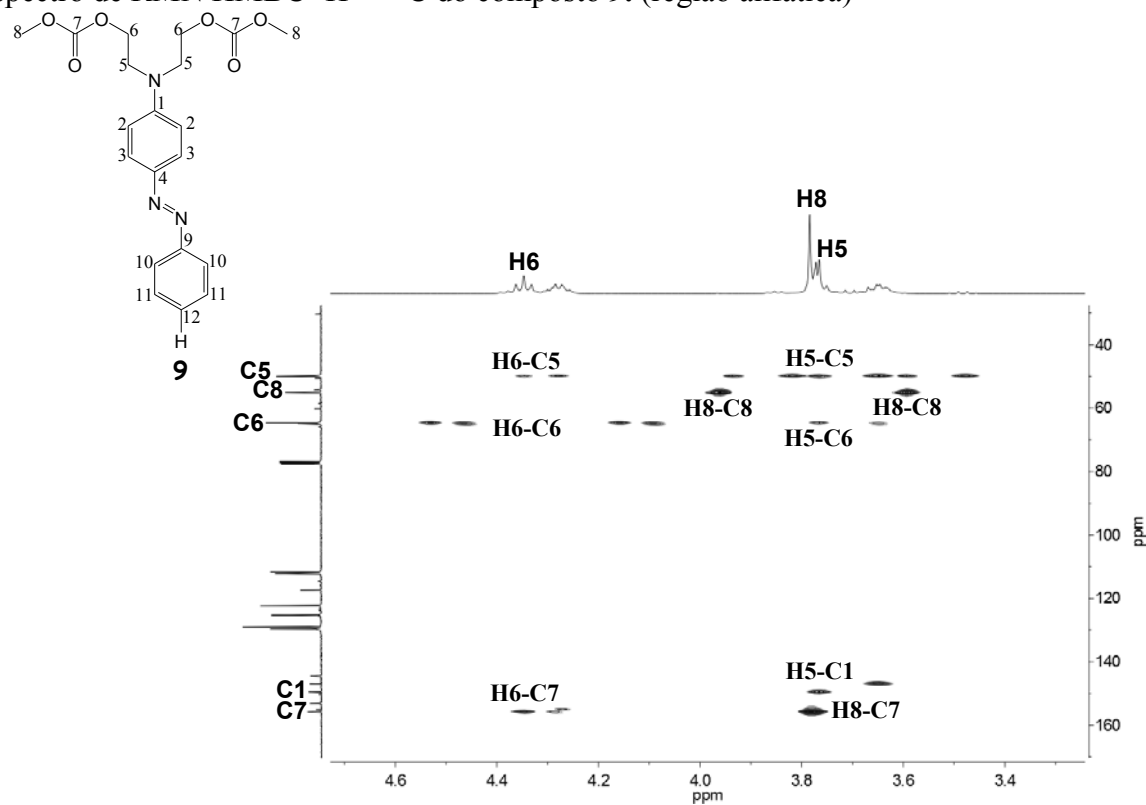
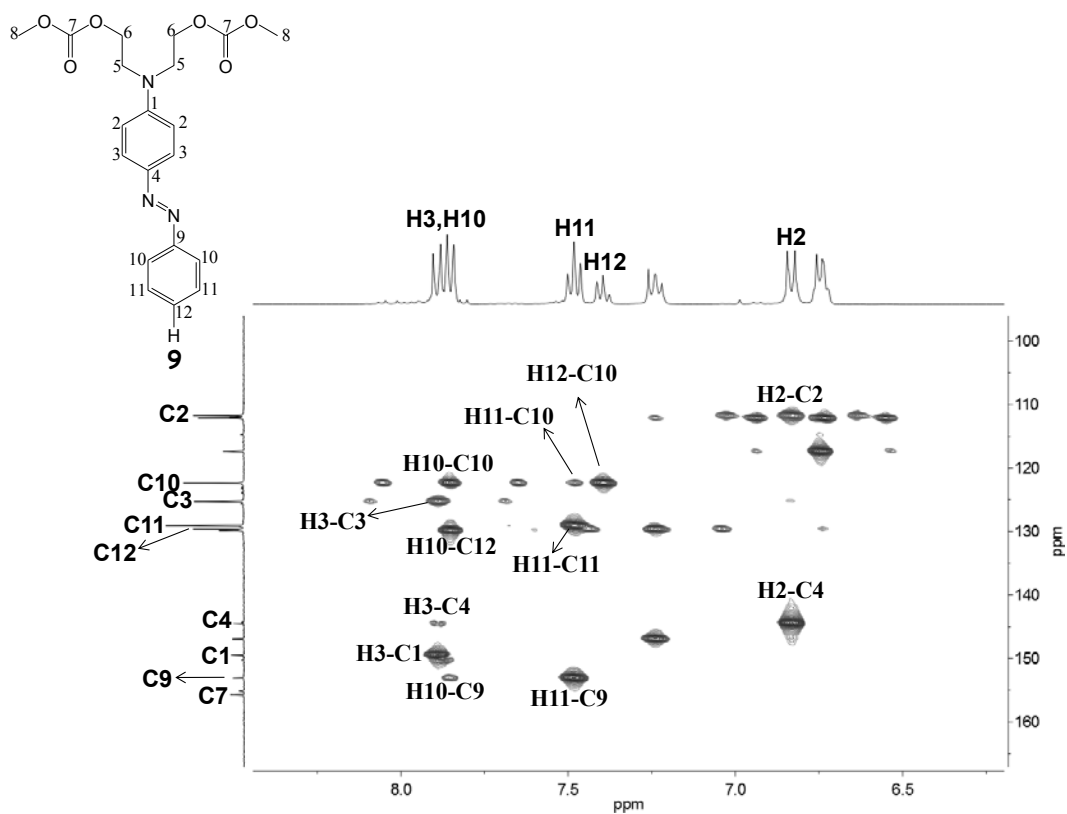


Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **9**.

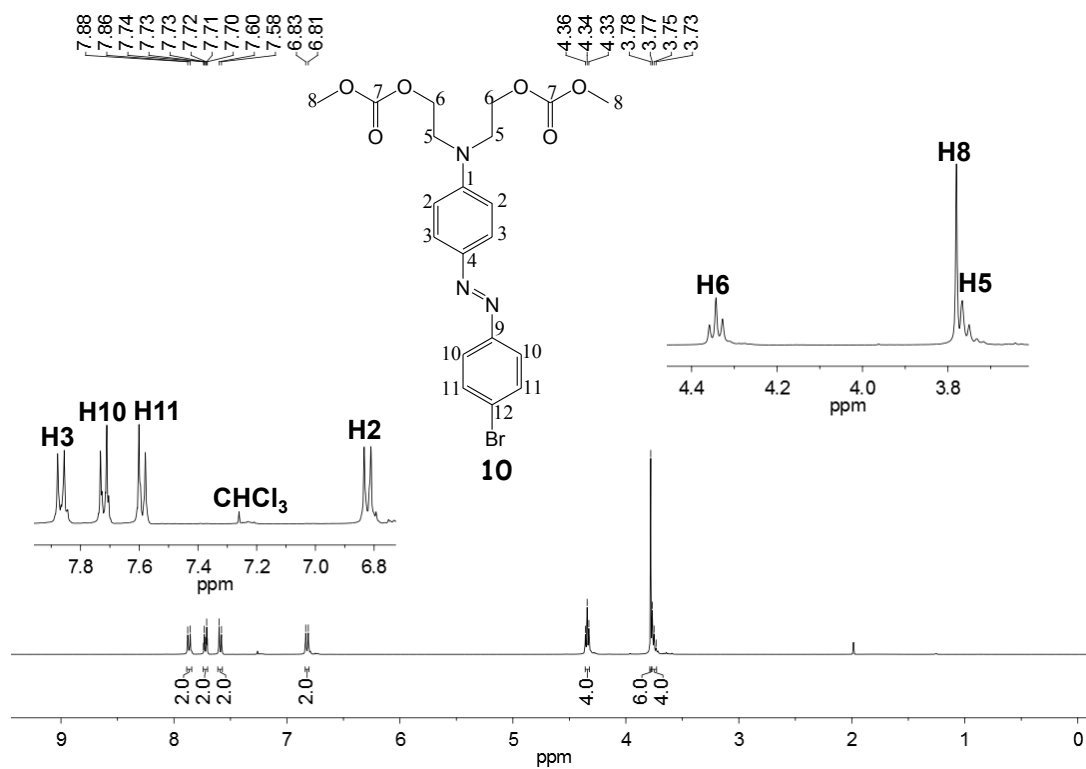


Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **9**.

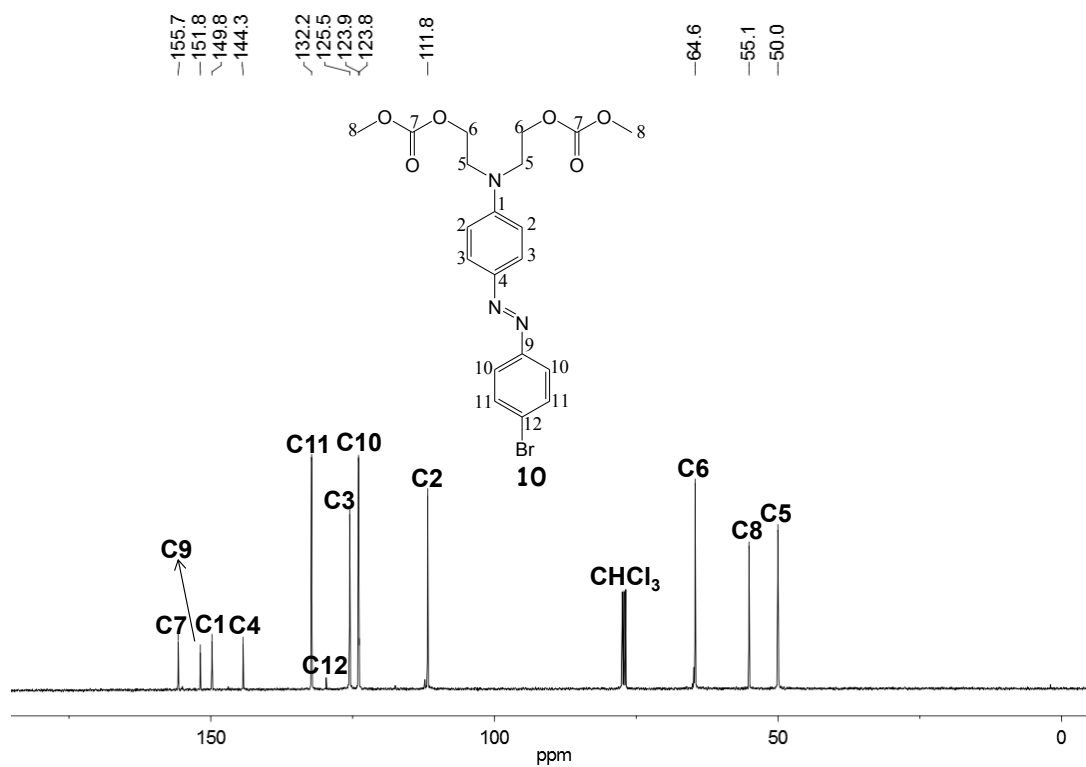


Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **9**. (região alifática)Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **9**. (região aromática)

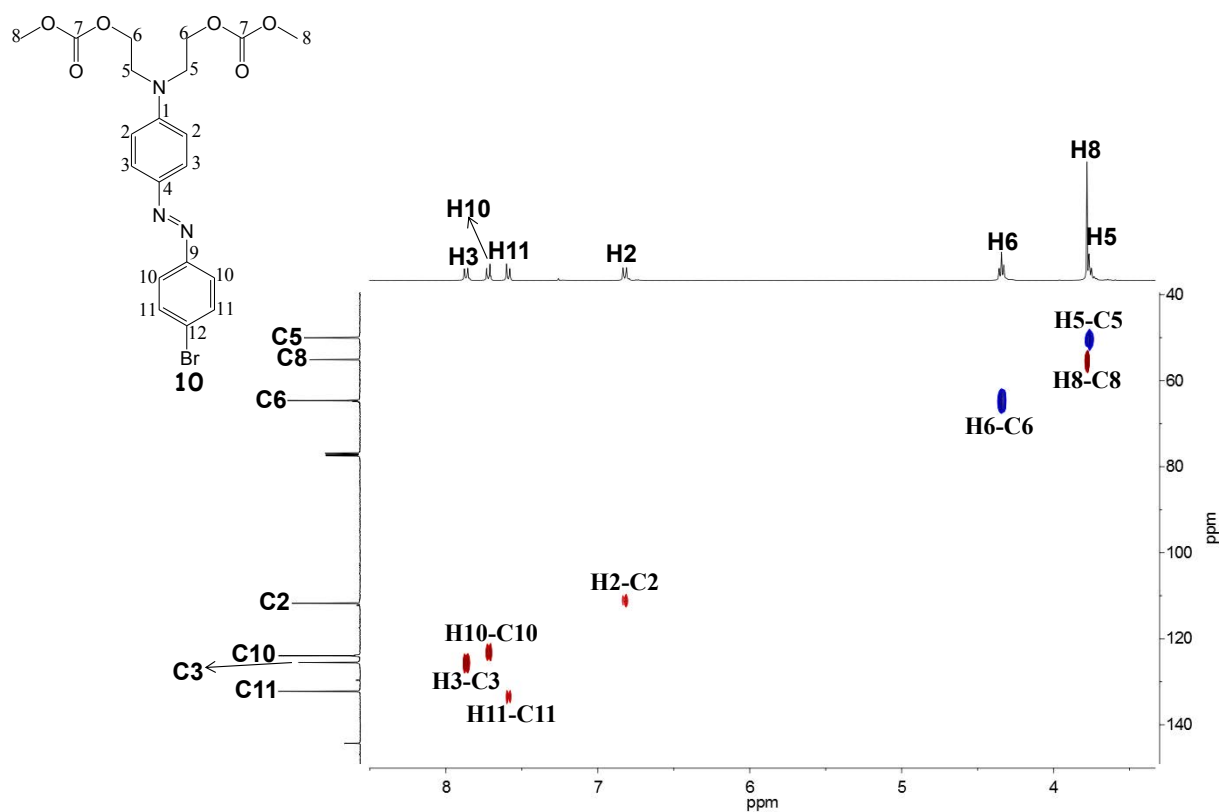
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **10**.



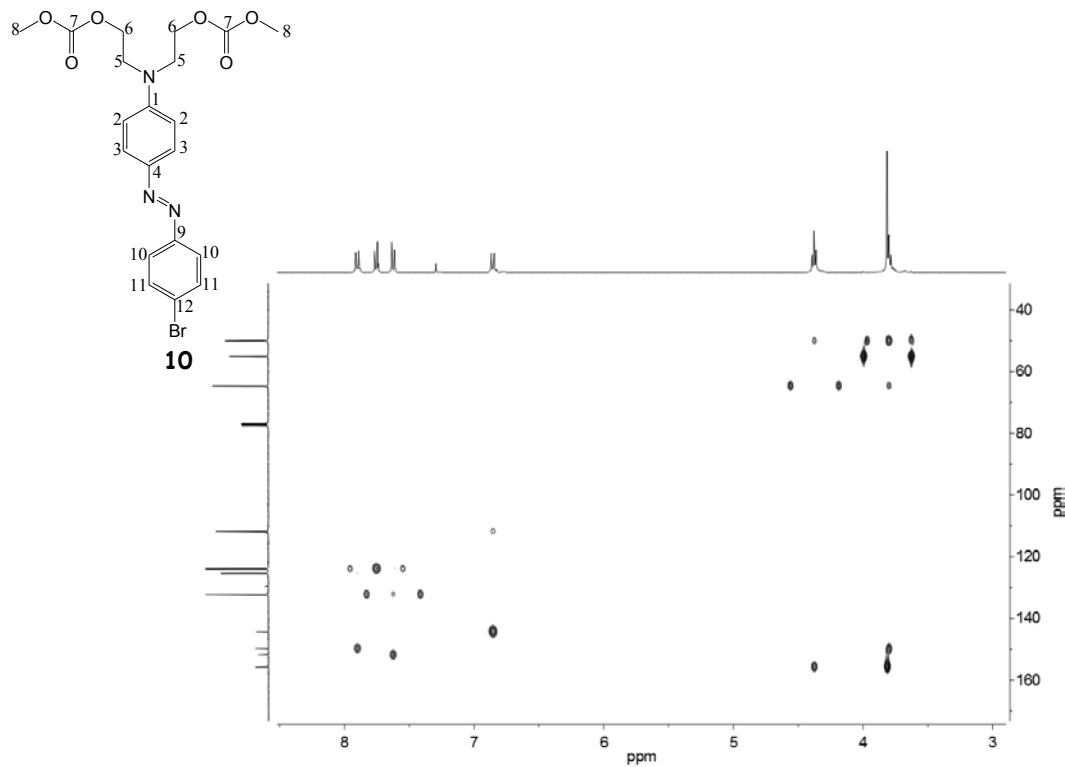
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **10**.

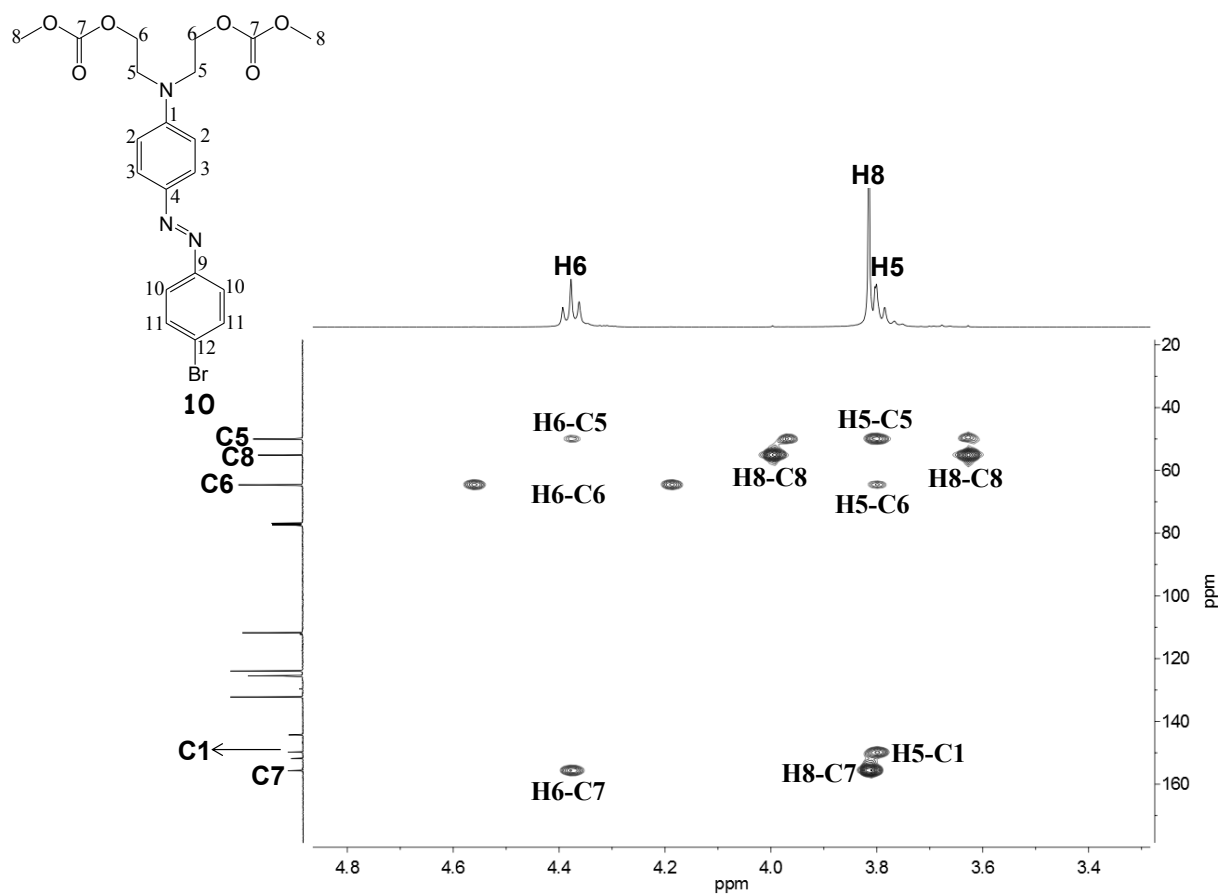
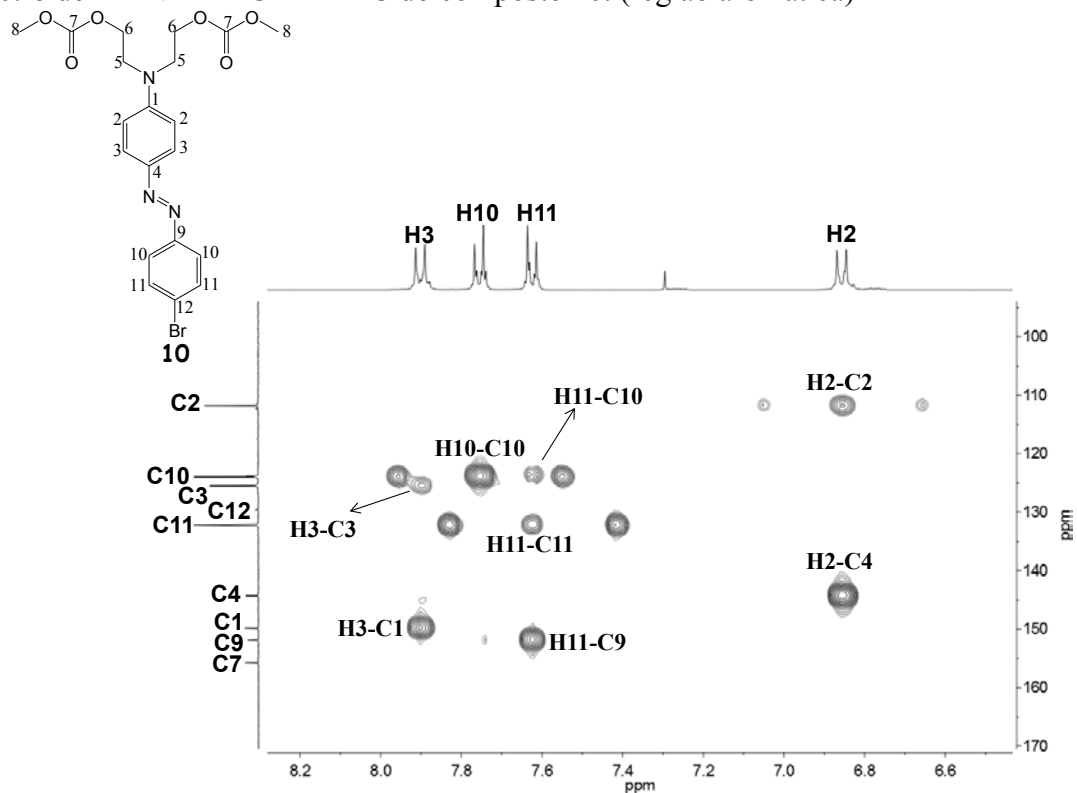


Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **10**.

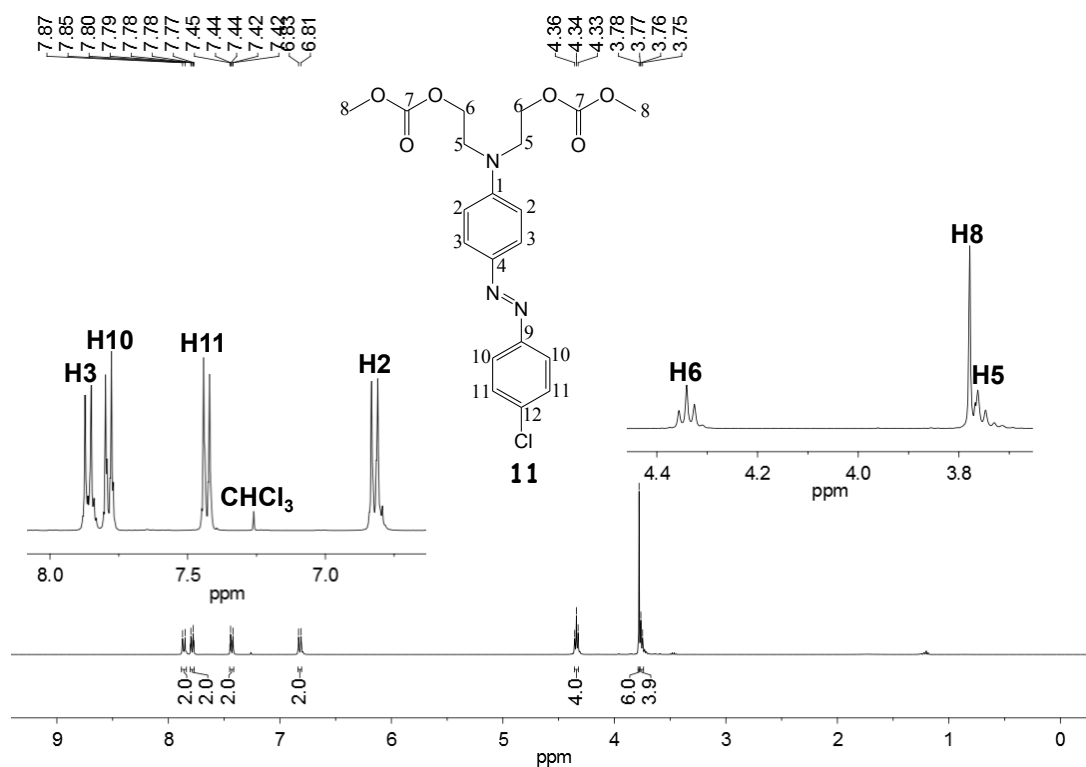


Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **10**.

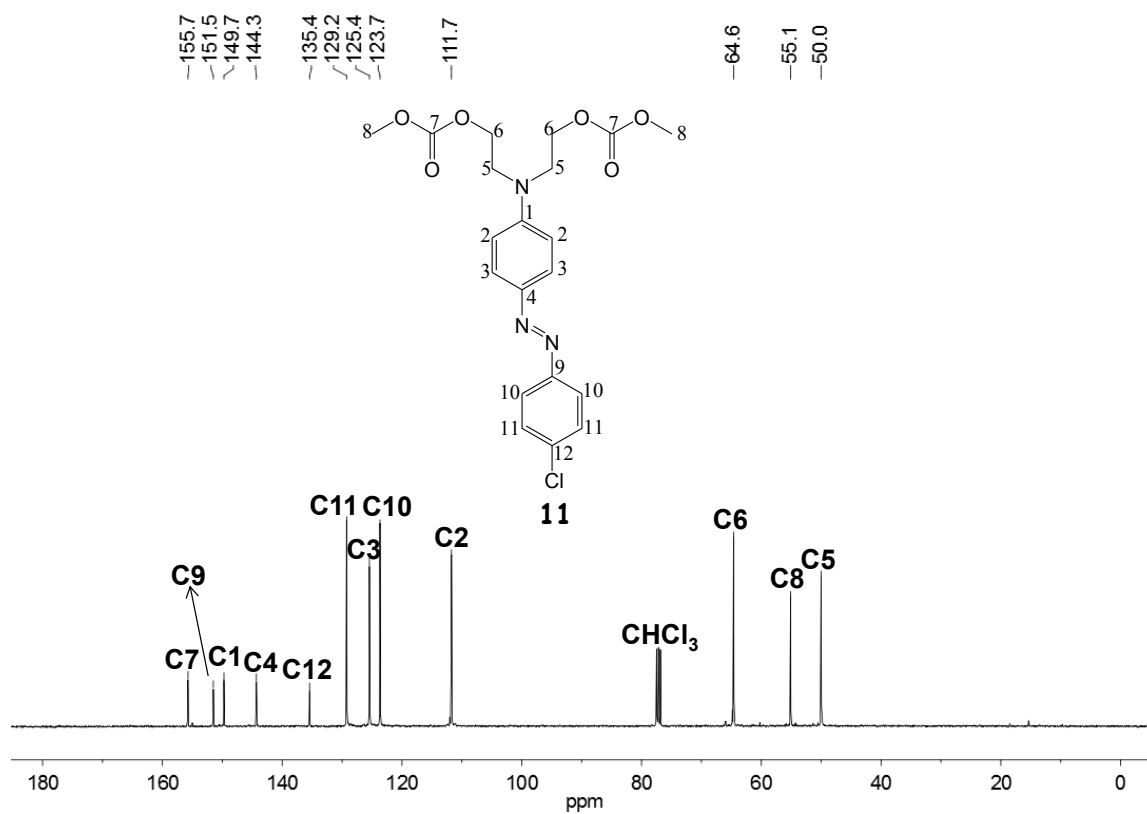


Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **10**. (região alifática)Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **10**. (região aromática)

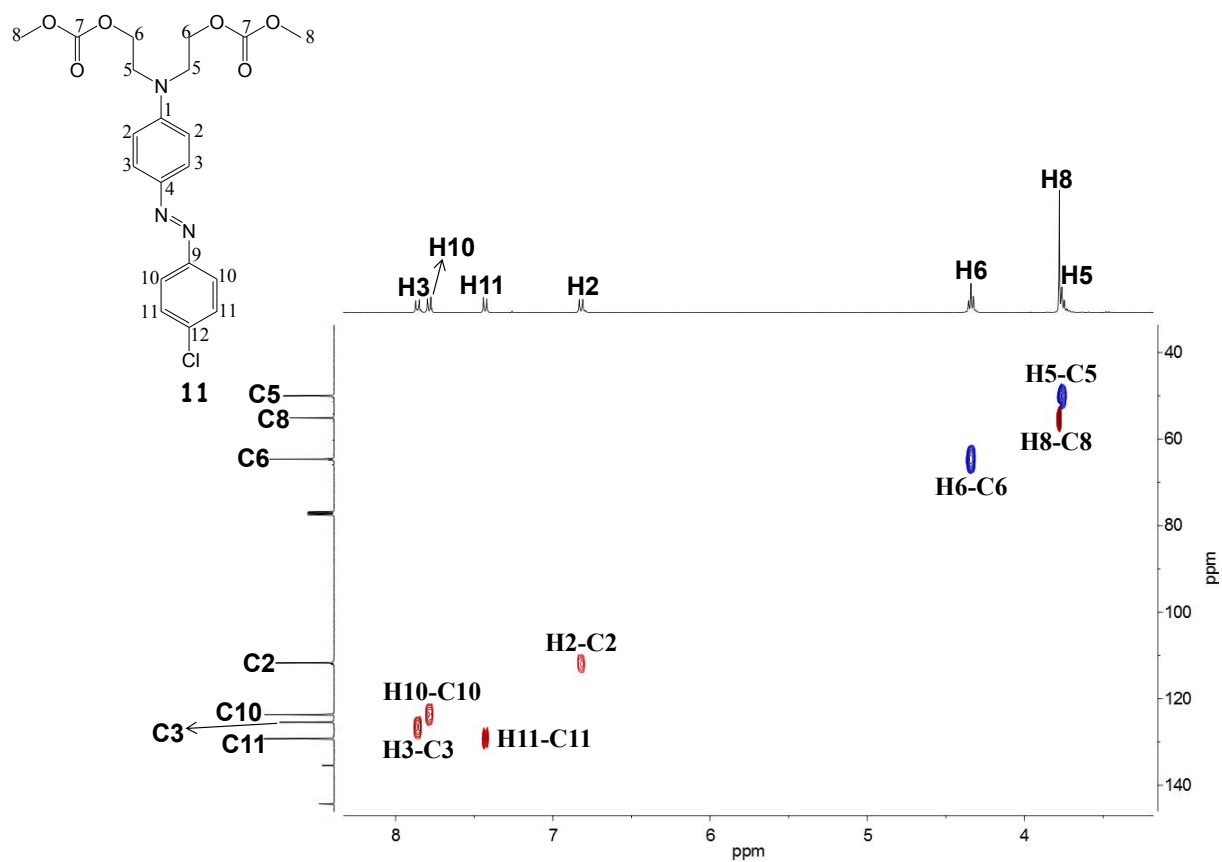
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **11**.



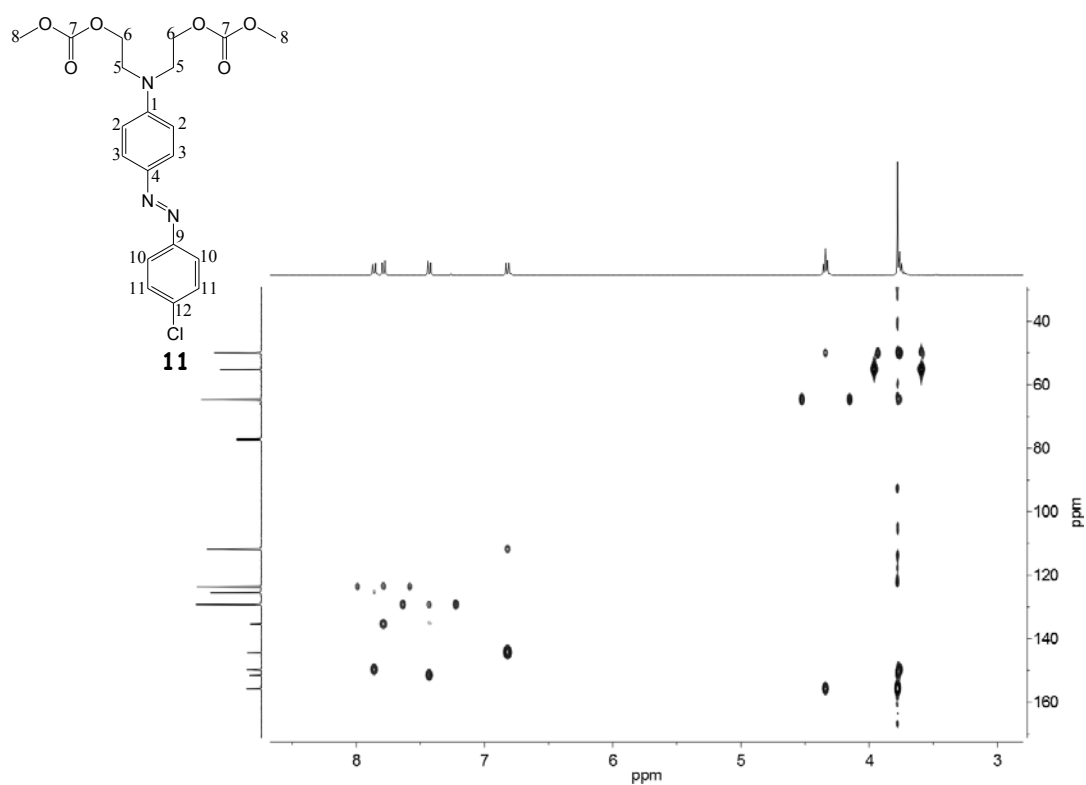
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **11**.

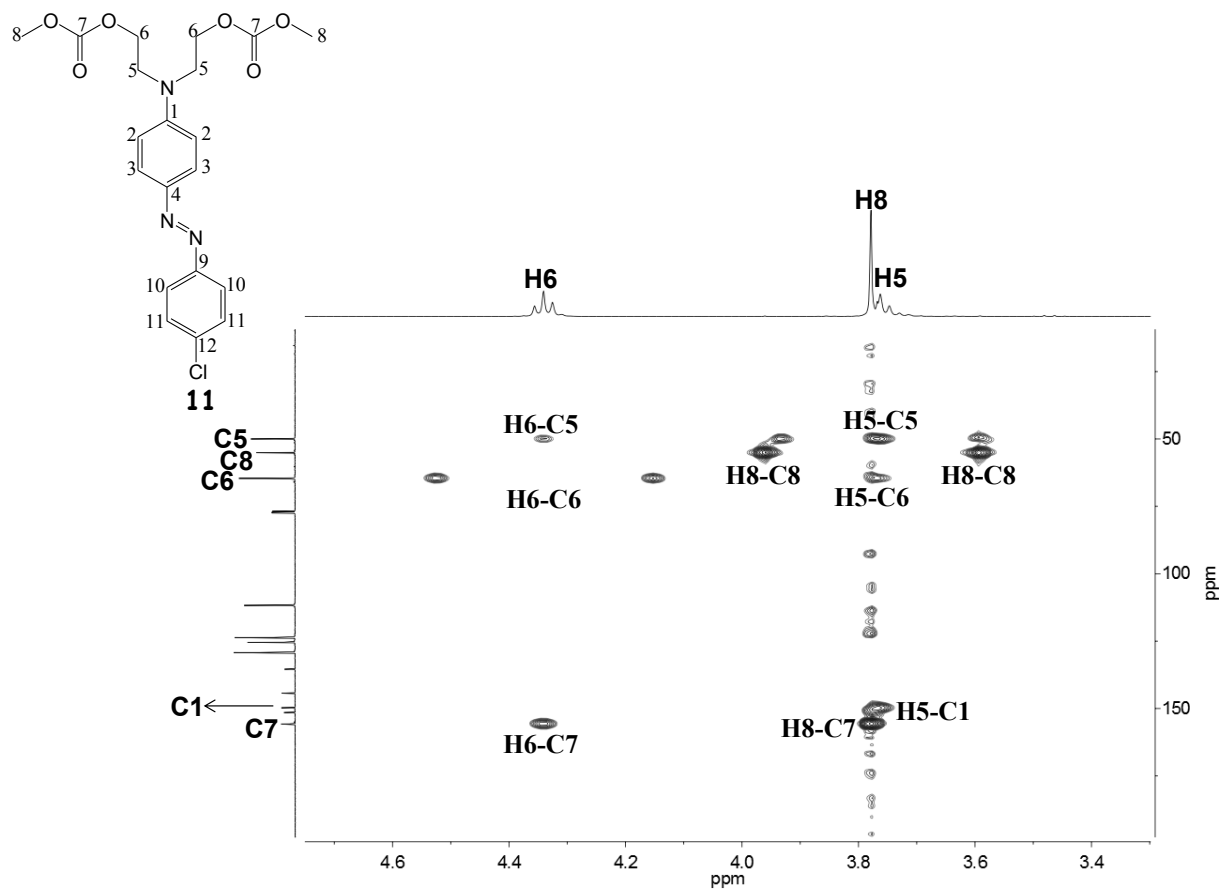
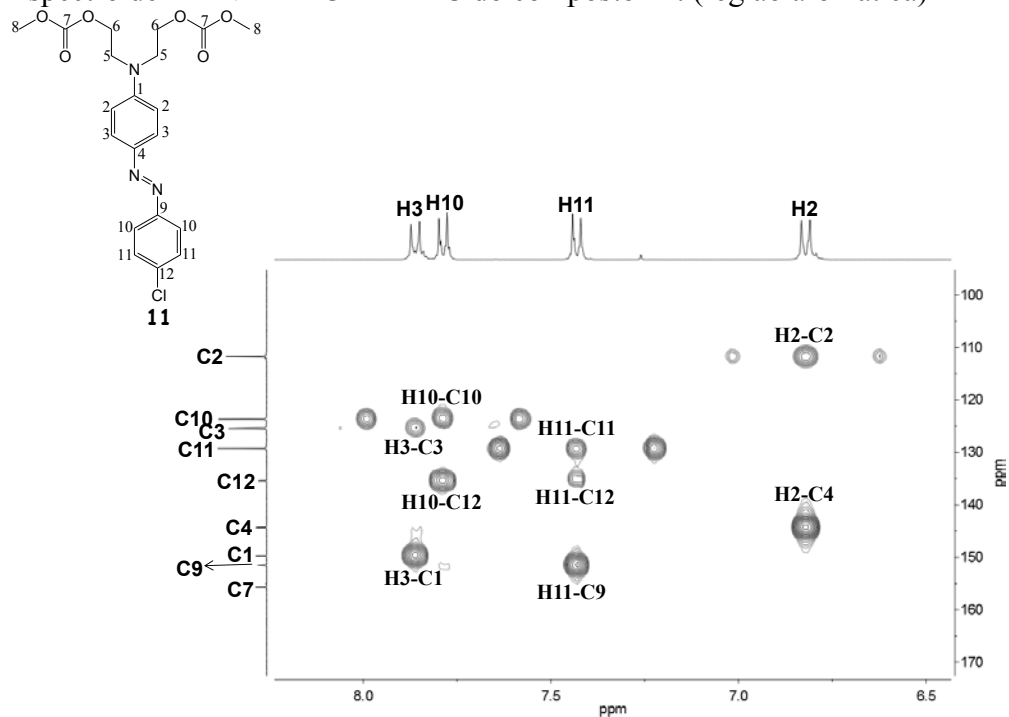


Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **11**.

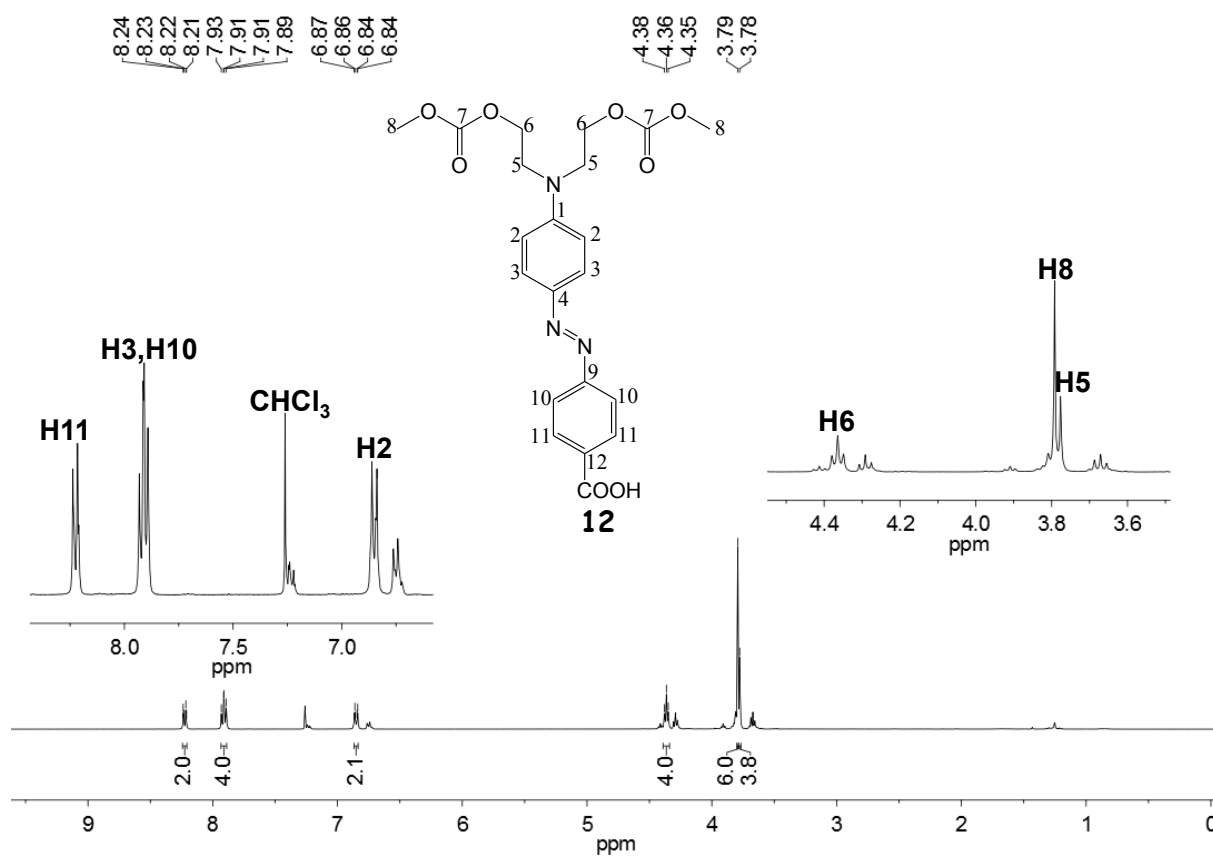


Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **11**.

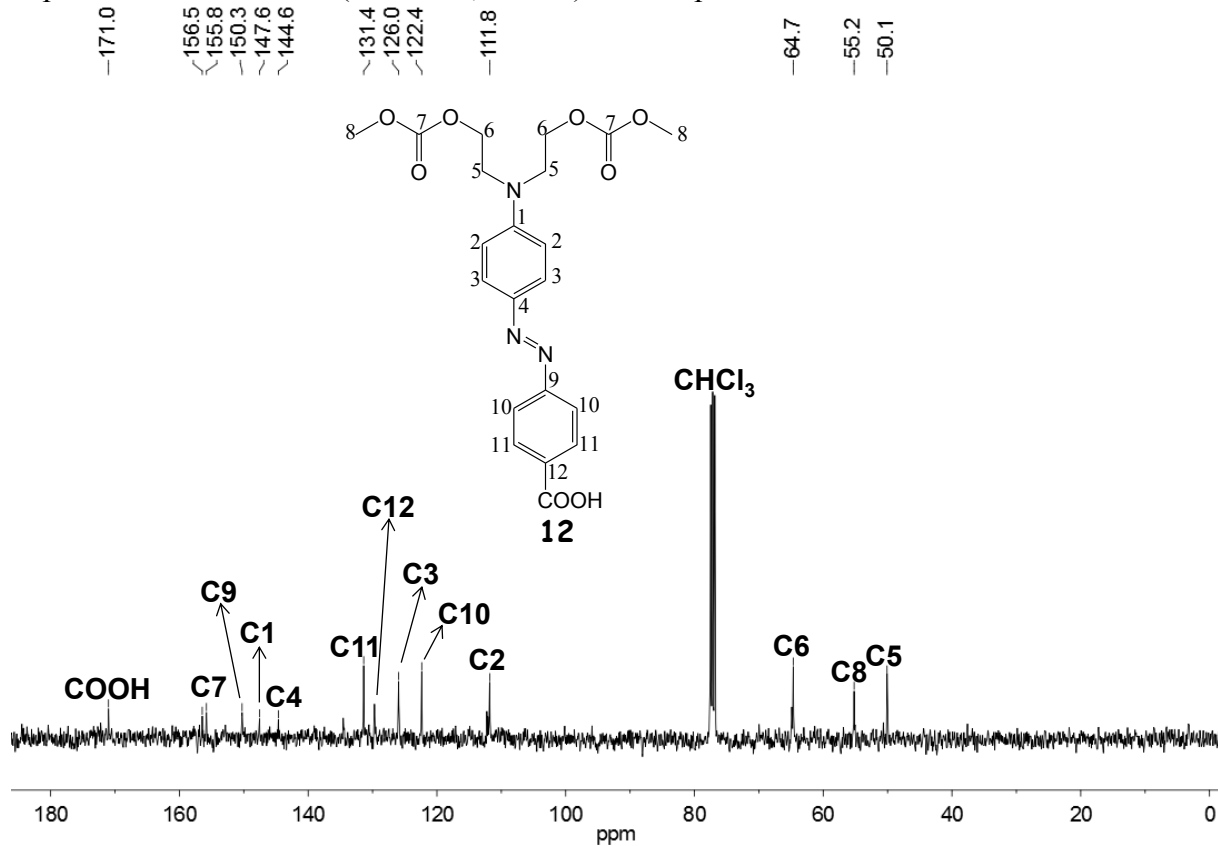


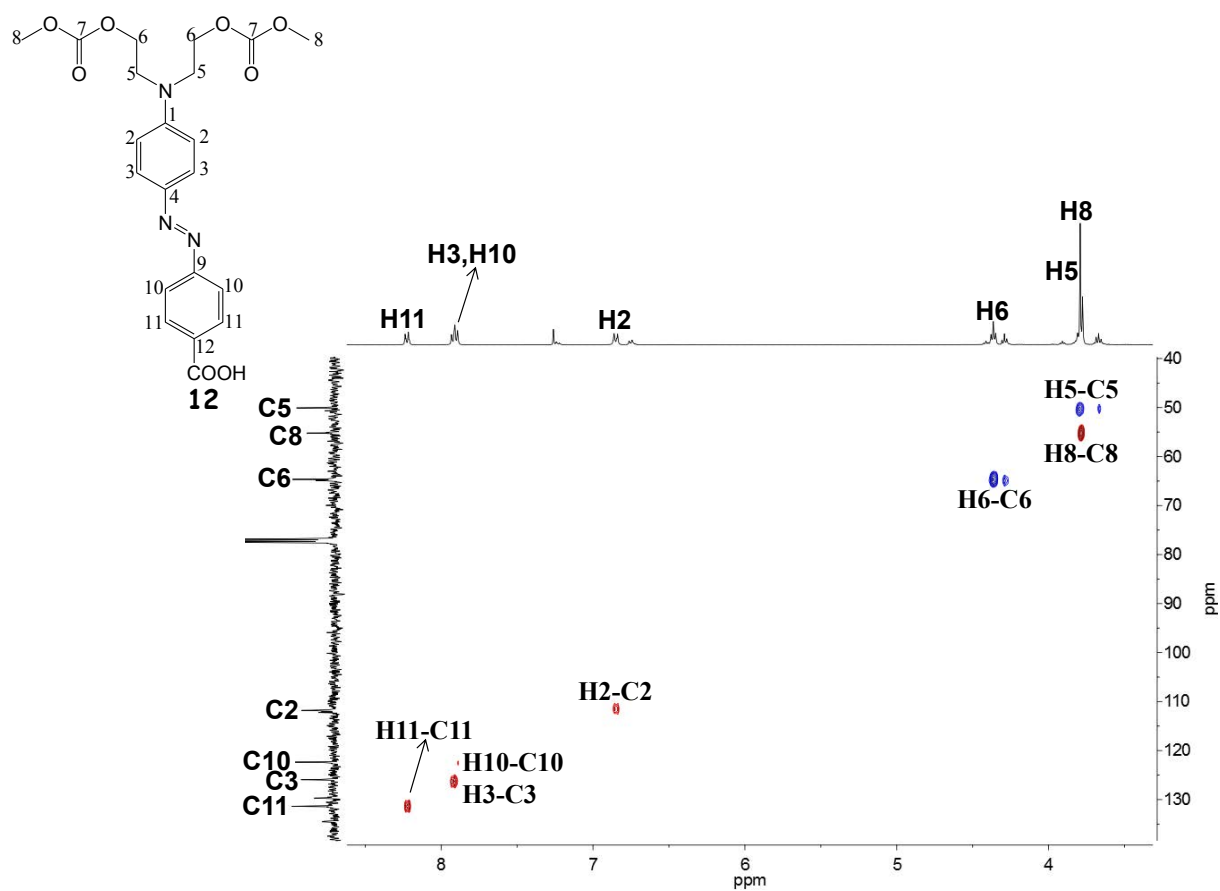
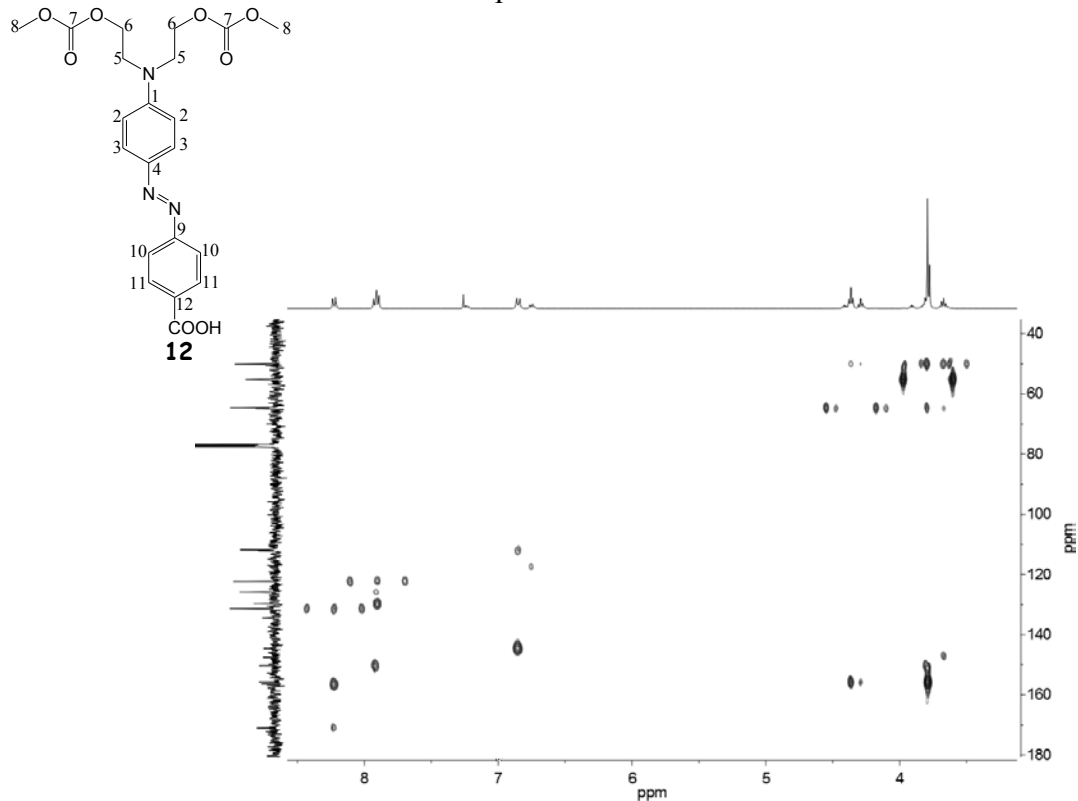
Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **11**. (região alifática)Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **11**. (região aromática)

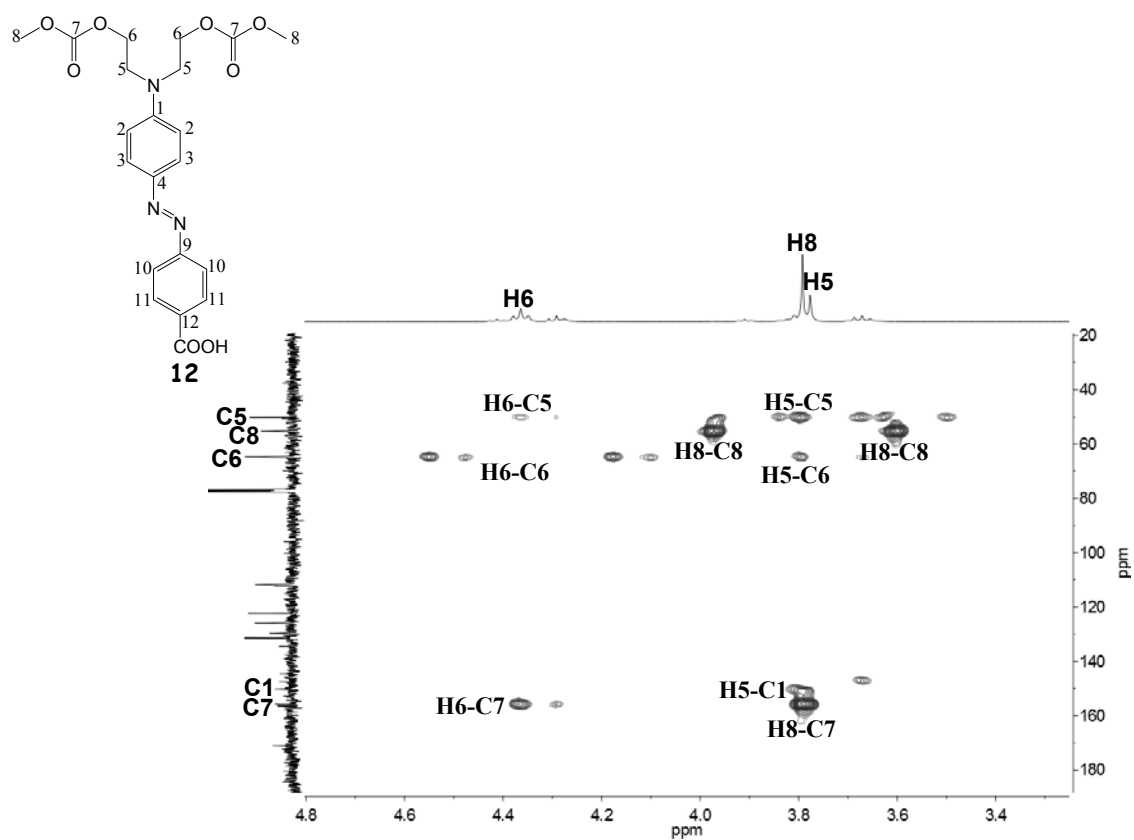
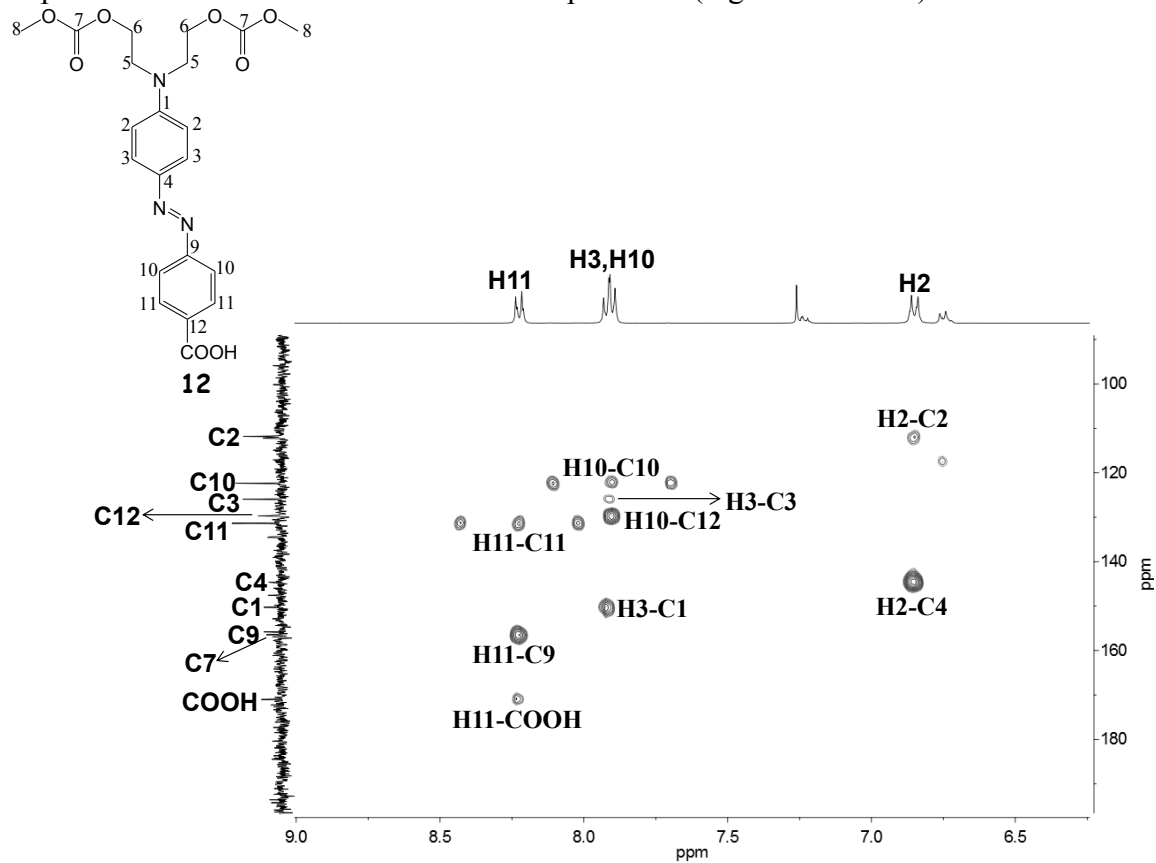
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **12**.



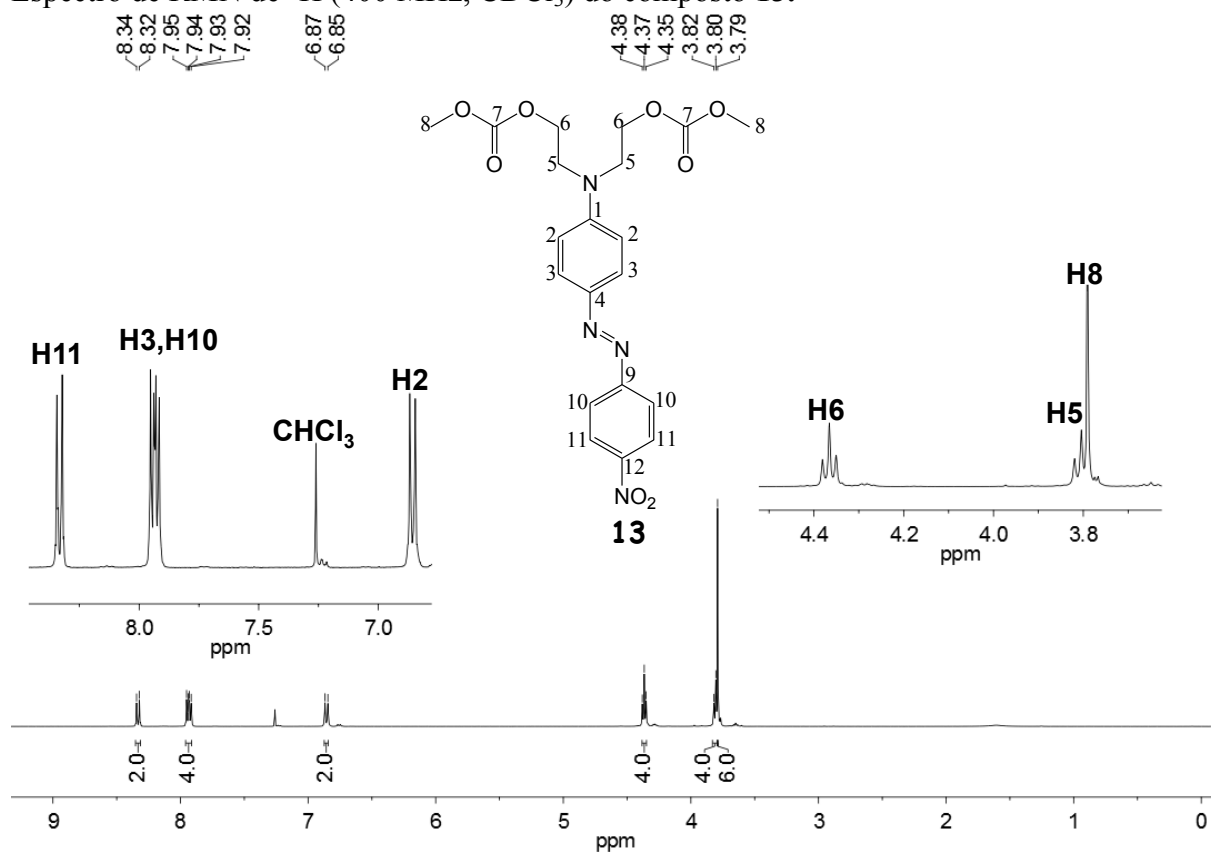
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **12**.



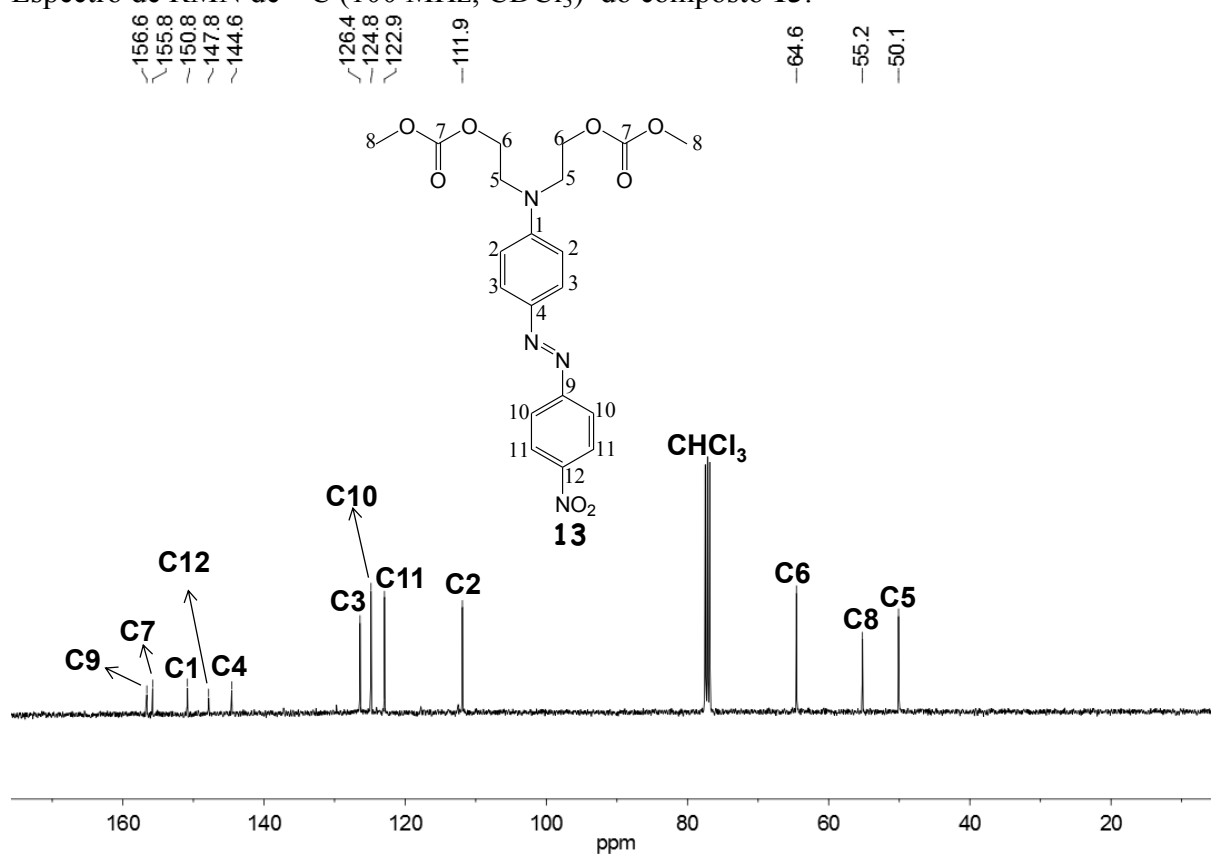
Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **12**.Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **12**.

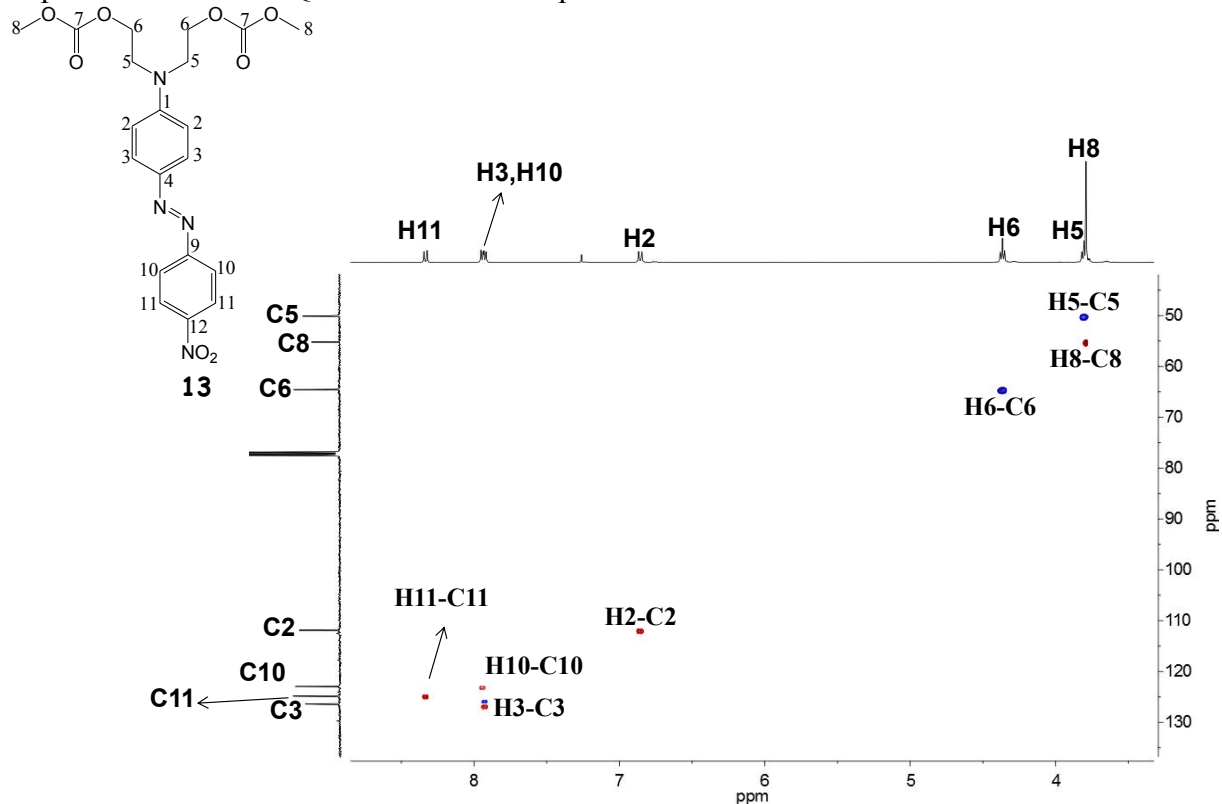
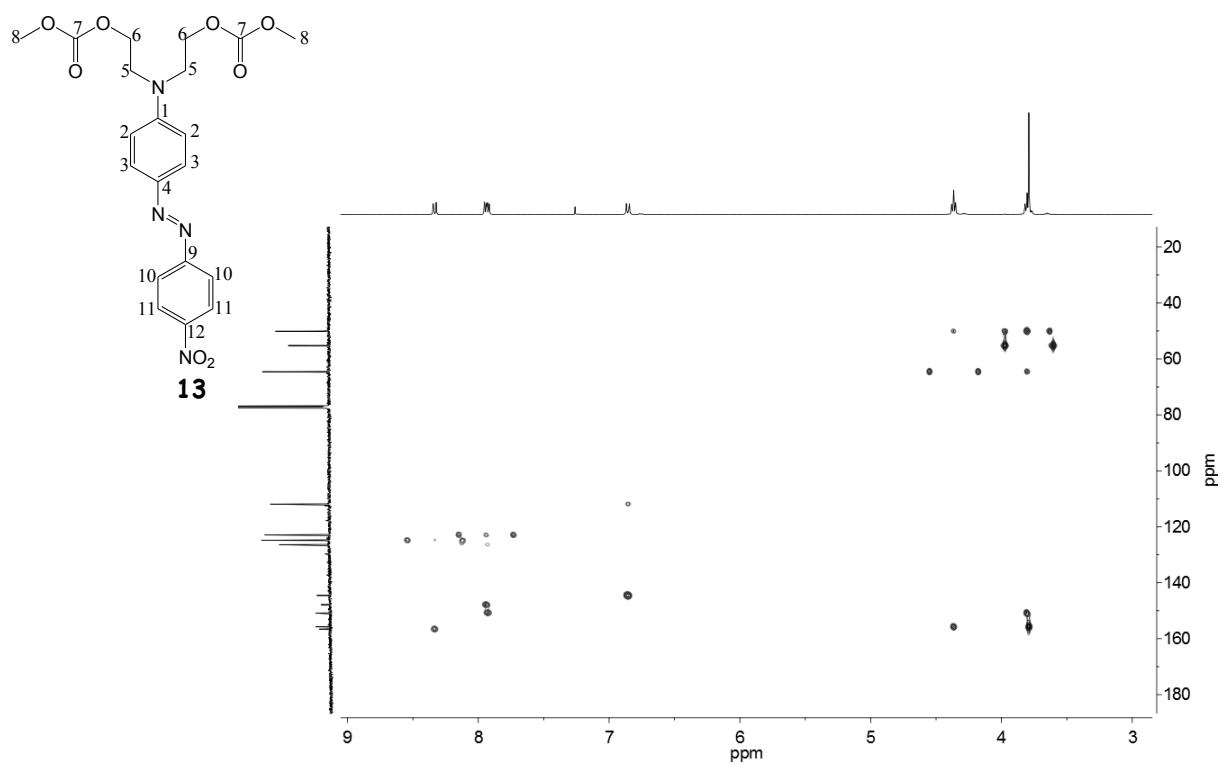
Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **12**. (região alifática)Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **12**. (região aromática)

Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **13**.

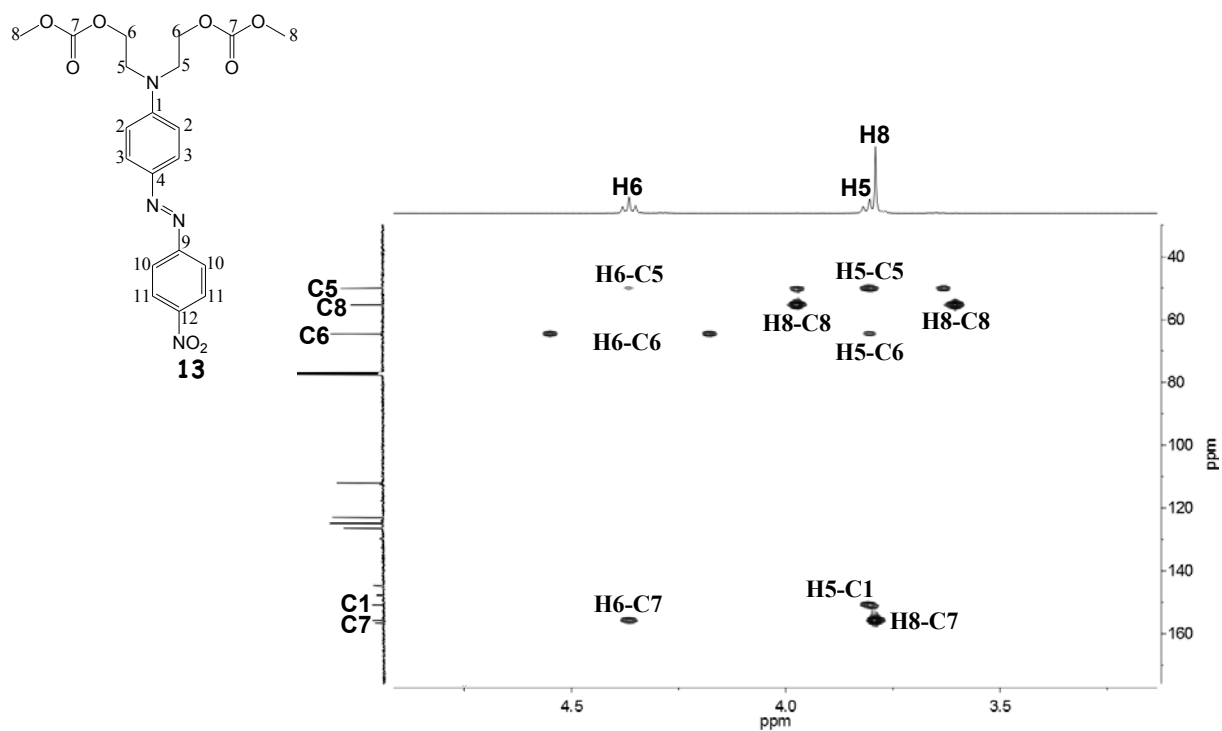


Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **13**.

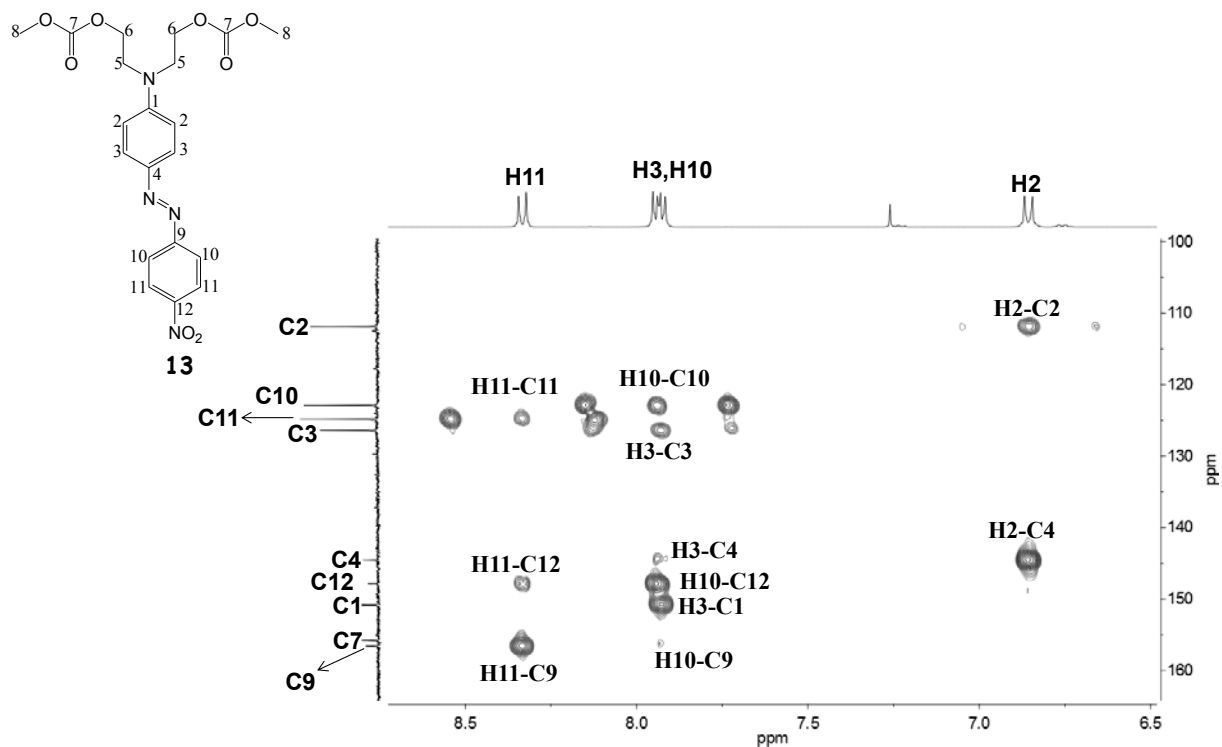


Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **13**.Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **13**.

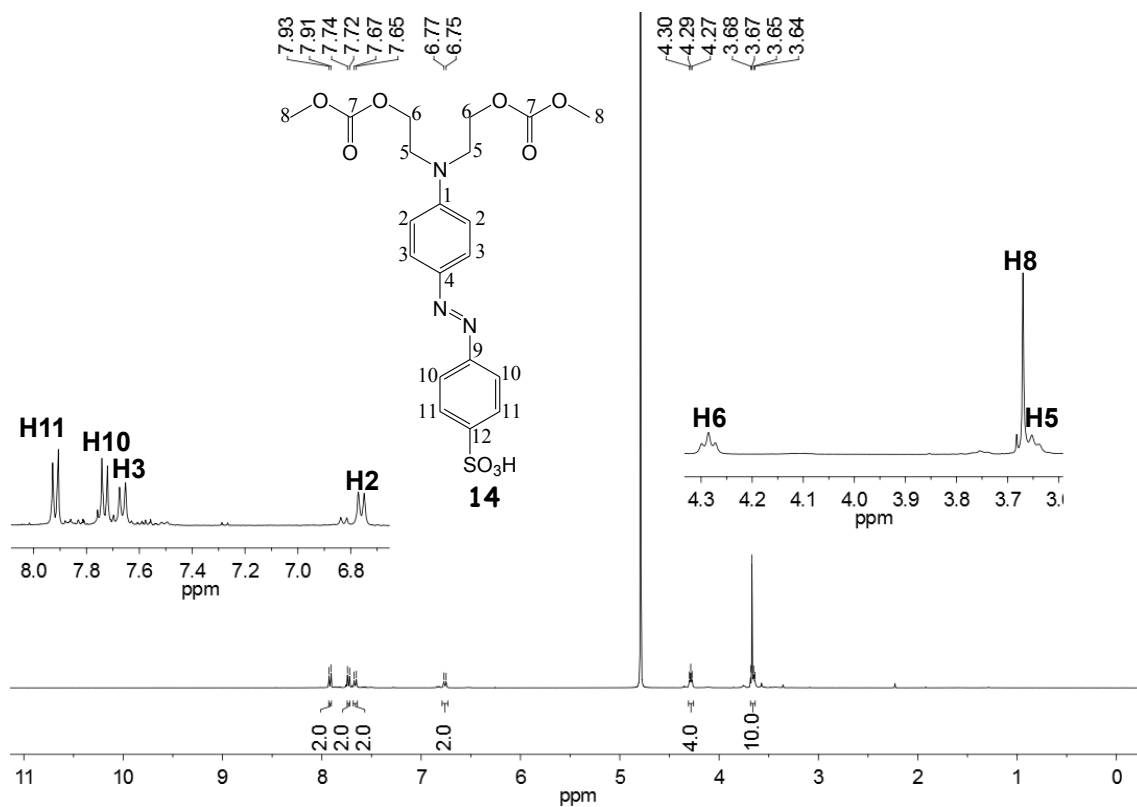
Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **13**. (região alifática)



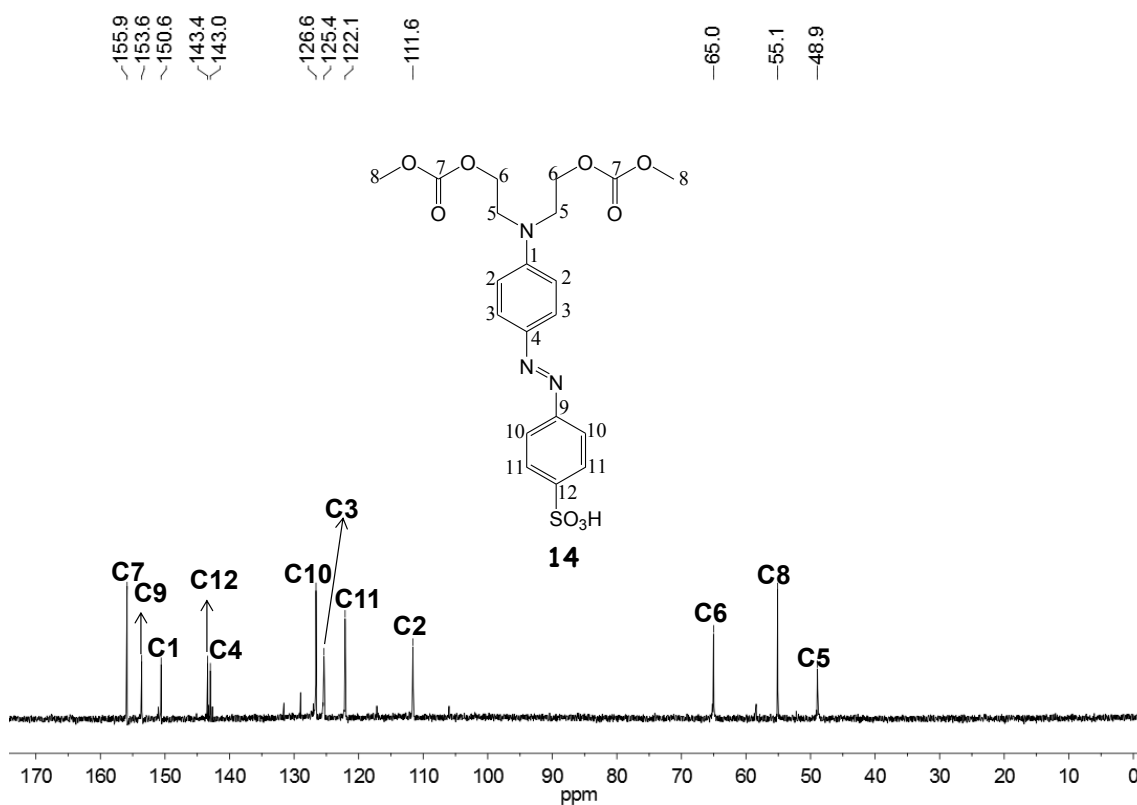
Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **13**. (região aromática)

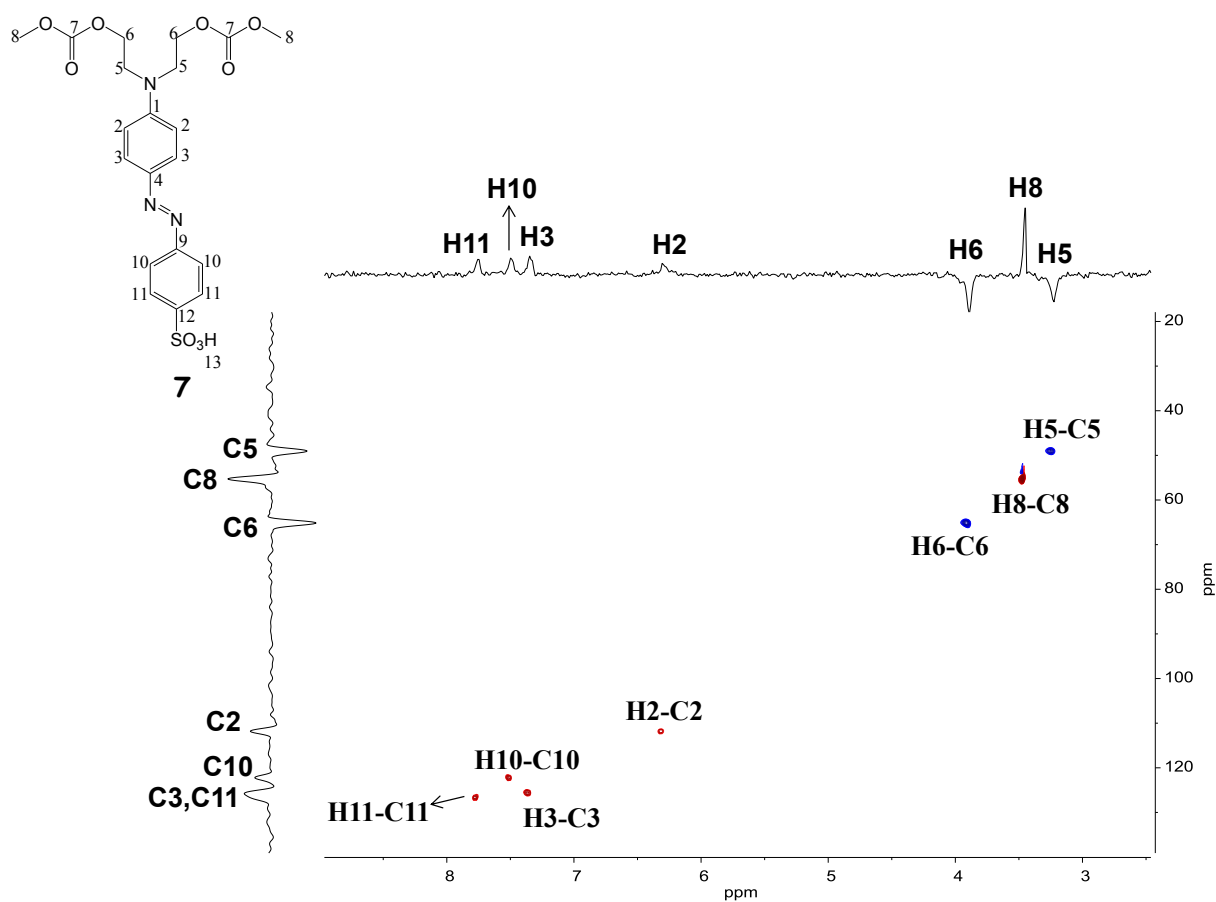
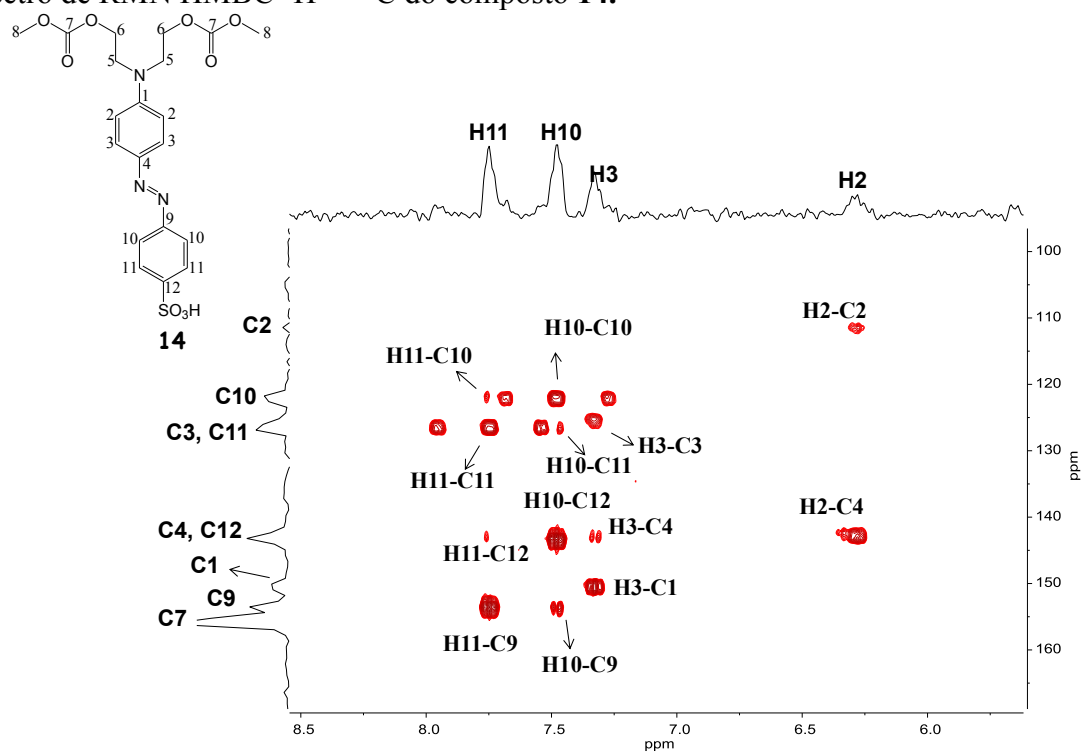


Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) do composto **14**.

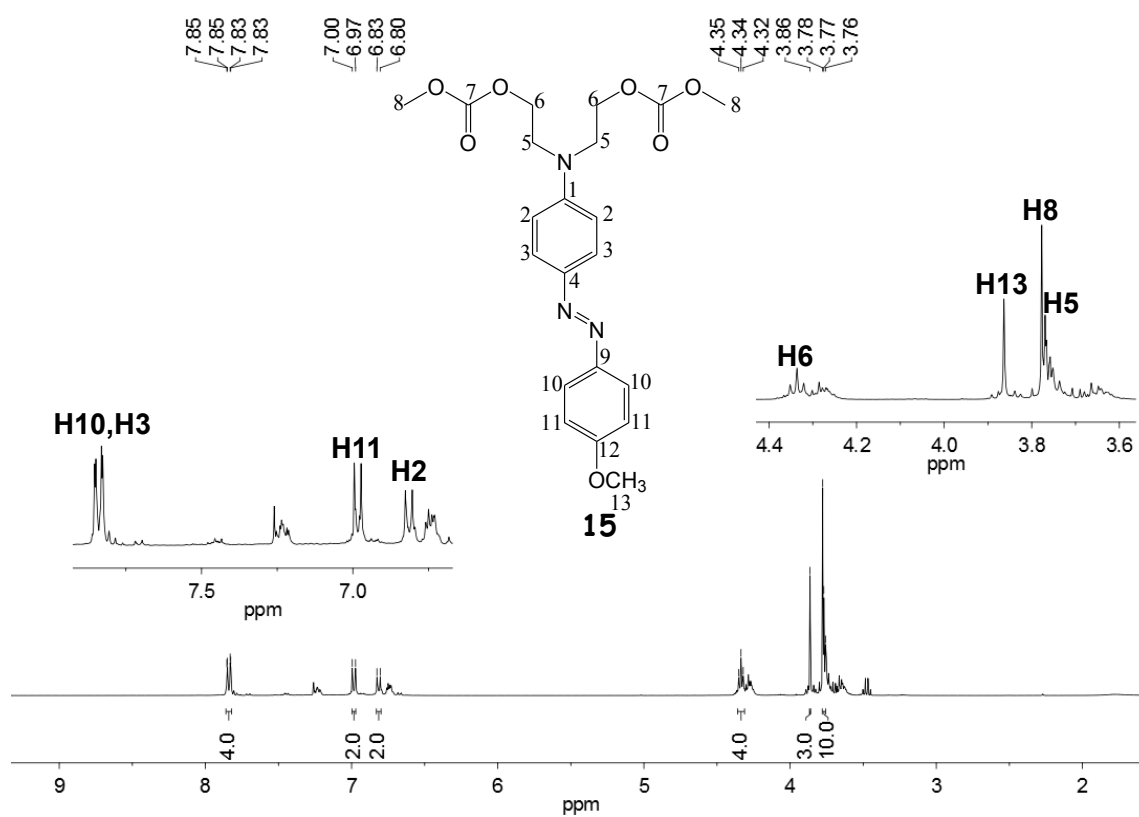


Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, D_2O) do composto **14**.

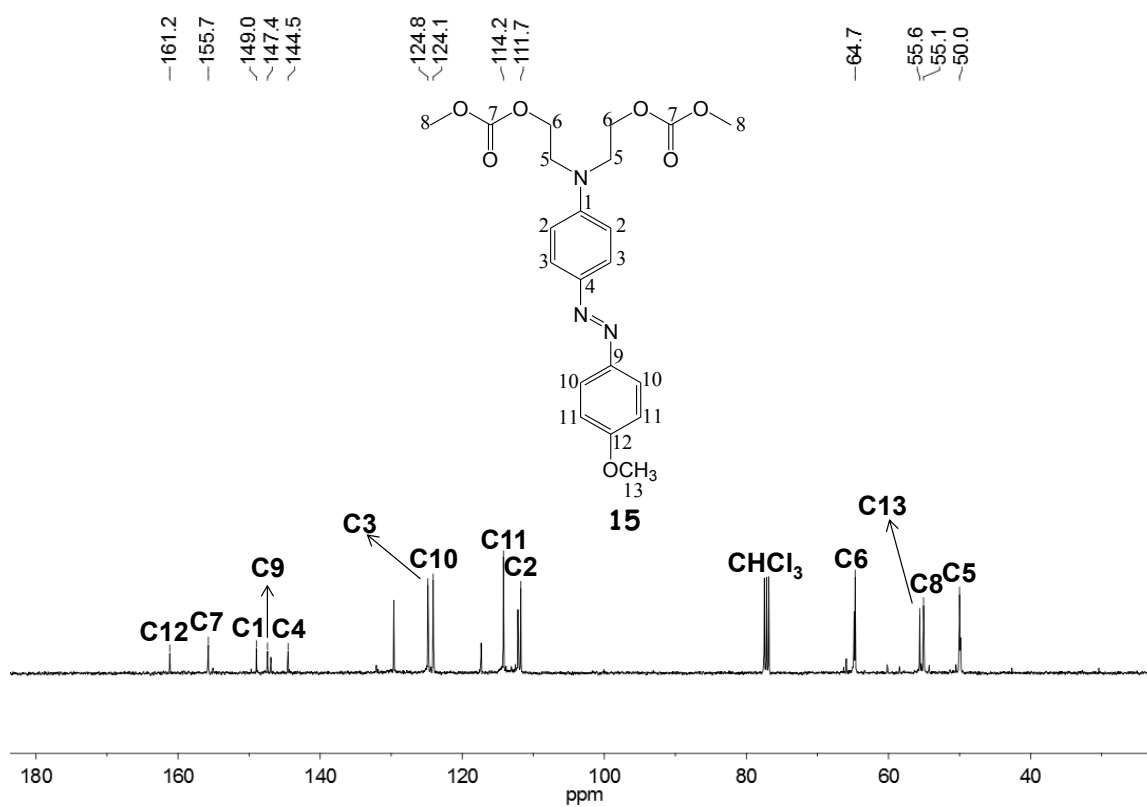


Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **14**.Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **14**.

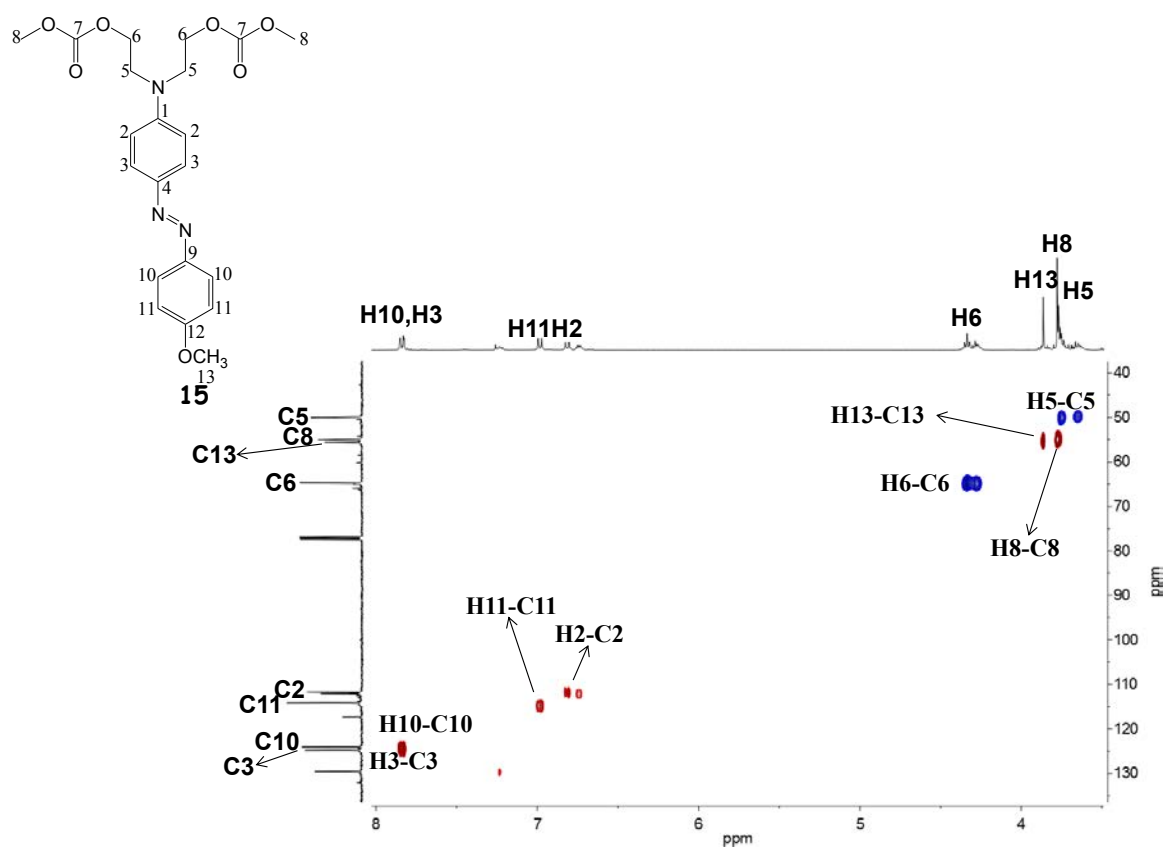
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **15**.



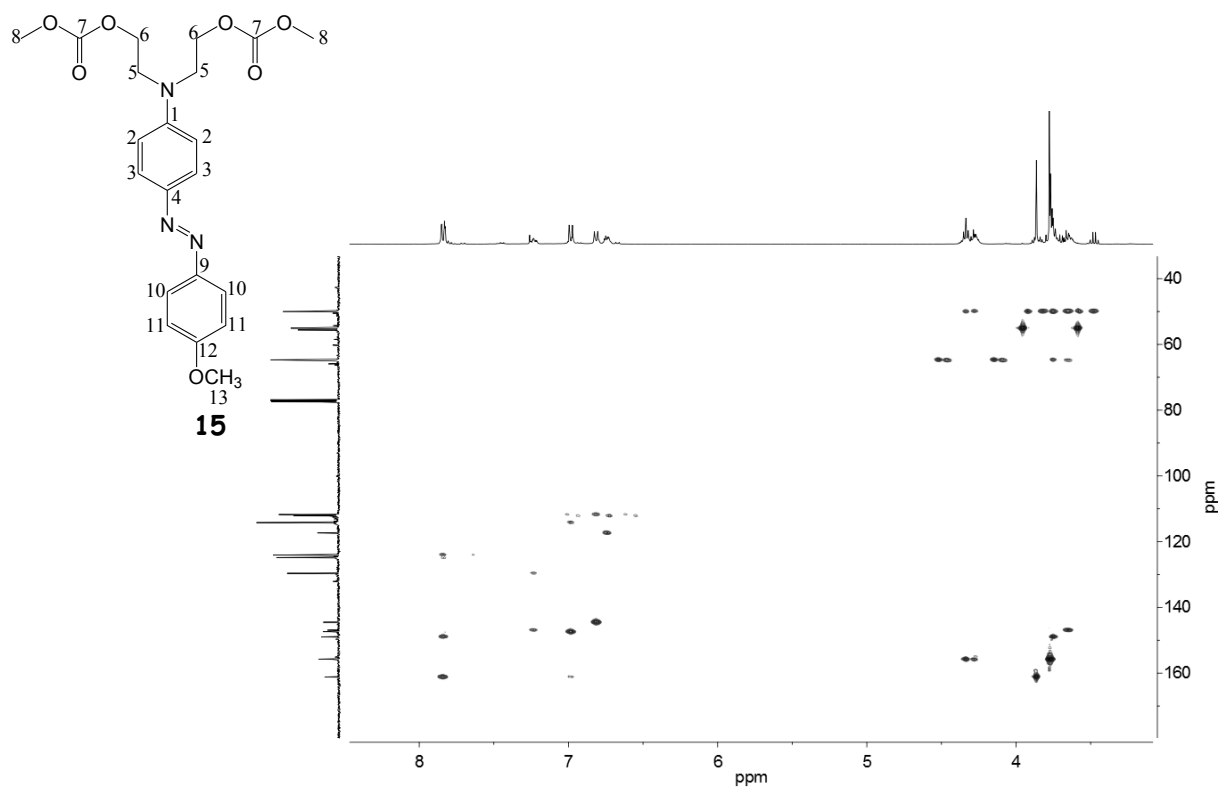
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **15**.

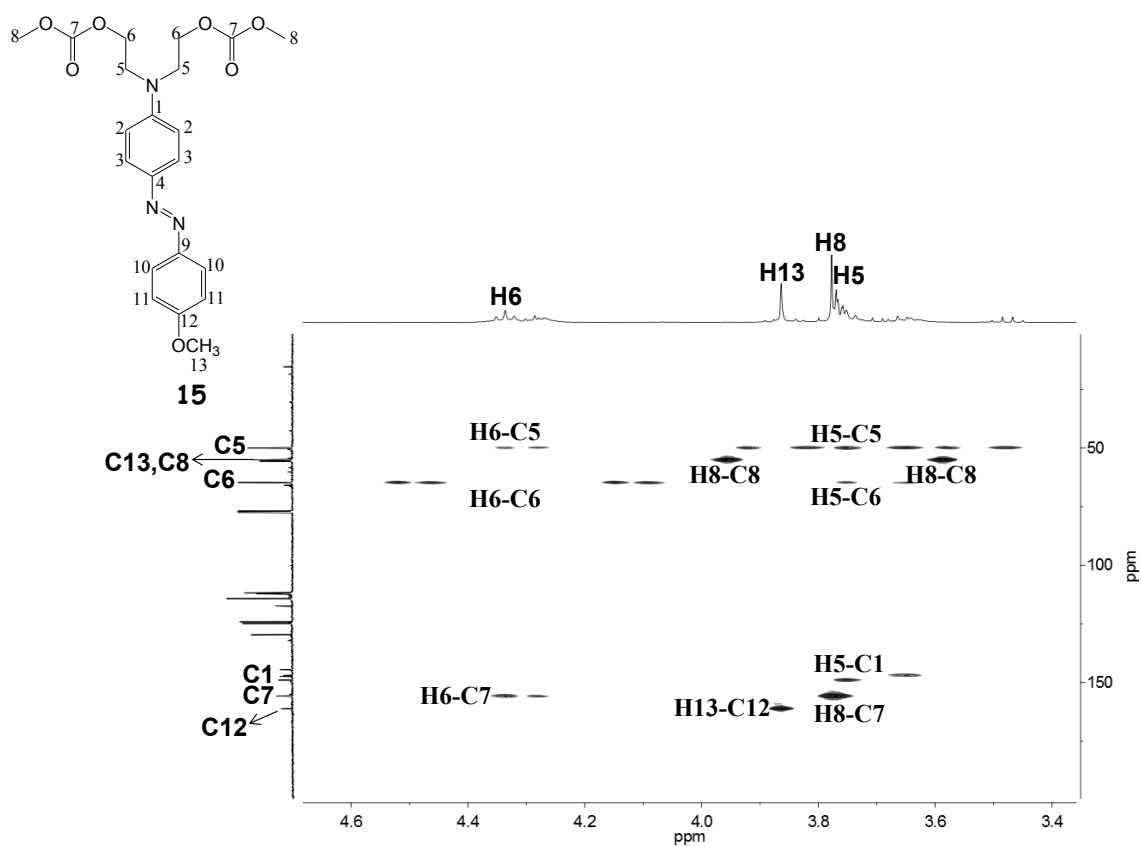
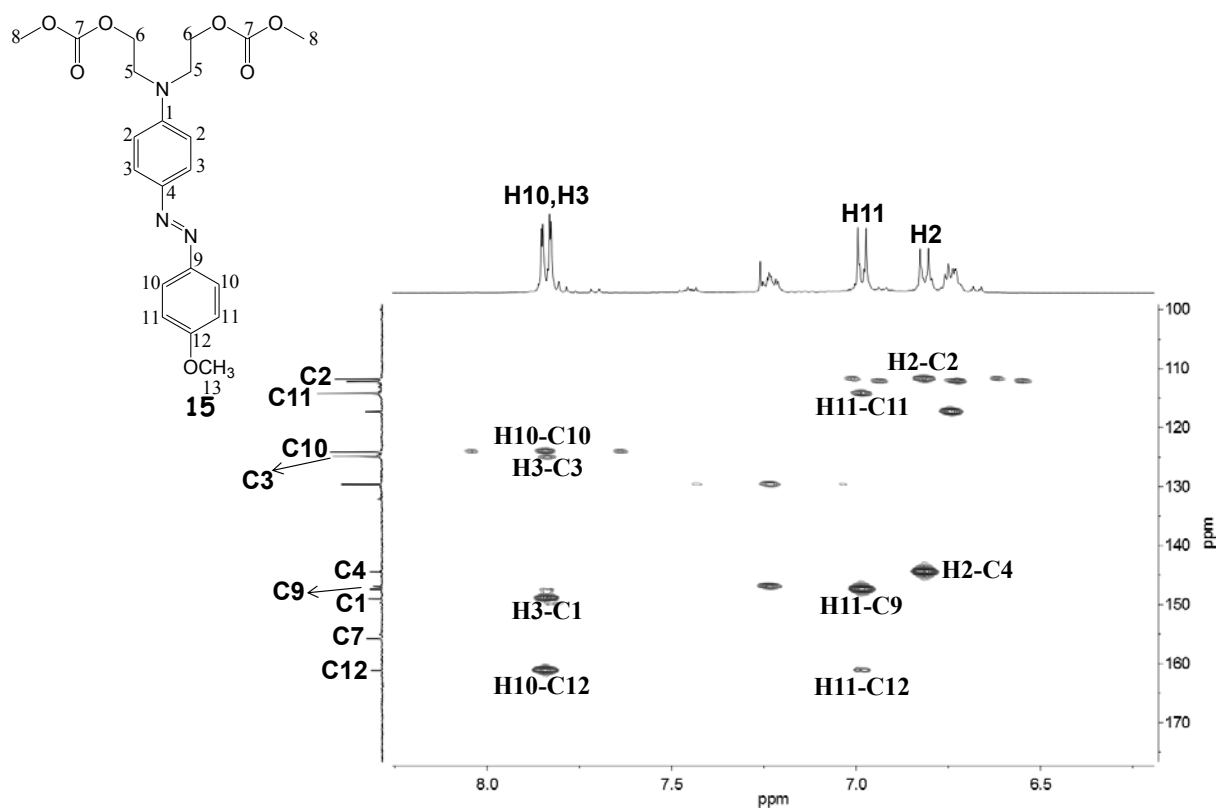


Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **15**.

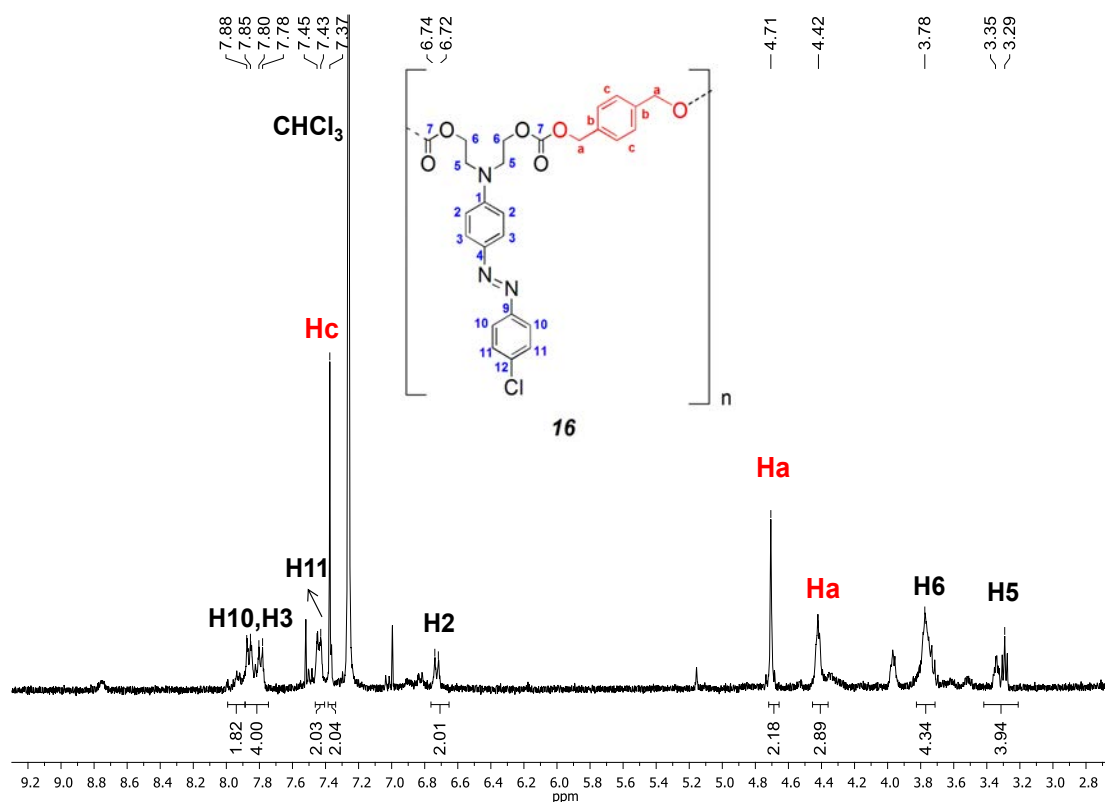


Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **15**.

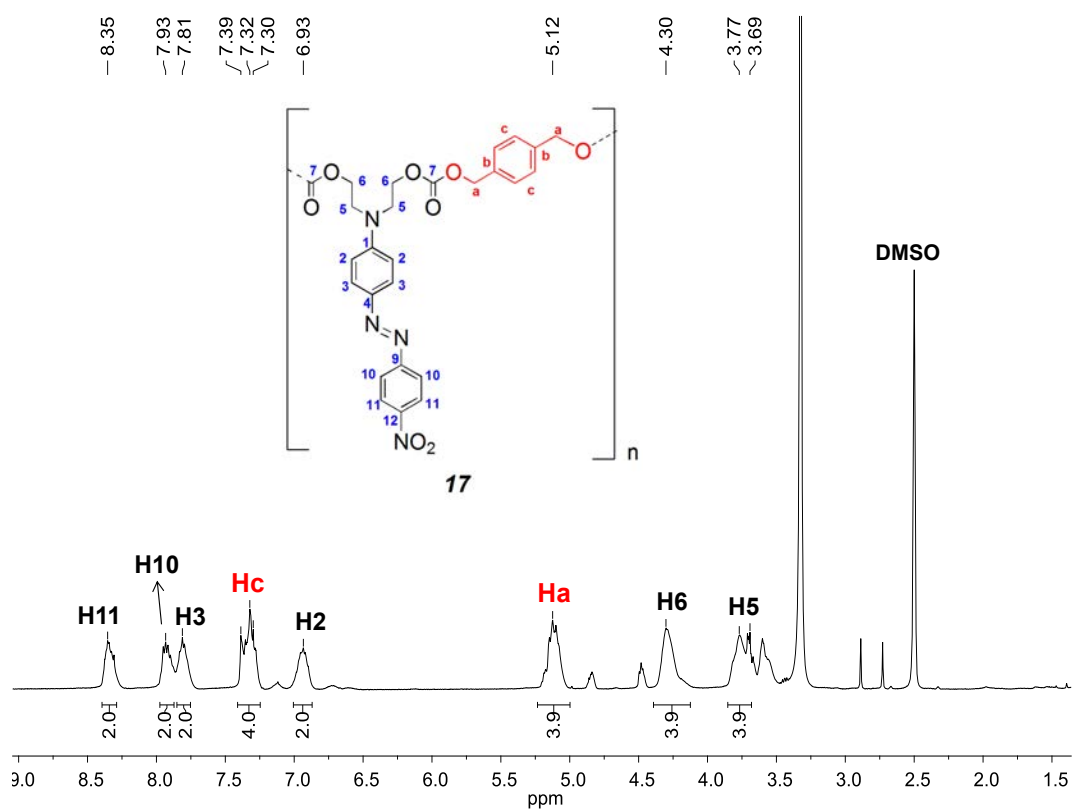


Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **15**. (região alifática)Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **15**. (região aromática)

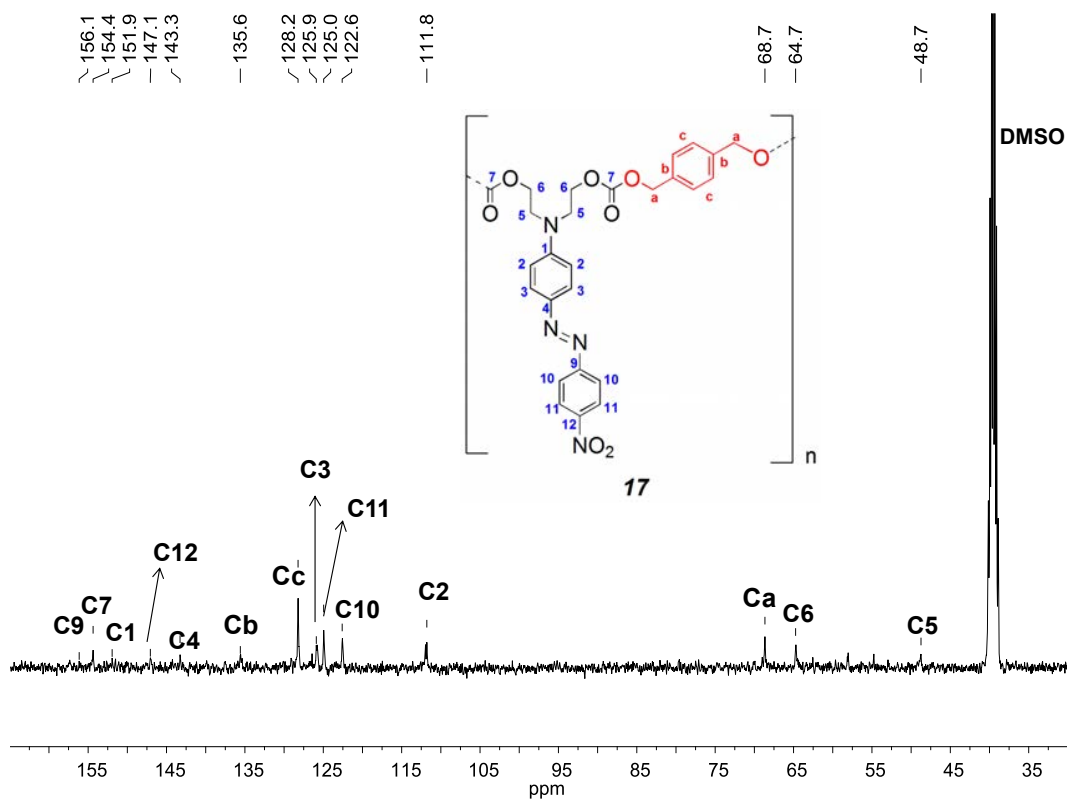
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **16**.



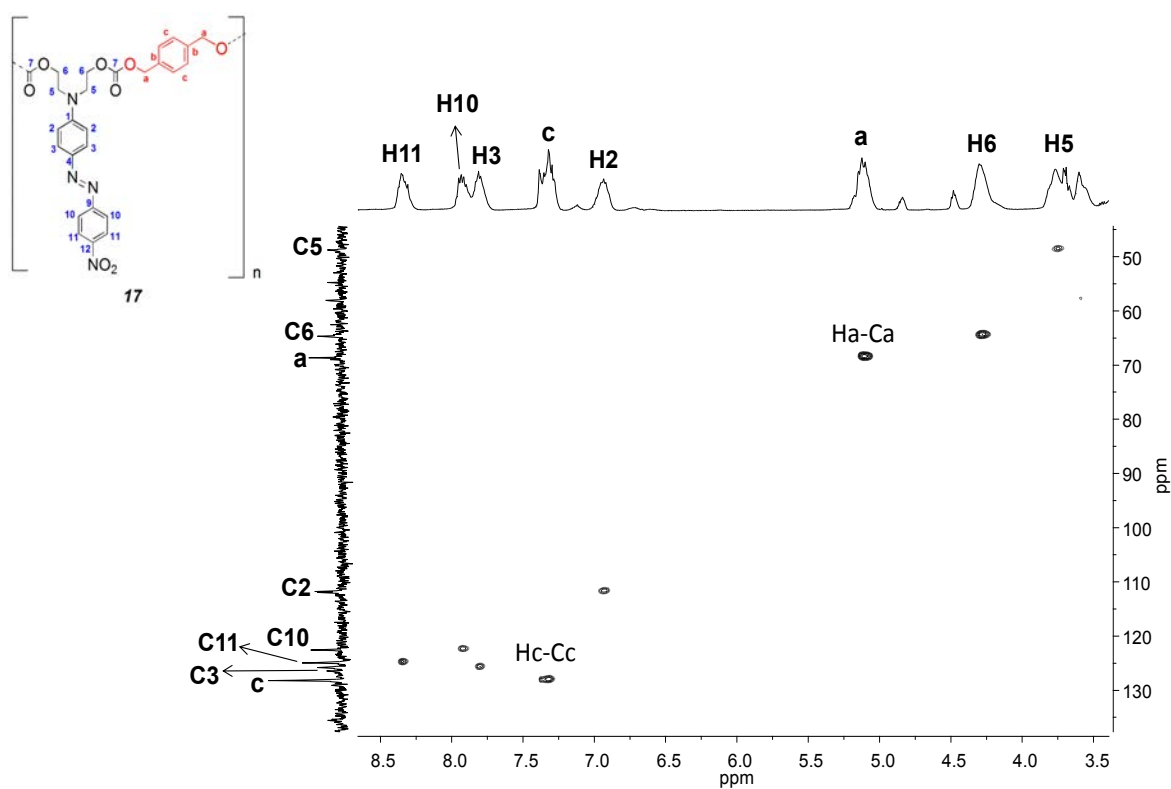
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6) do composto **17**.



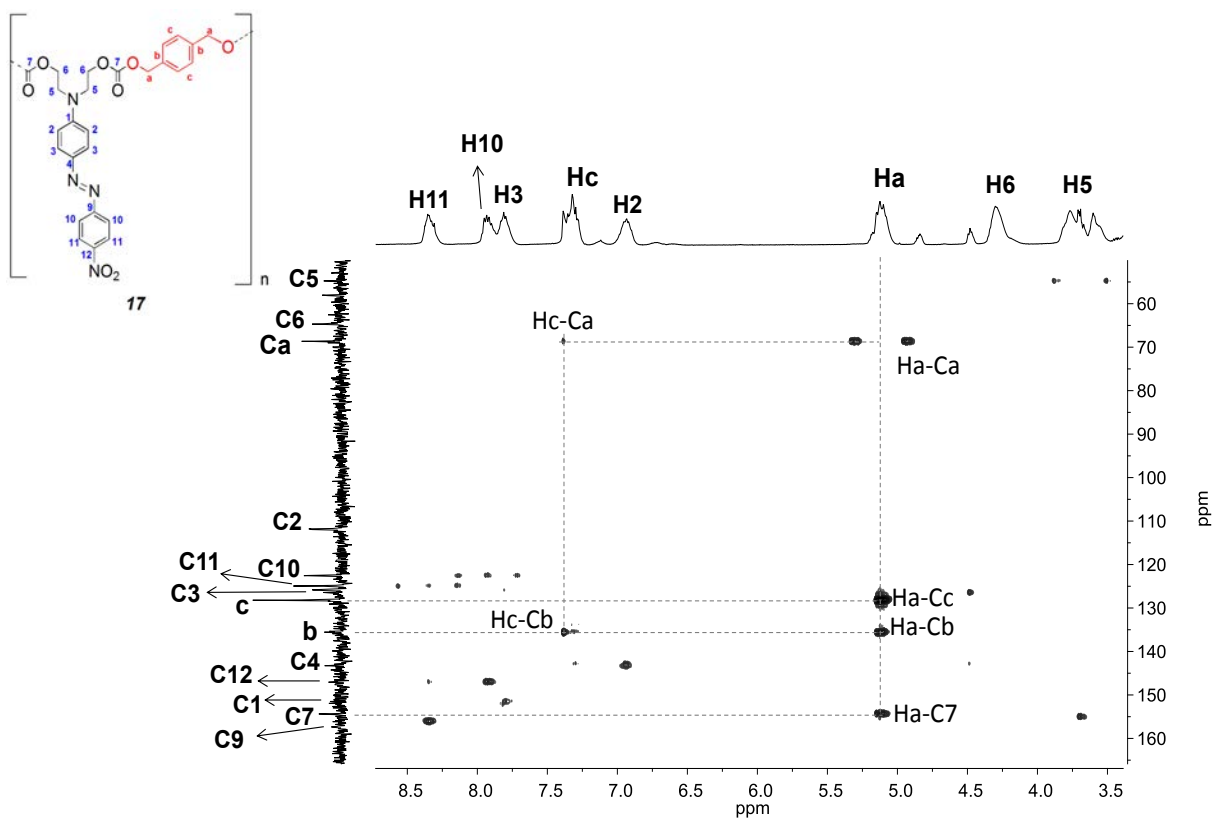
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto **17**.



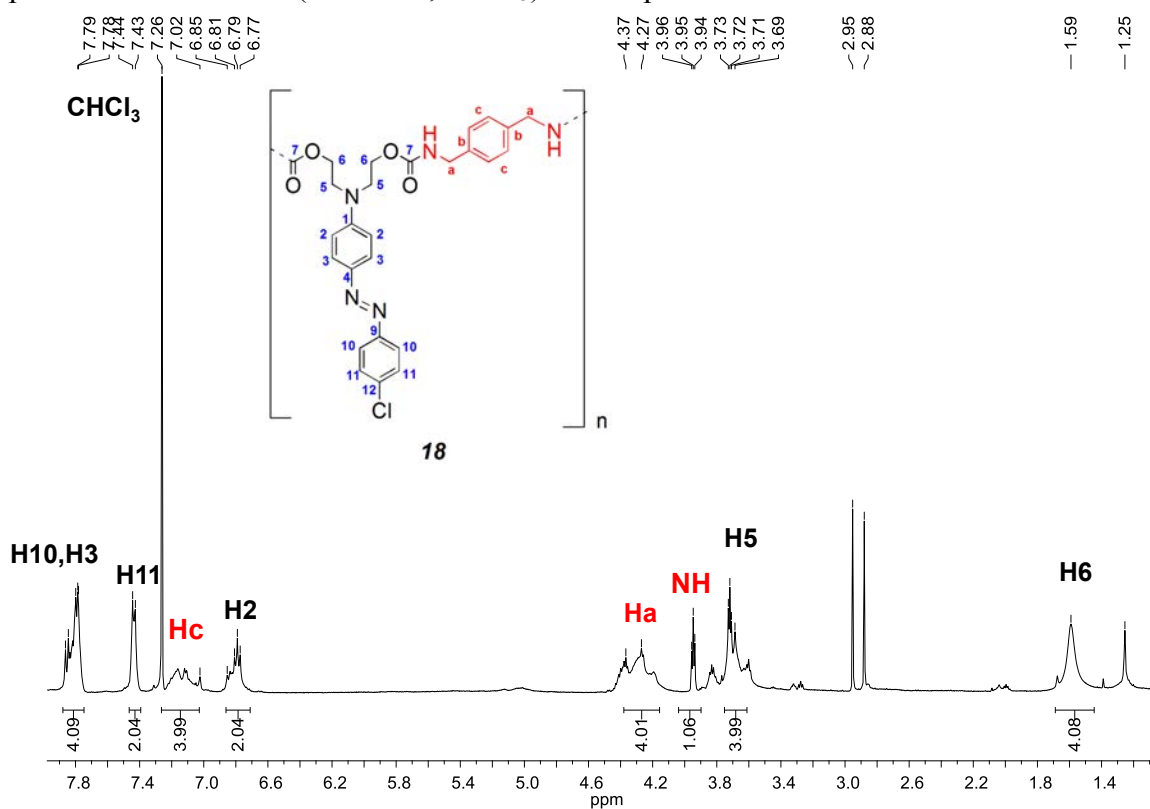
Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **17**.



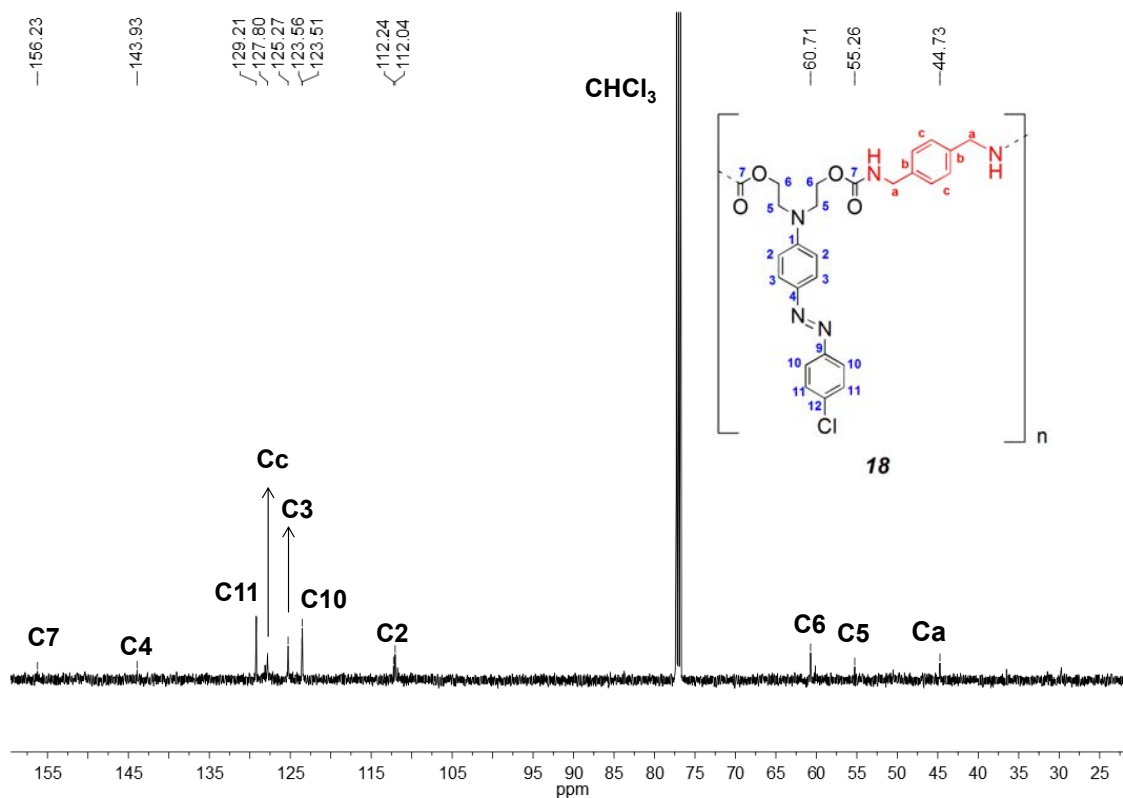
Espectro de RMN HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **17**.



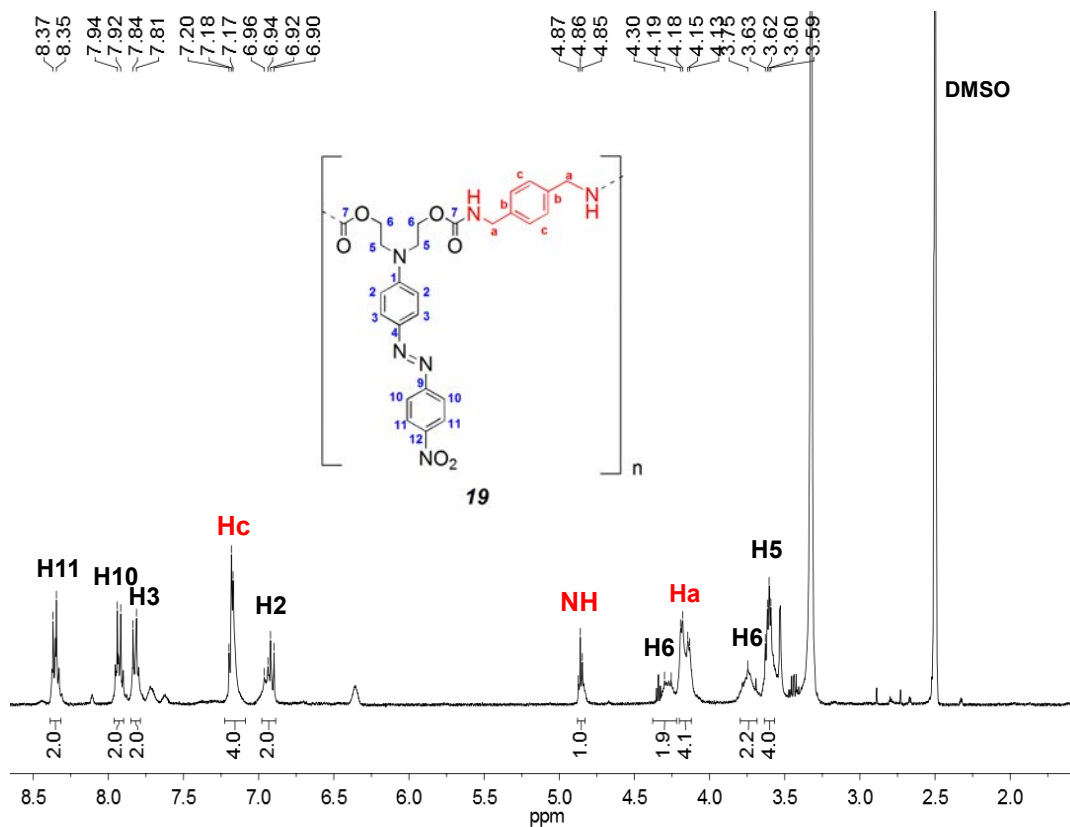
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **18**.



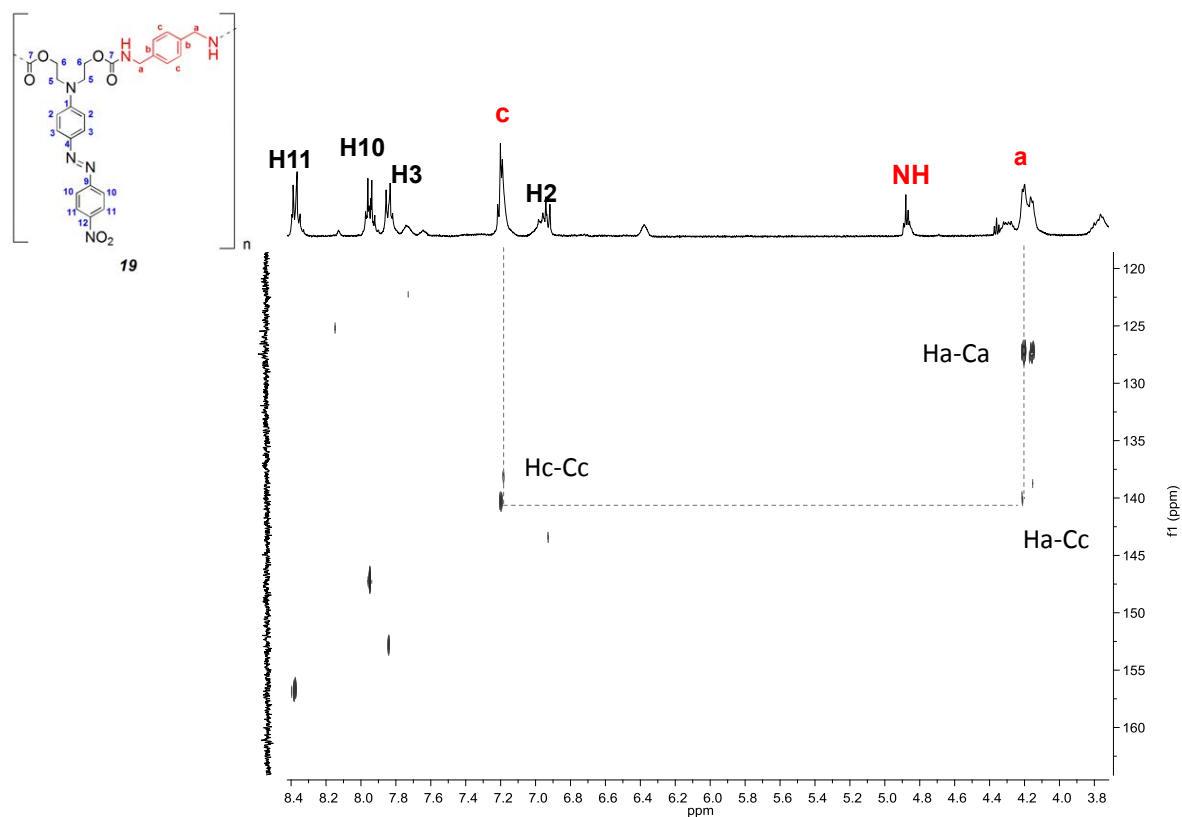
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **18**.



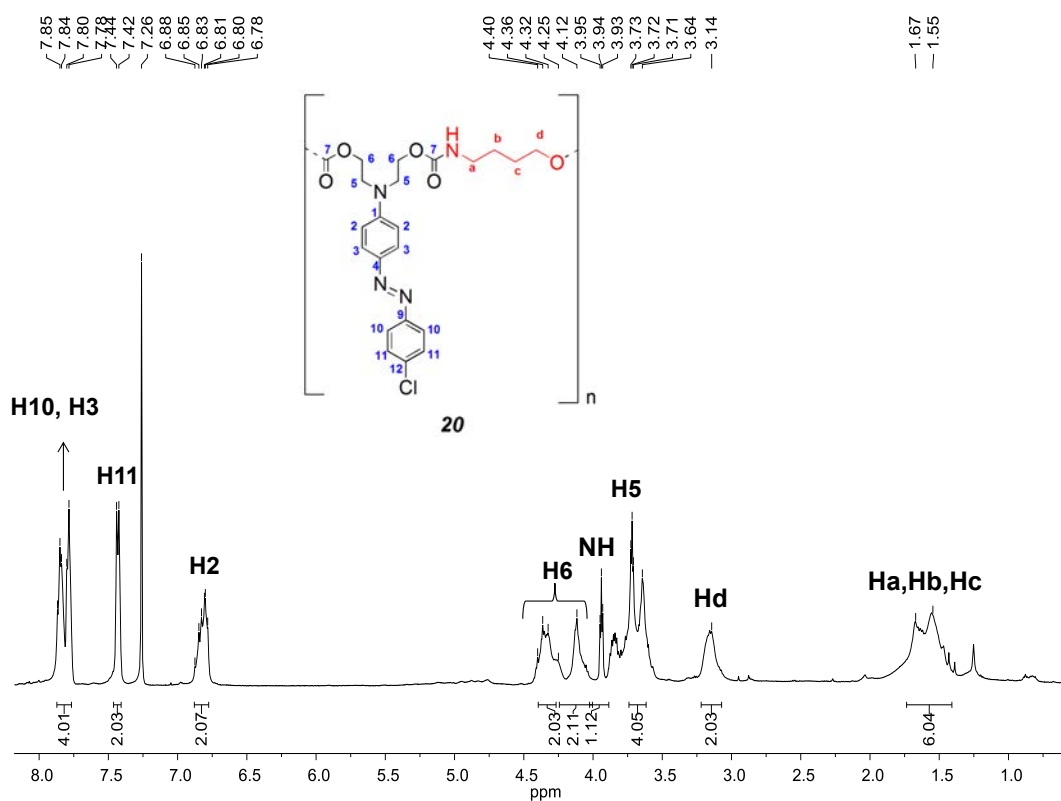
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do composto **19**.



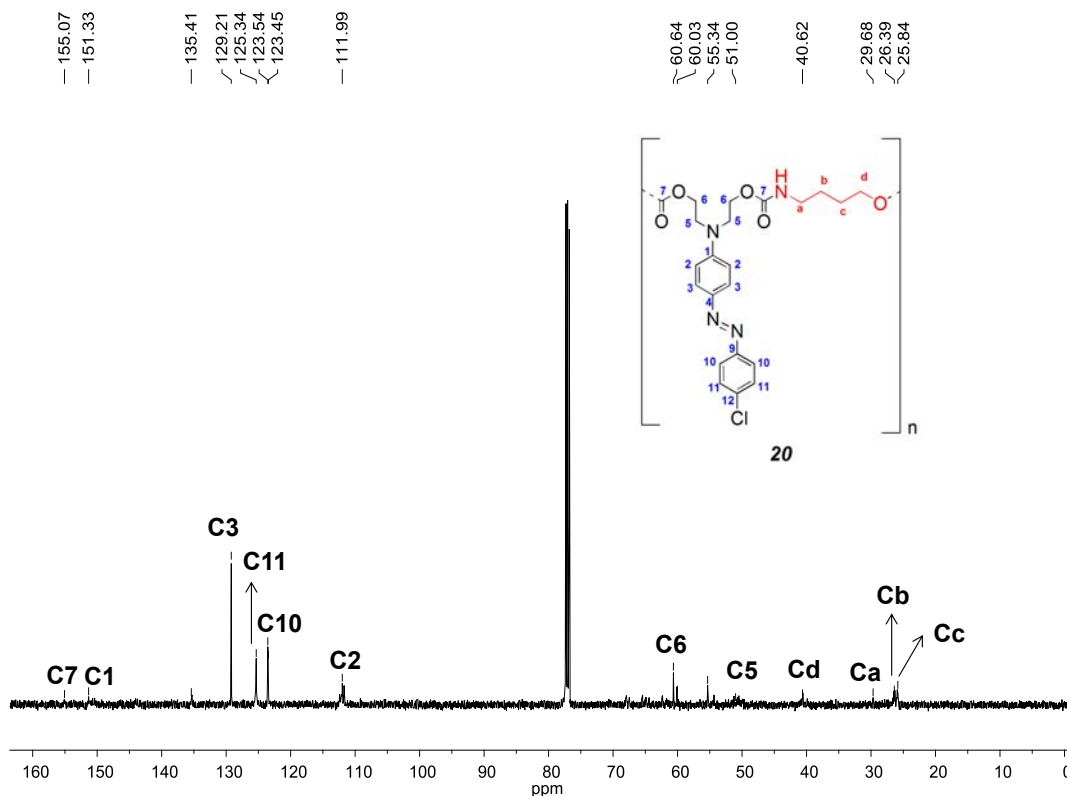
Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **19**.



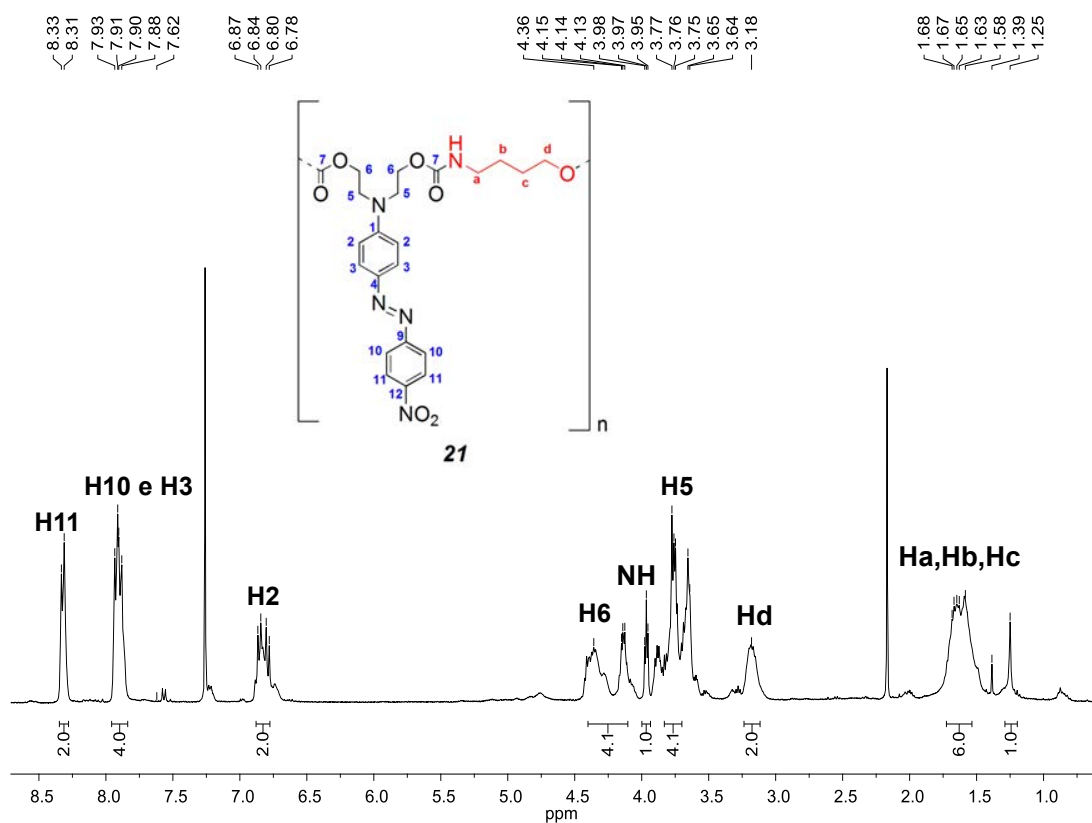
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **20**.



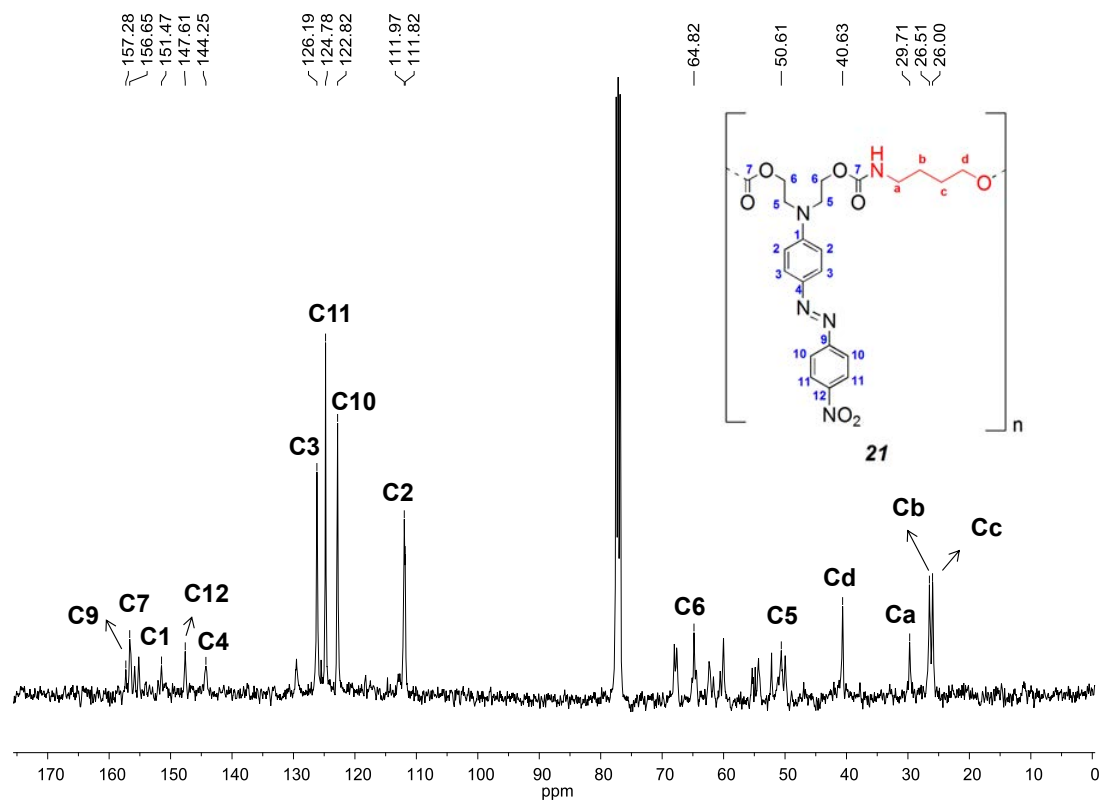
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **20**.



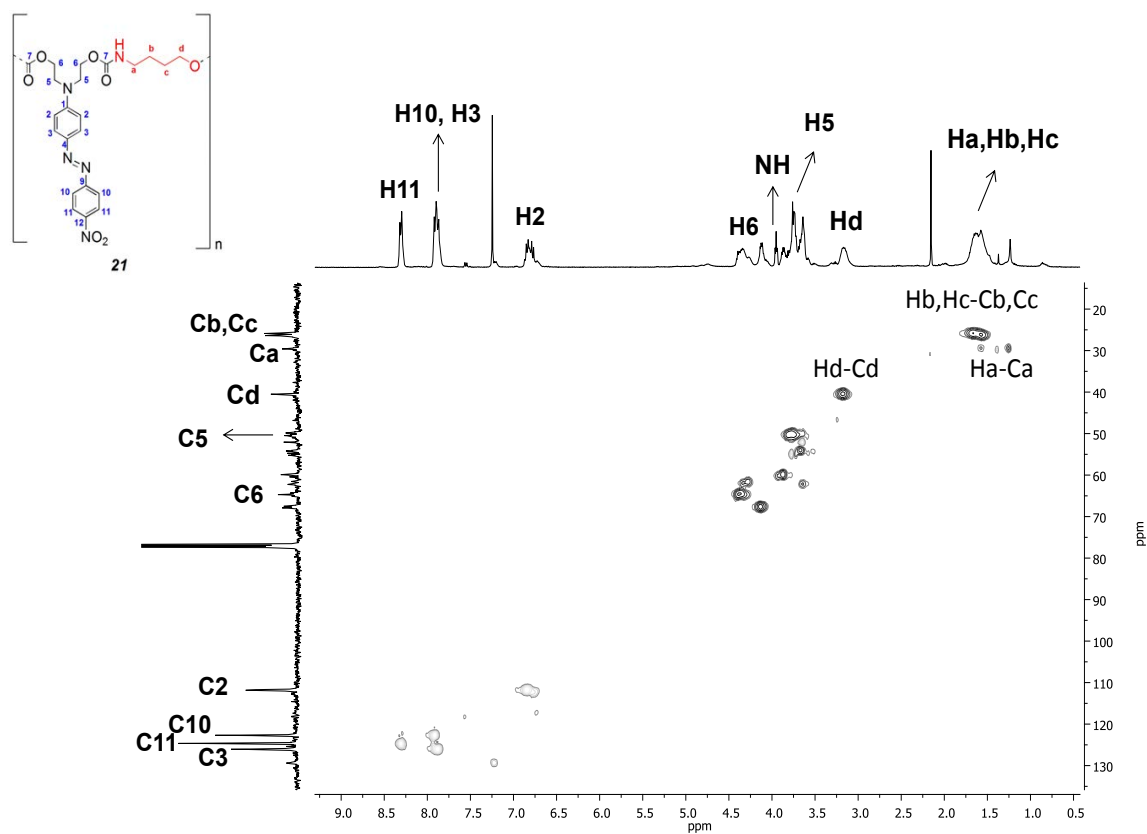
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **21**.



Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **21**.

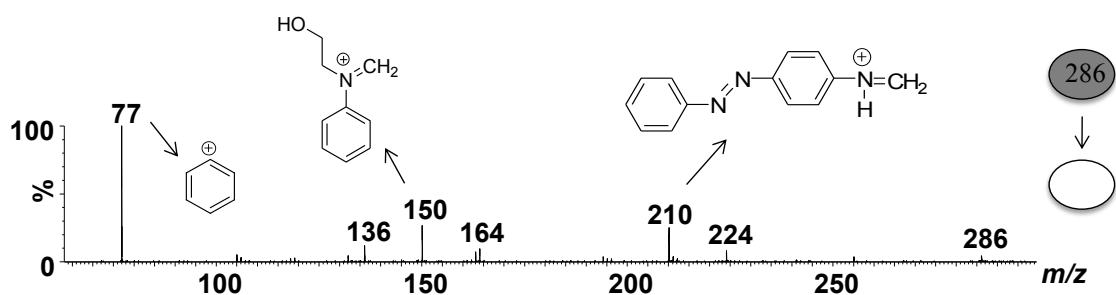
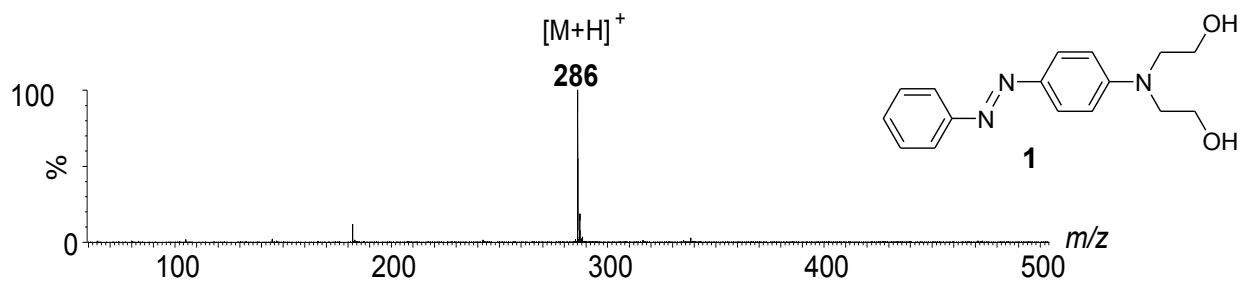


Espectro de RMN HSQC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ do composto **21**.

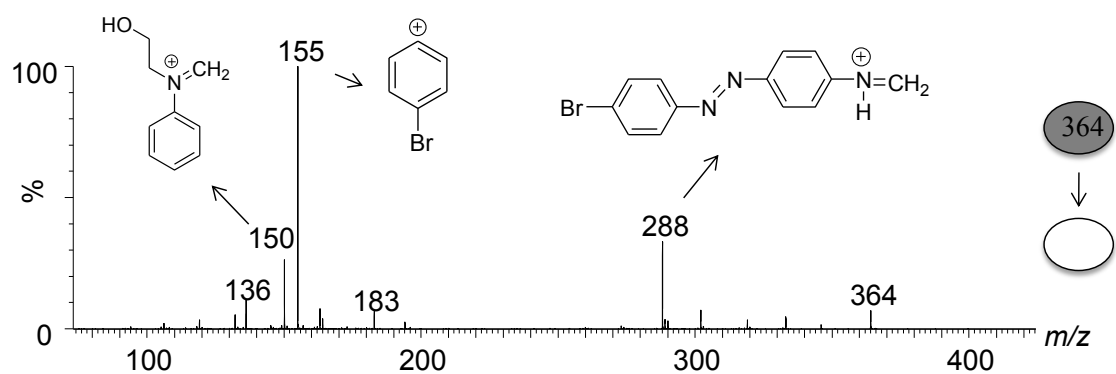
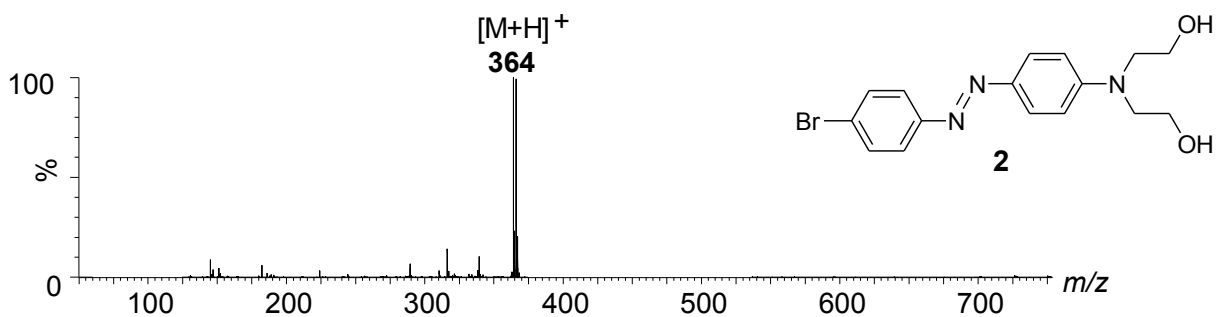


Espectros de Massas

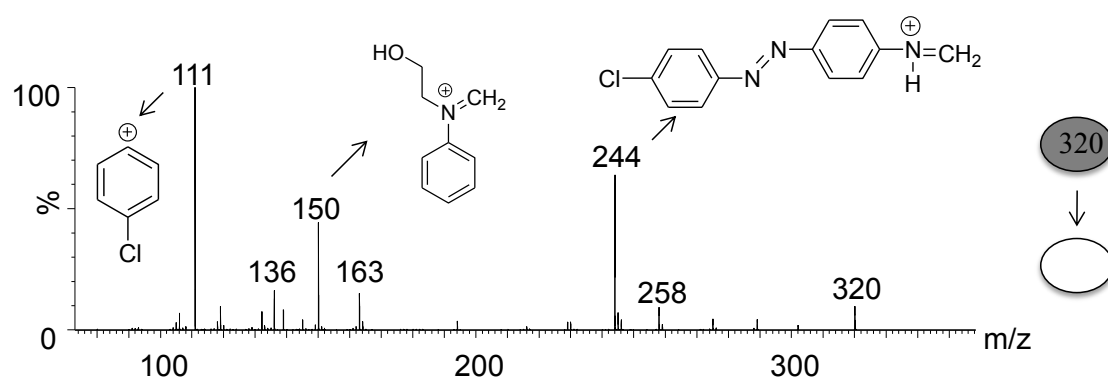
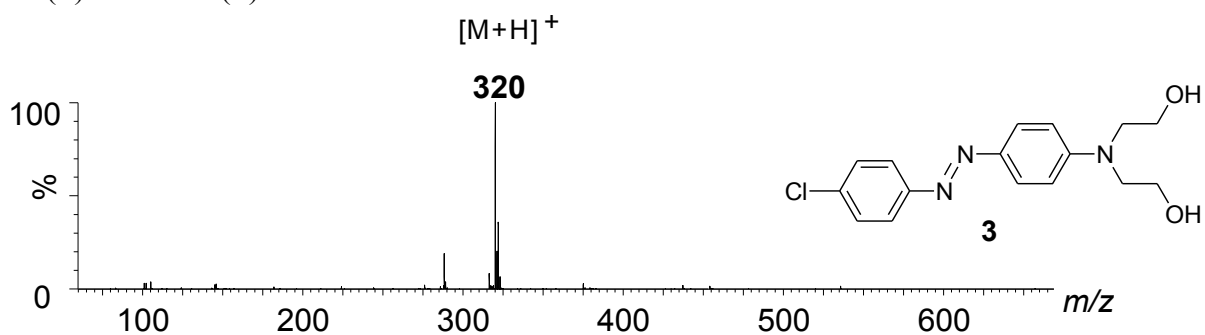
ESI(+)-MS e ESI(+)-MS/MS



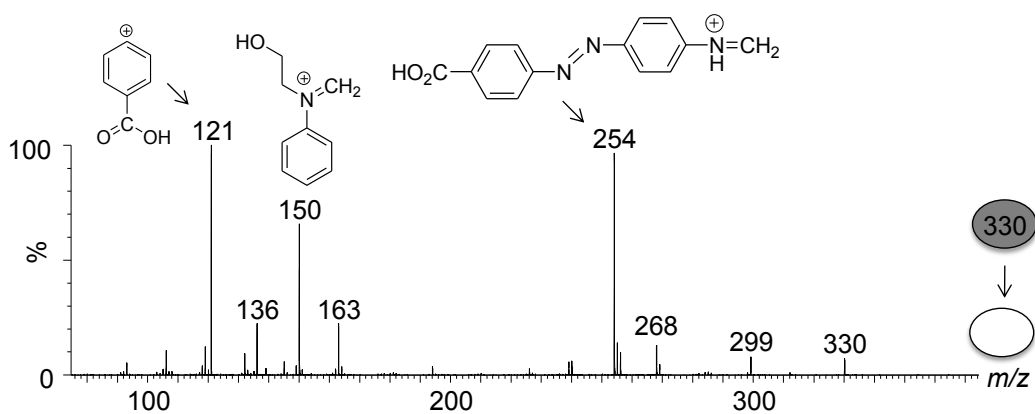
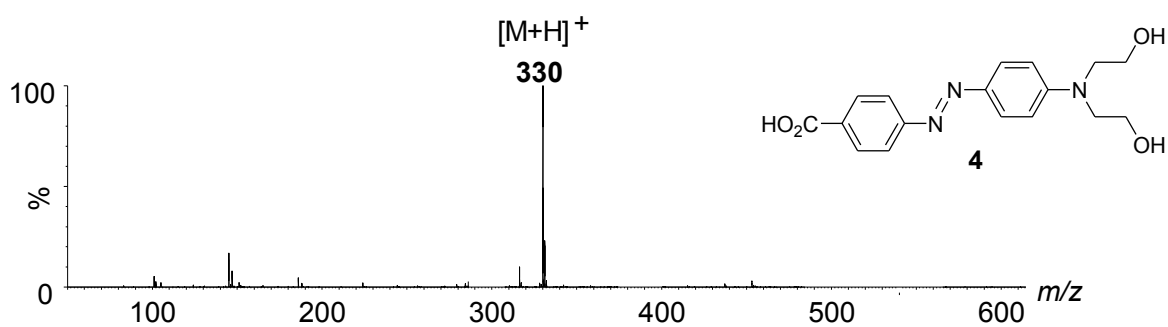
ESI(+)-MS e ESI(+)-MS/MS



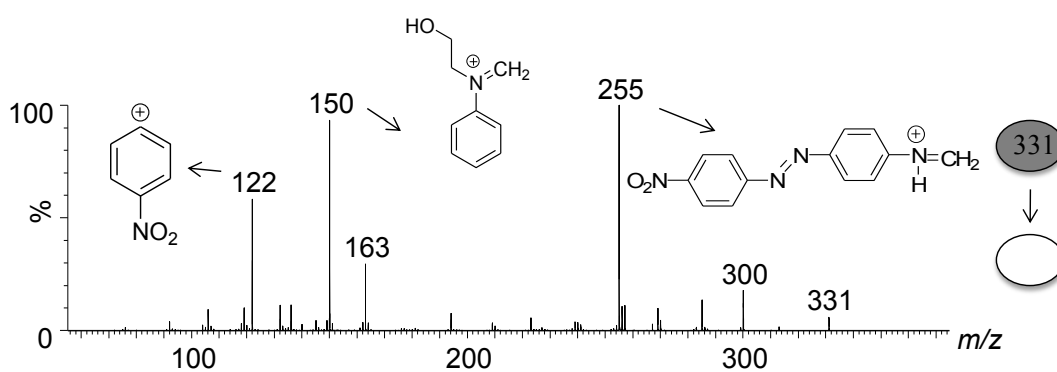
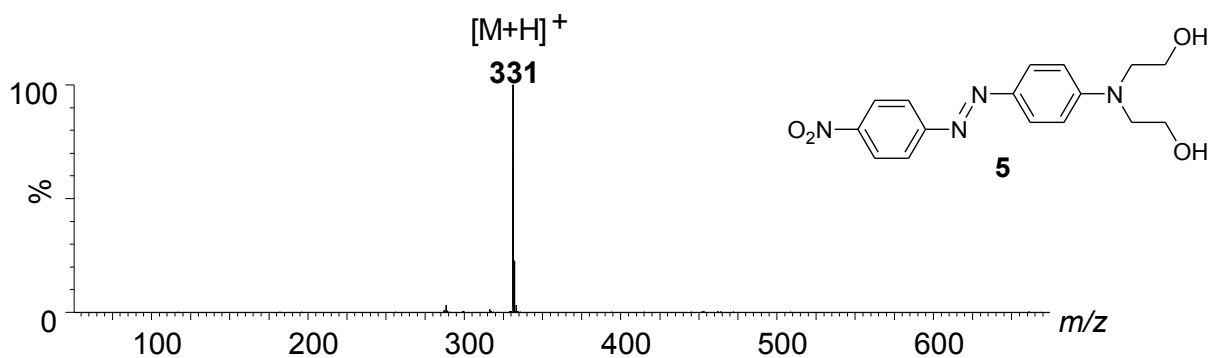
ESI(+)-MS e ESI(+)-MS/MS



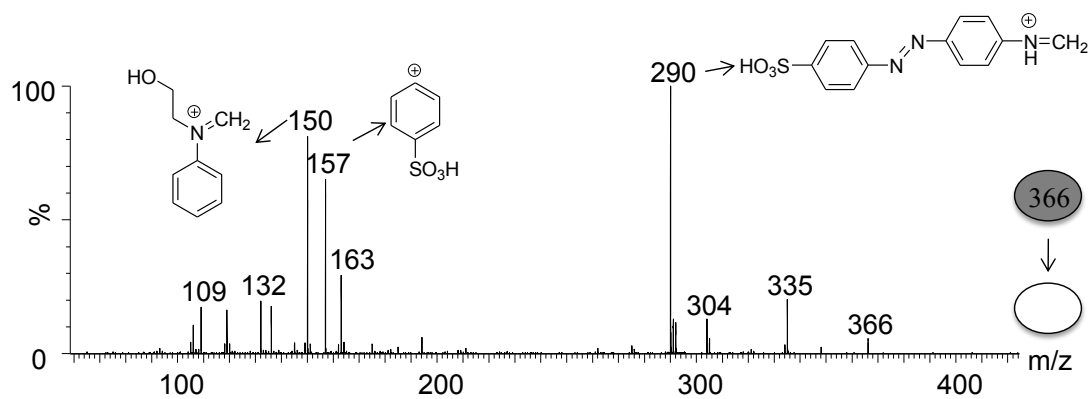
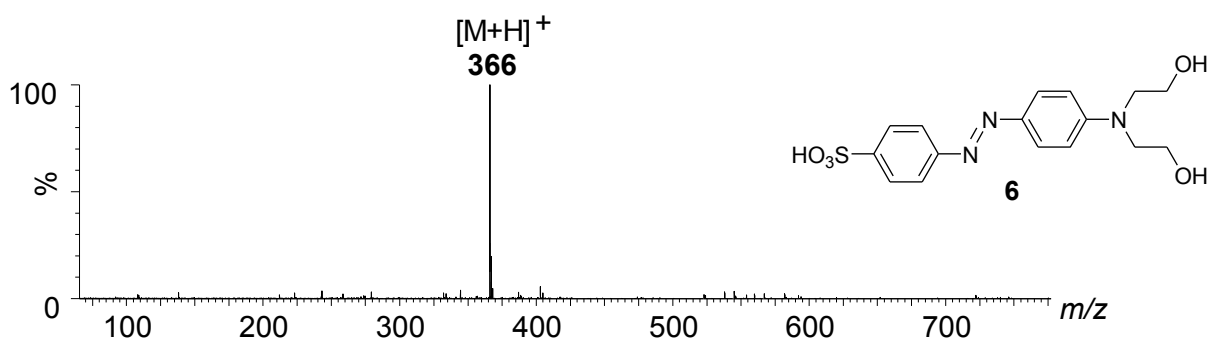
ESI(+)-MS e ESI(+)-MS/MS



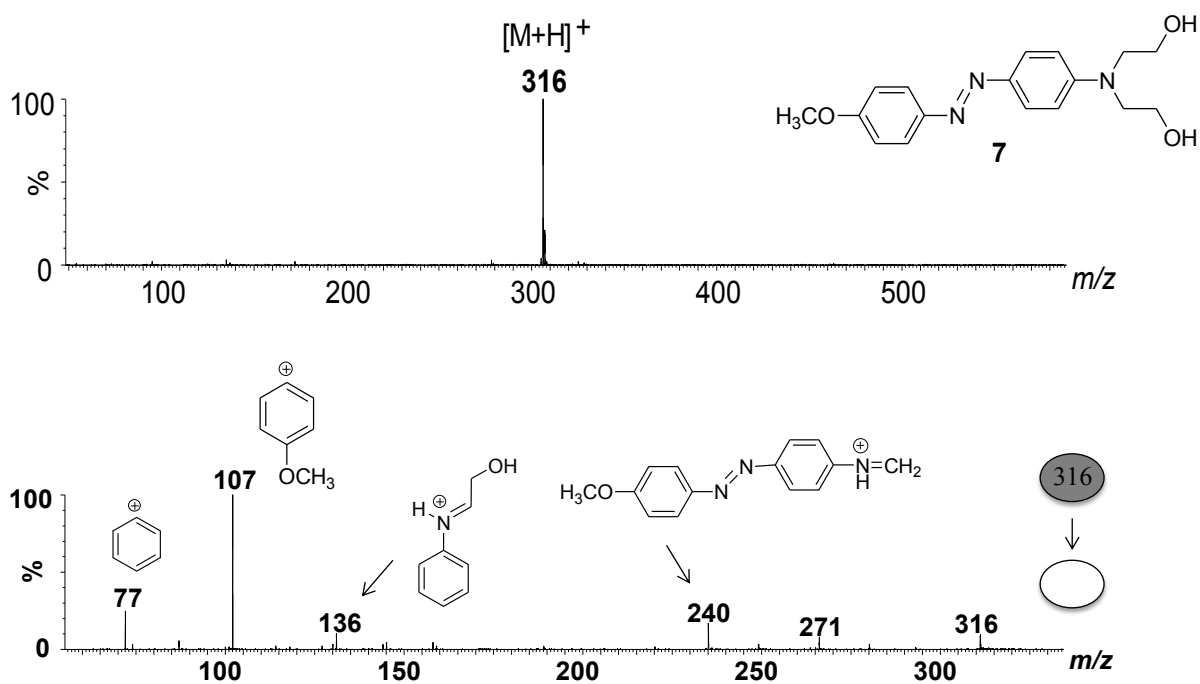
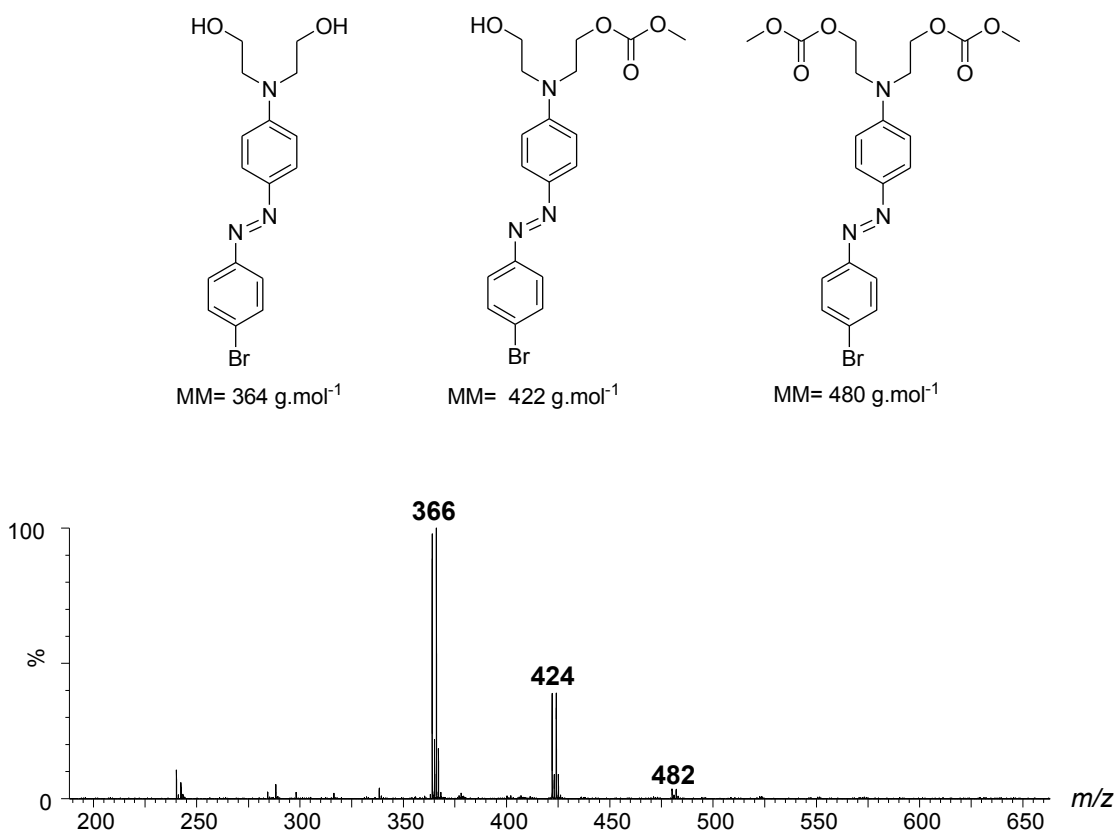
ESI(+)-MS e ESI(+)-MS/MS



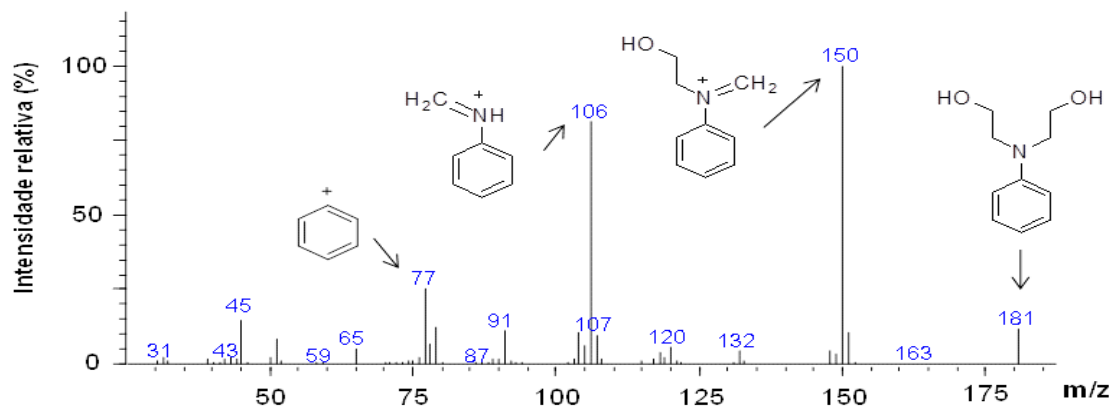
ESI(+)-MS e ESI(+)-MS/MS



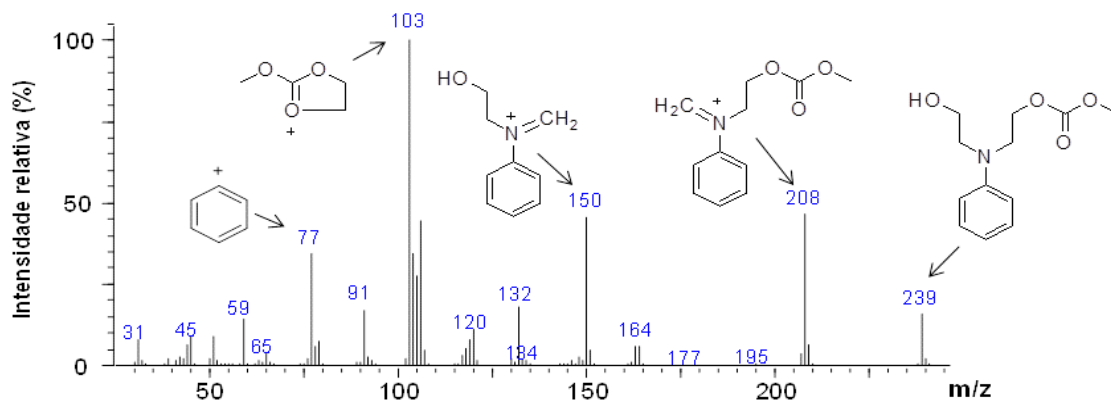
ESI(+)-MS e ESI(+)-MS/MS

ESI(+)-MS dos produtos da reação do azo diol **2** com DMC.

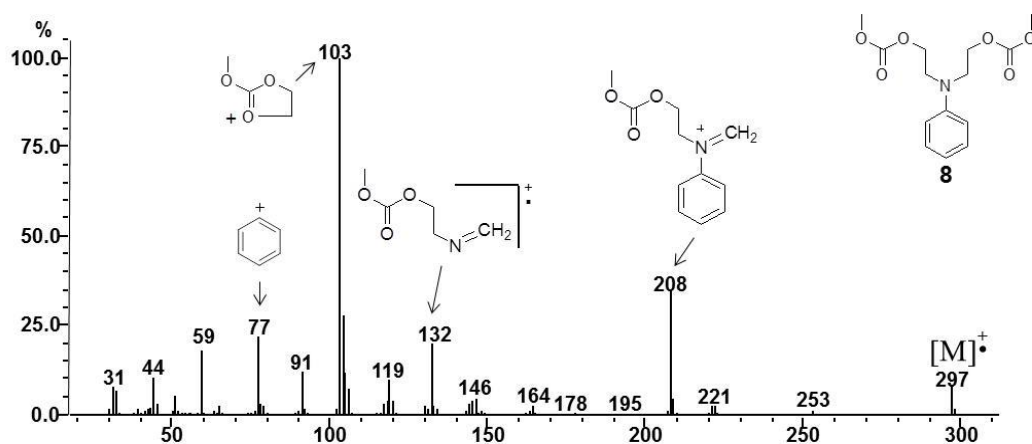
EI-MS da *N*-fenildietanolamina.



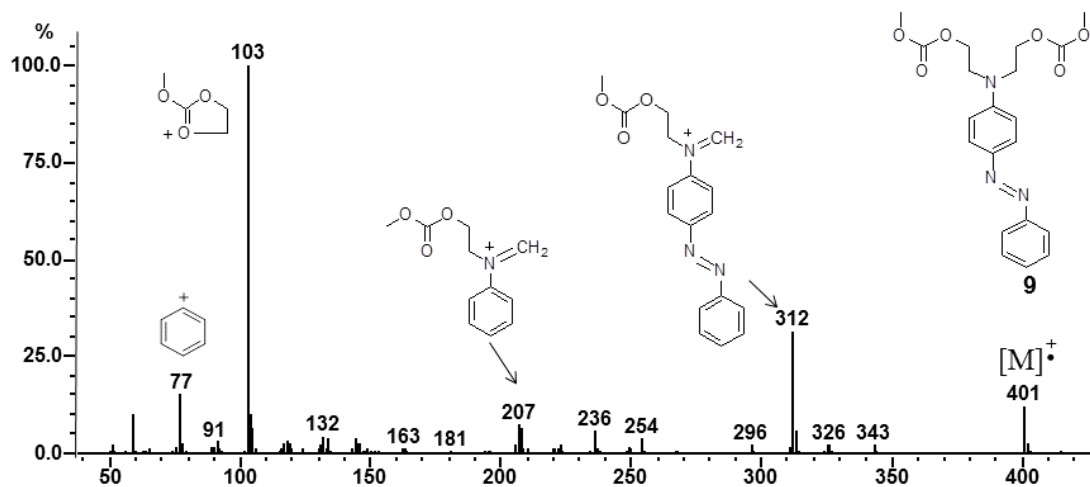
EI-MS do mono-carbonato.



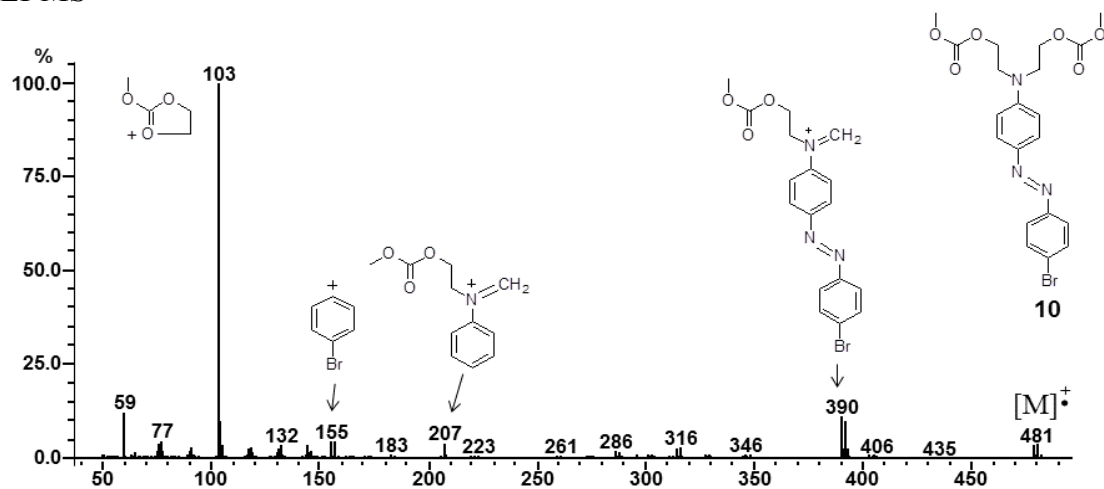
EI-MS do *bis*-carbonato.



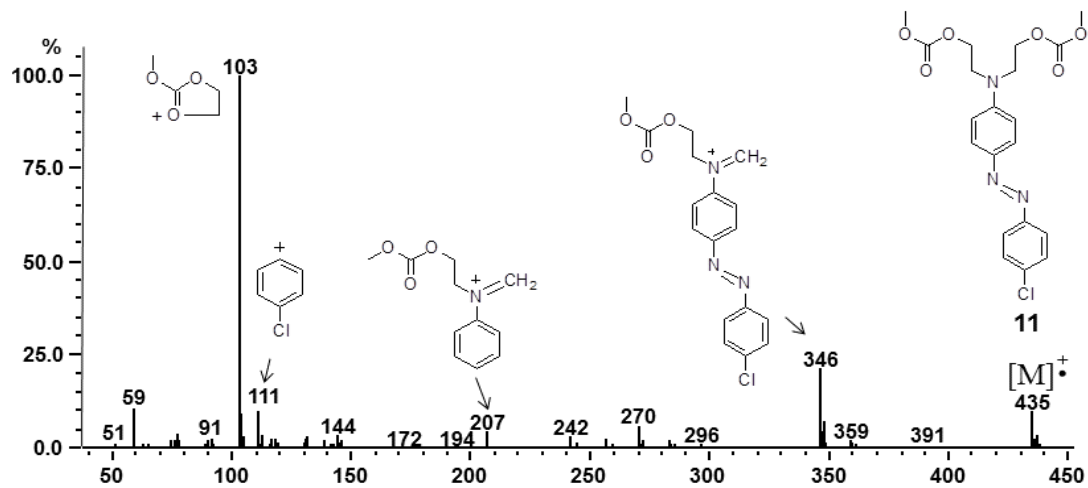
EI-MS



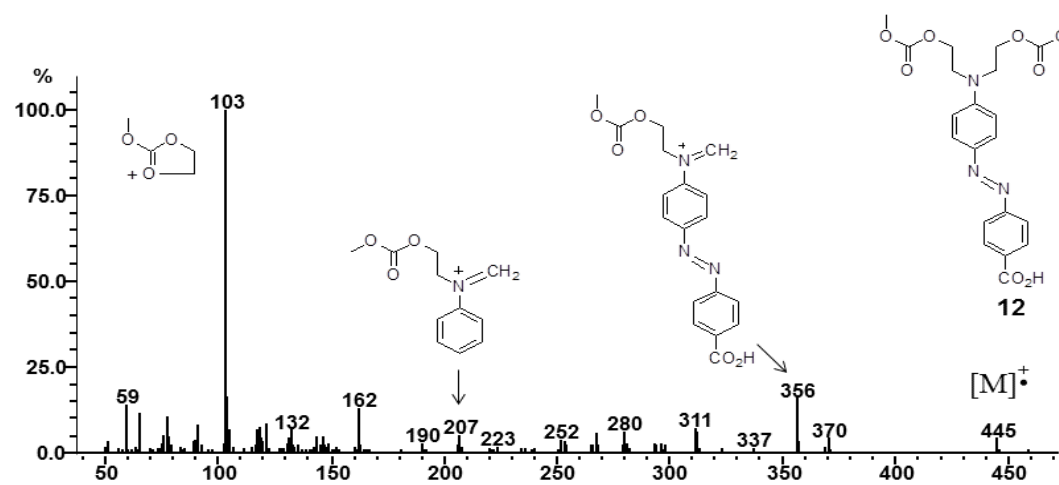
EI-MS



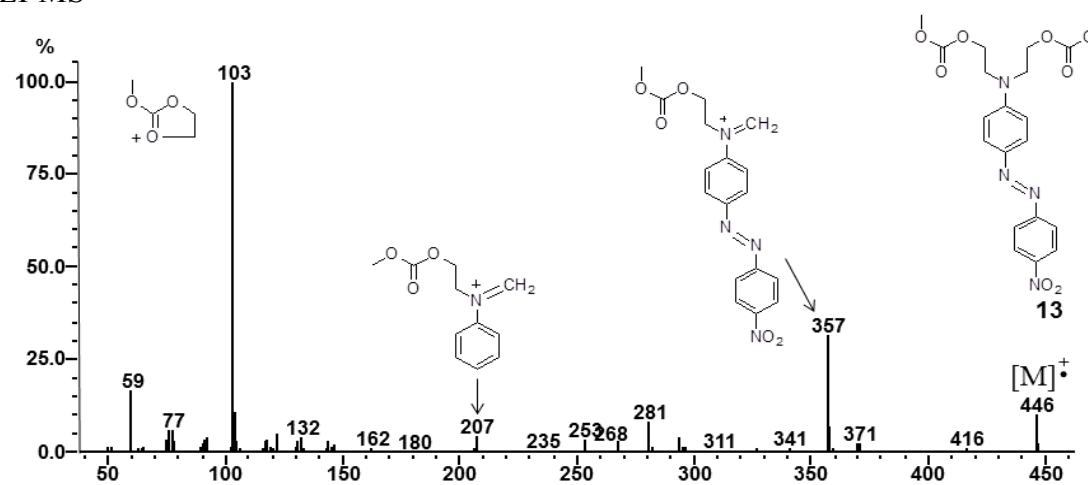
EI-MS



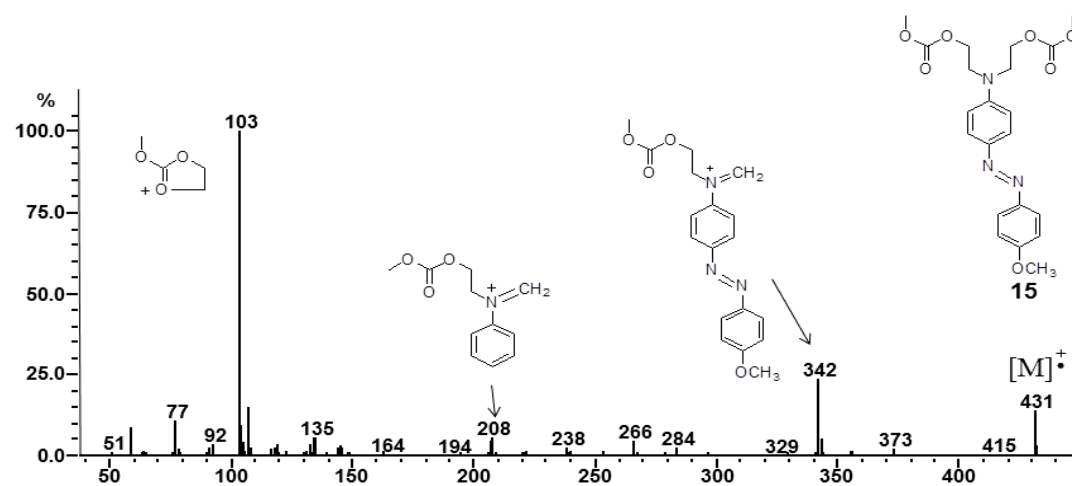
EI-MS



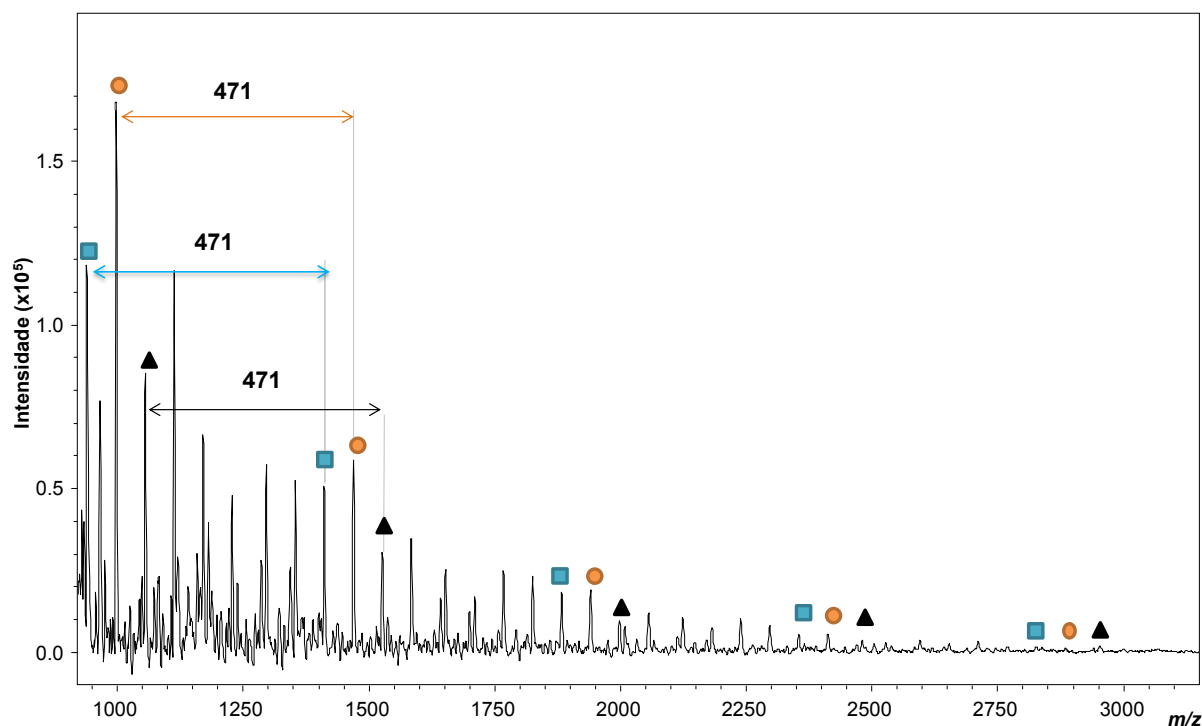
EI-MS

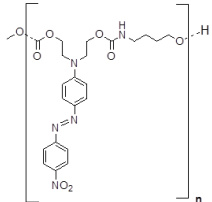
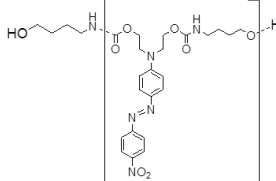
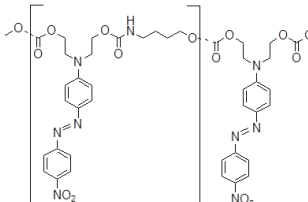


EI-MS

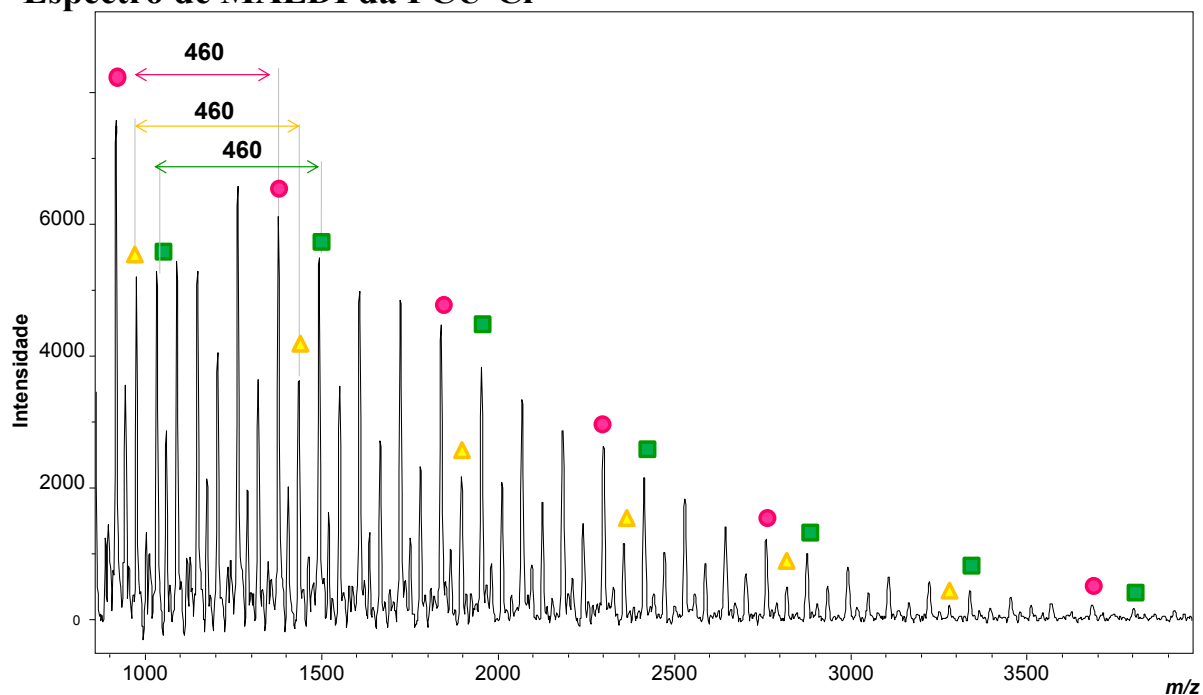


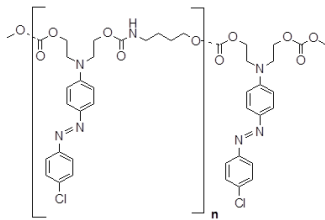
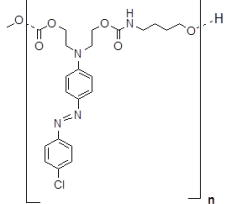
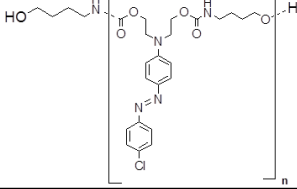
- Espectro de MALDI da PCU-NO₂ (reação de 24 horas).



Série	Estrutura	[M+Na] ⁺
 Padrão n		997 ($n = 2$) 1470 ($n = 3$) 1941 ($n = 4$) 2413 ($n = 5$)
 Padrão $n + b$		1055 ($n = 2$) 1527 ($n = 3$) 1999 ($n = 4$) 2470 ($n = 5$)
 Padrão $n + a$		940 ($n = 1$) 1411 ($n = 2$) 1883 ($n = 3$) 2355 ($n = 4$) 2826 ($n = 5$)

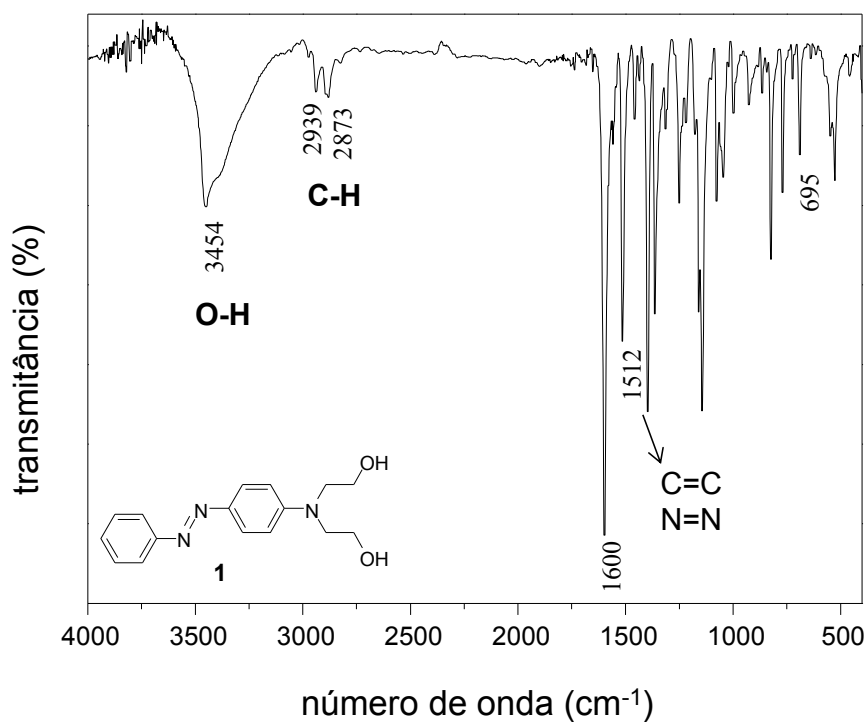
- Espectro de MALDI da PCU-Cl



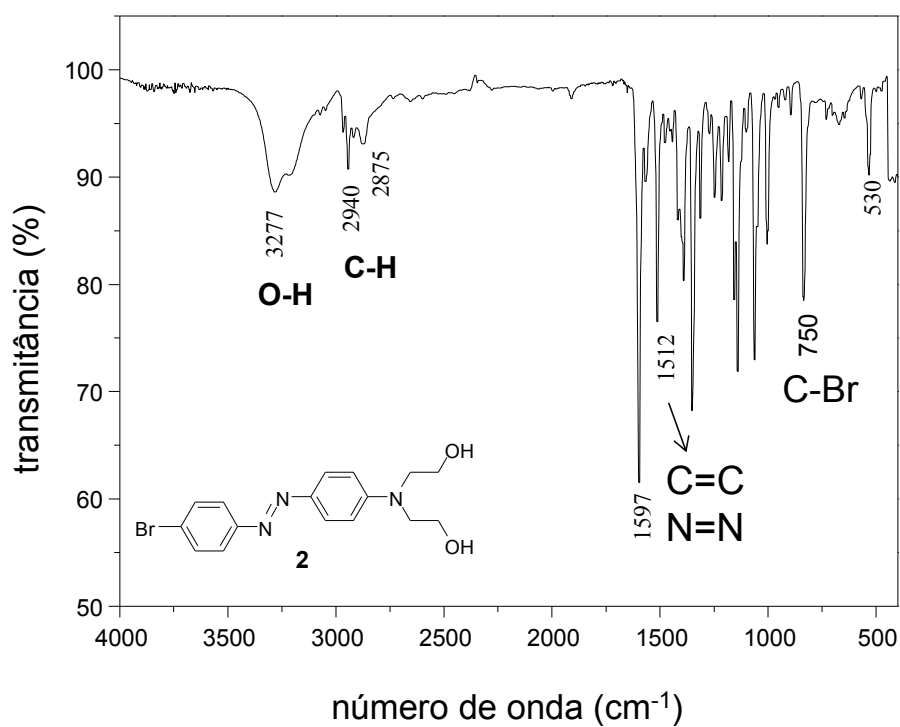
Série	Estrutura	$[M+Na]^+$
		918 ($n = 1$) 1378 ($n = 2$) 1838 ($n = 3$) 2299 ($n = 4$) 2761 ($n = 5$) 3223 ($n = 6$) 3684 ($n = 7$)
		975 ($n = 2$) 1436 ($n = 3$) 1897 ($n = 4$) 2358 ($n = 5$) 2819 ($n = 6$) 3280 ($n = 7$)
		1033 ($n = 2$) 1493 ($n = 3$) 1953 ($n = 4$) 2415 ($n = 5$) 2877 ($n = 6$) 3338. ($n = 7$) 3803. ($n = 8$)

Espectros de FT-IR

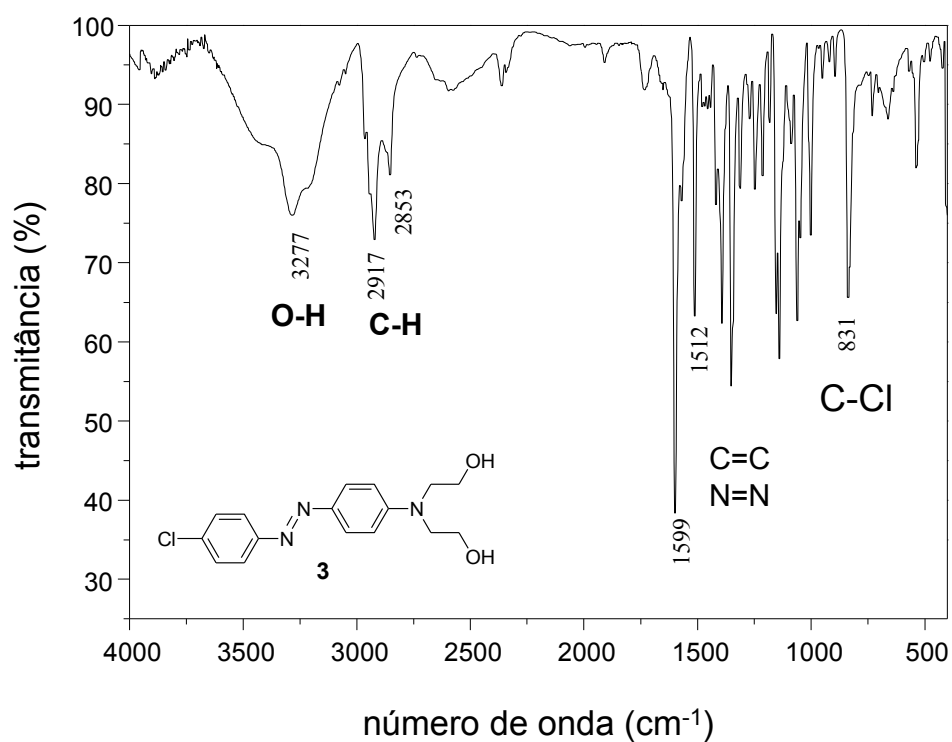
Espectro de FT-IR do composto **1** obtido em pastilha de KBr.



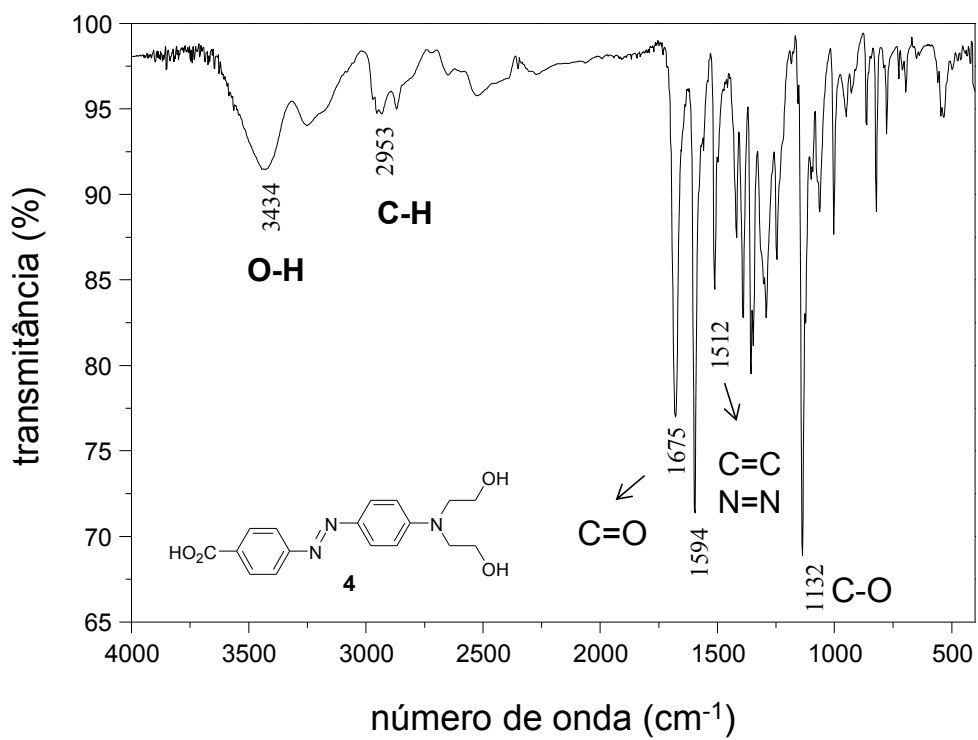
Espectro de FT-IR do composto **2** obtido em pastilha de KBr.



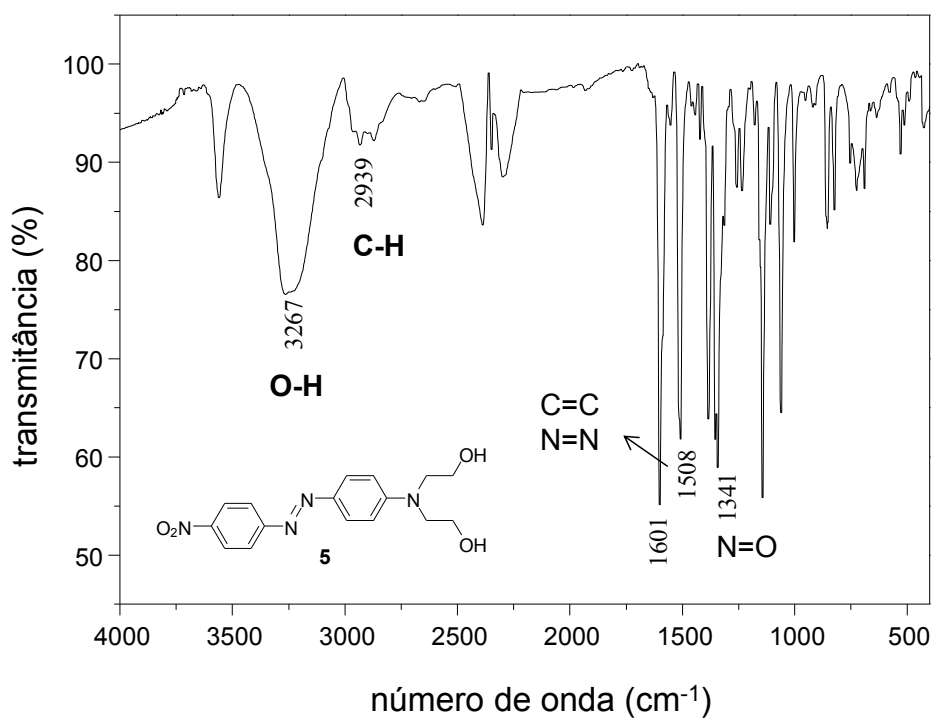
Espectro de FT-IR do composto **3** obtido em pastilha de KBr.



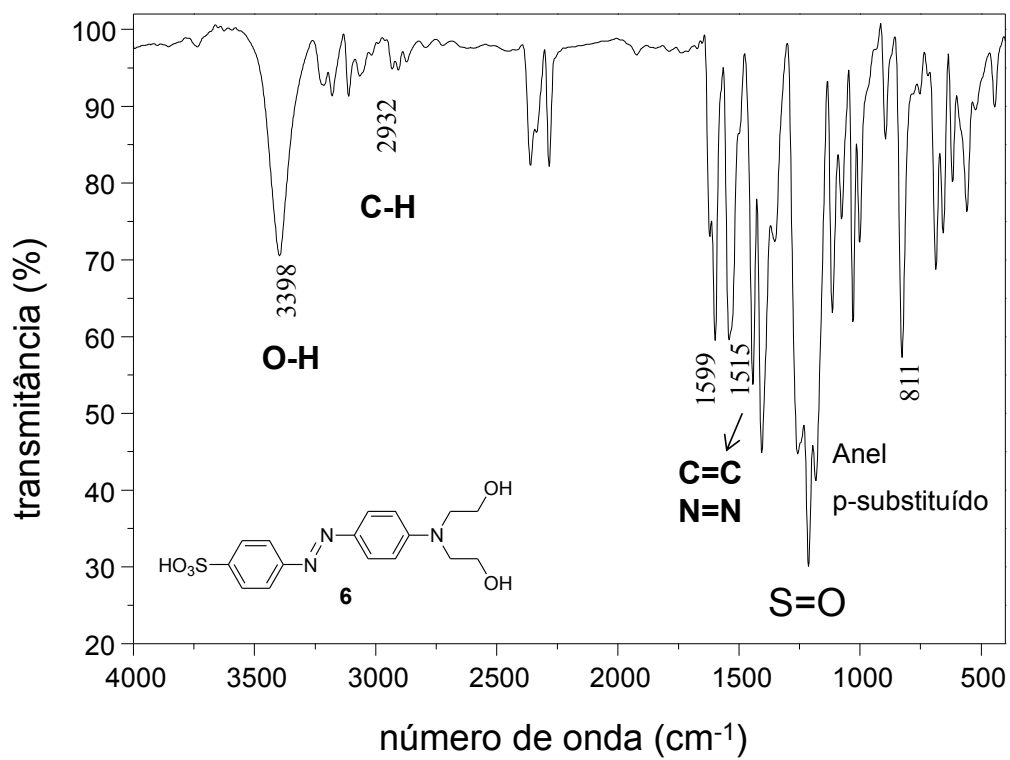
Espectro de FT-IR do composto **4** obtido em pastilha de KBr.



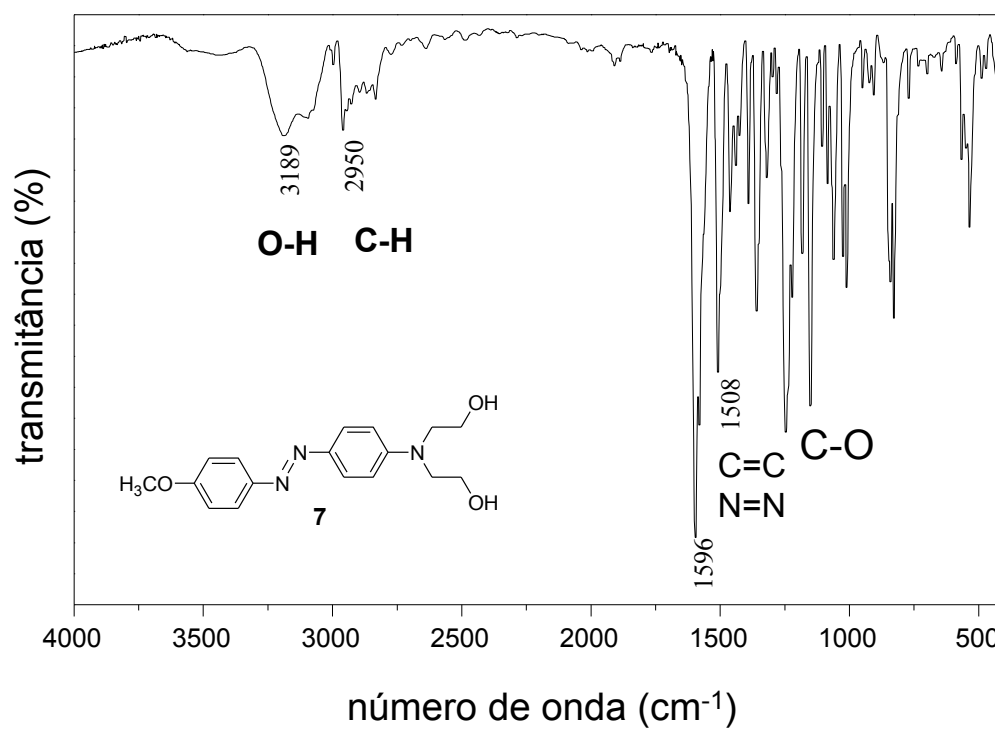
Espectro de FT-IR do composto **5** obtido em pastilha de KBr.



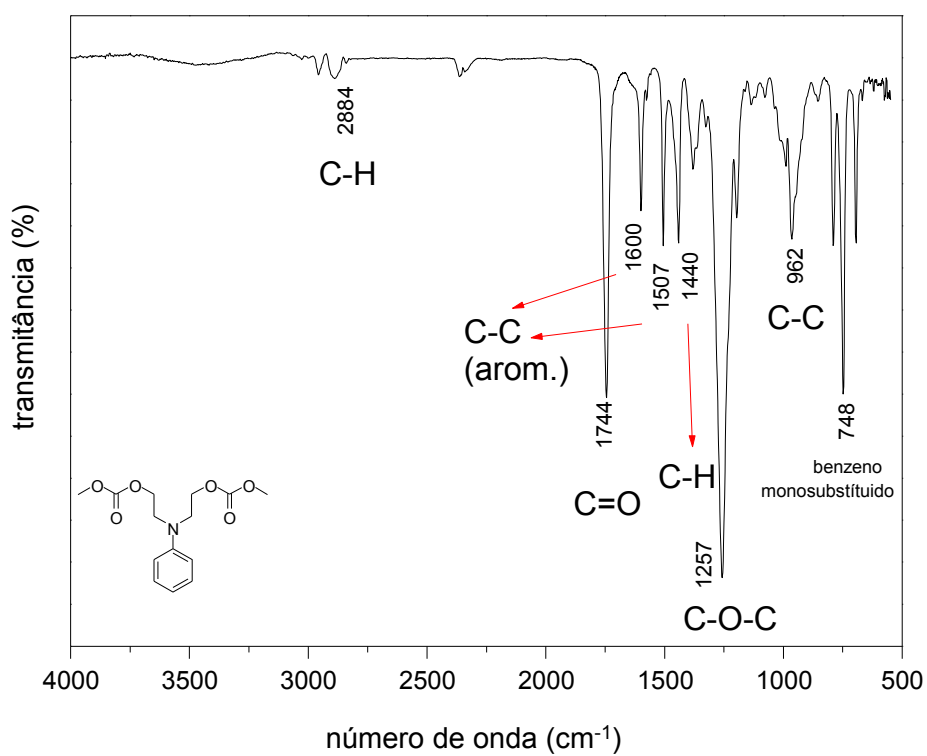
Espectro de FT-IR do composto **6** obtido em pastilha de KBr.



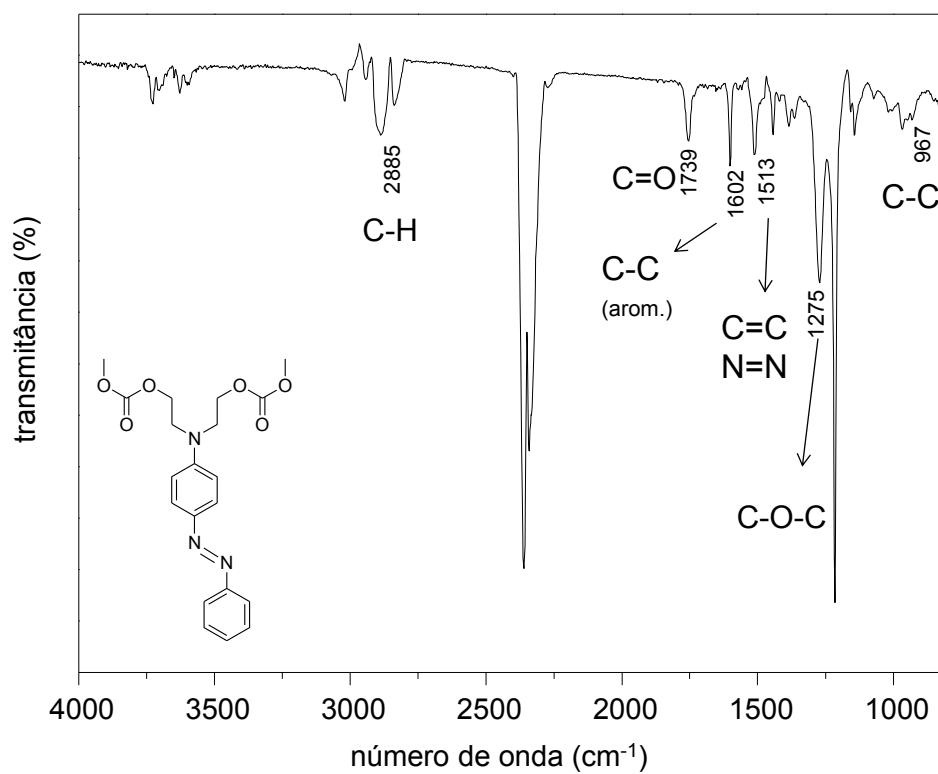
Espectro de FT-IR do composto **7** obtido em pastilha de KBr.



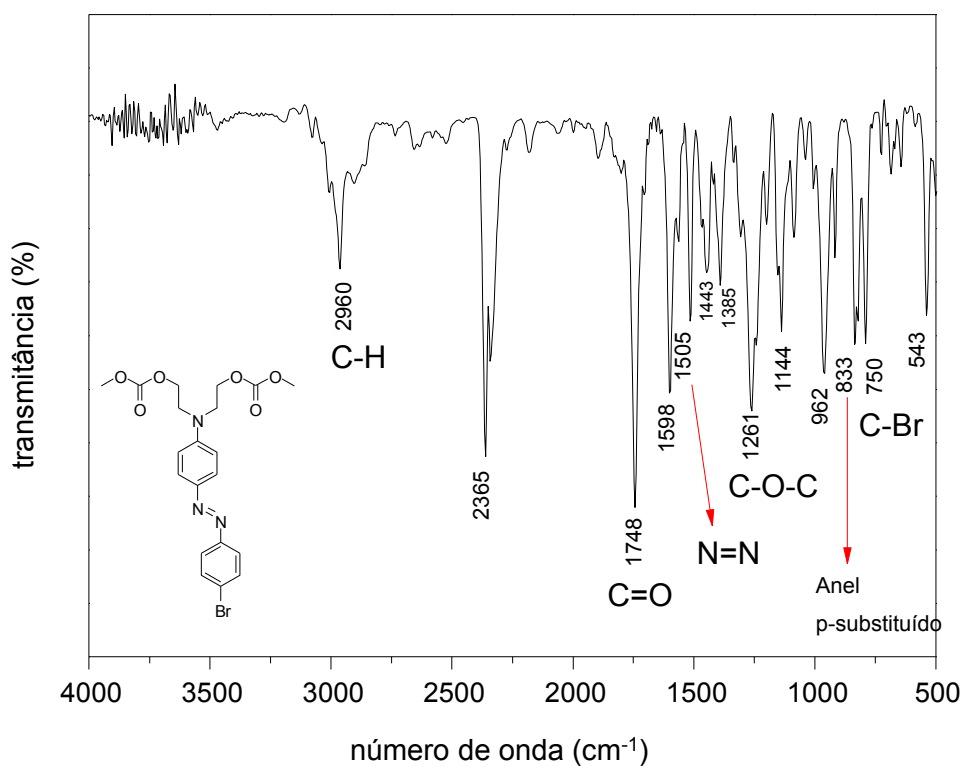
Espectro de FT-IR do composto **8** obtido em pastilha de KBr.



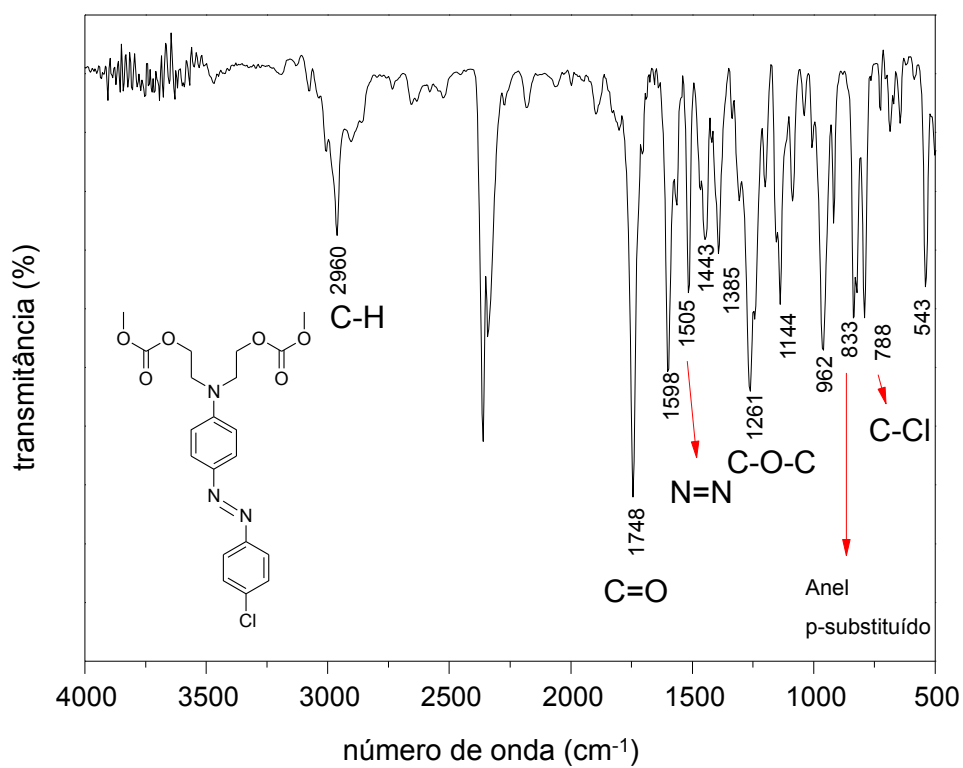
Espectro de FT-IR do composto **9** obtido em pastilha de KBr.



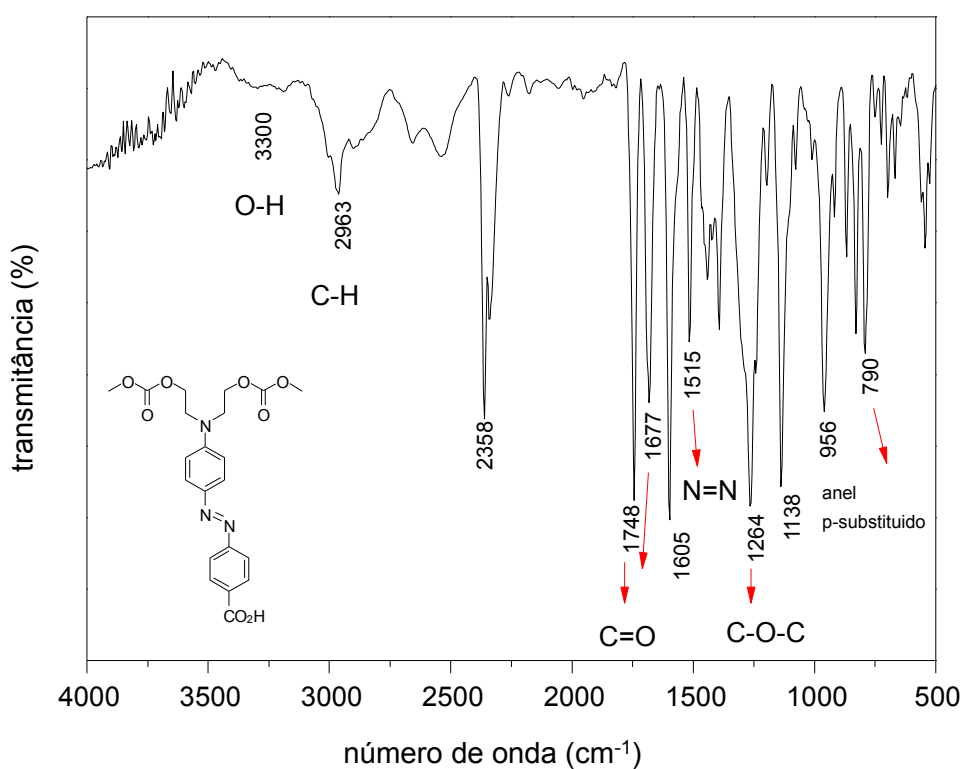
Espectro de FT-IR do composto **10** obtido em pastilha de KBr.



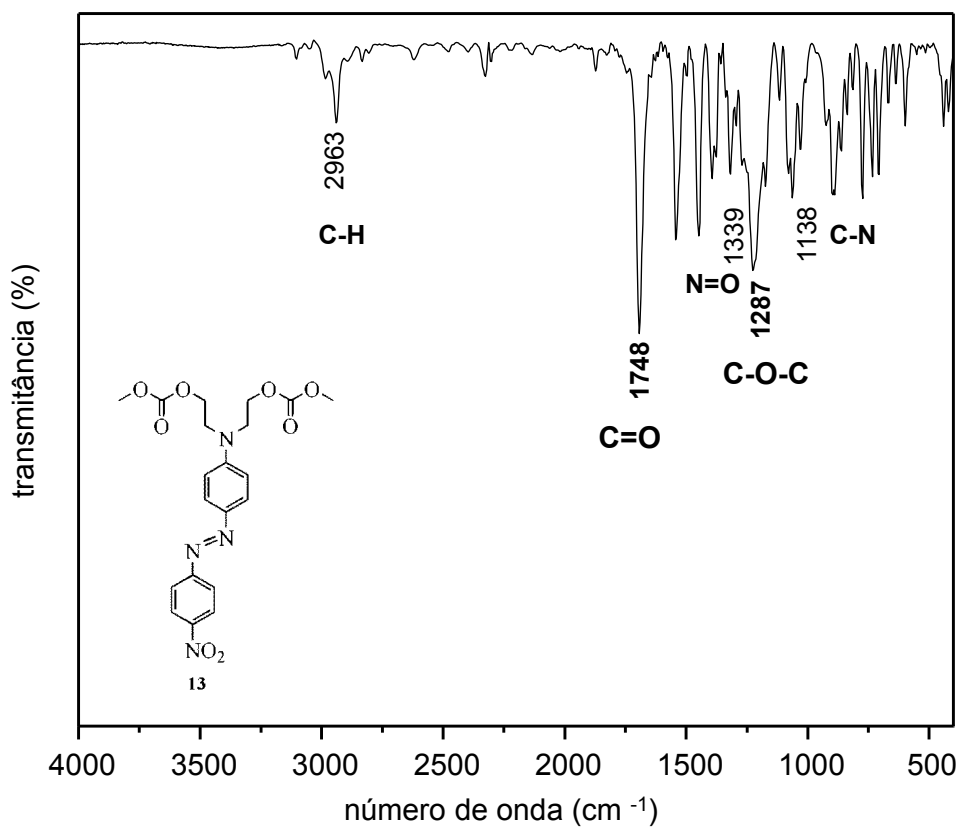
Espectro de FT-IR do composto **11** obtido em pastilha de KBr.



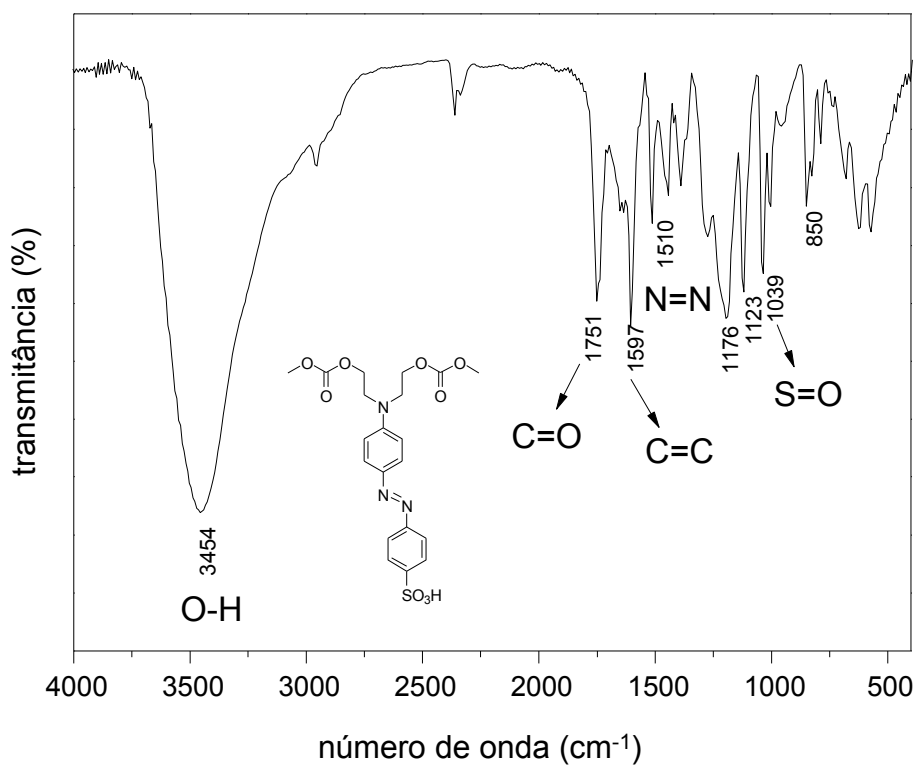
Espectro de FI-IR do composto **12** obtido em pastilha de KBr.



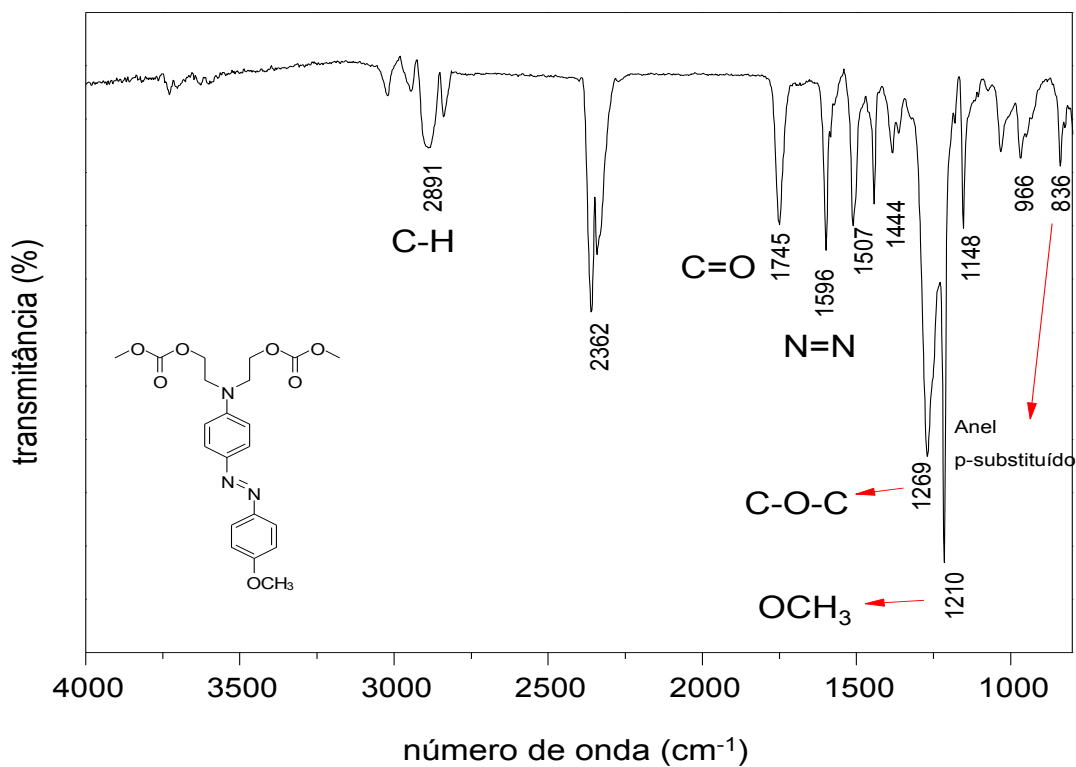
Espectro de FT-IR do composto **13** obtido em pastilha de KBr.



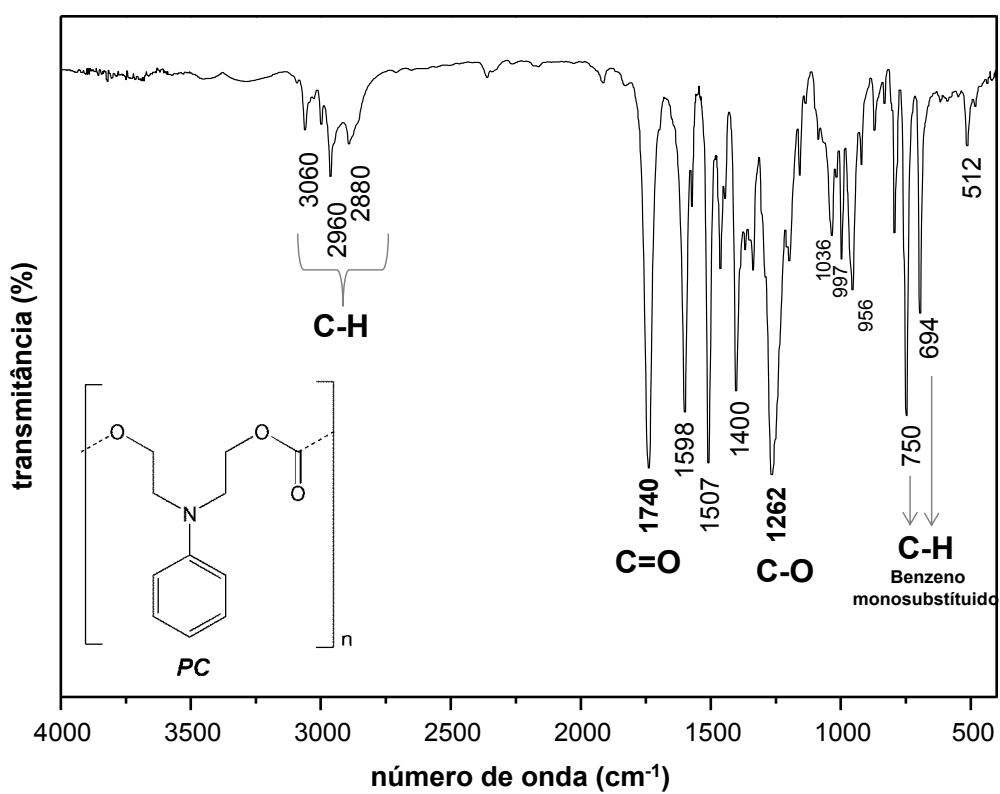
Espectro de FT-IR do composto **14** obtido em pastilha de KBr.



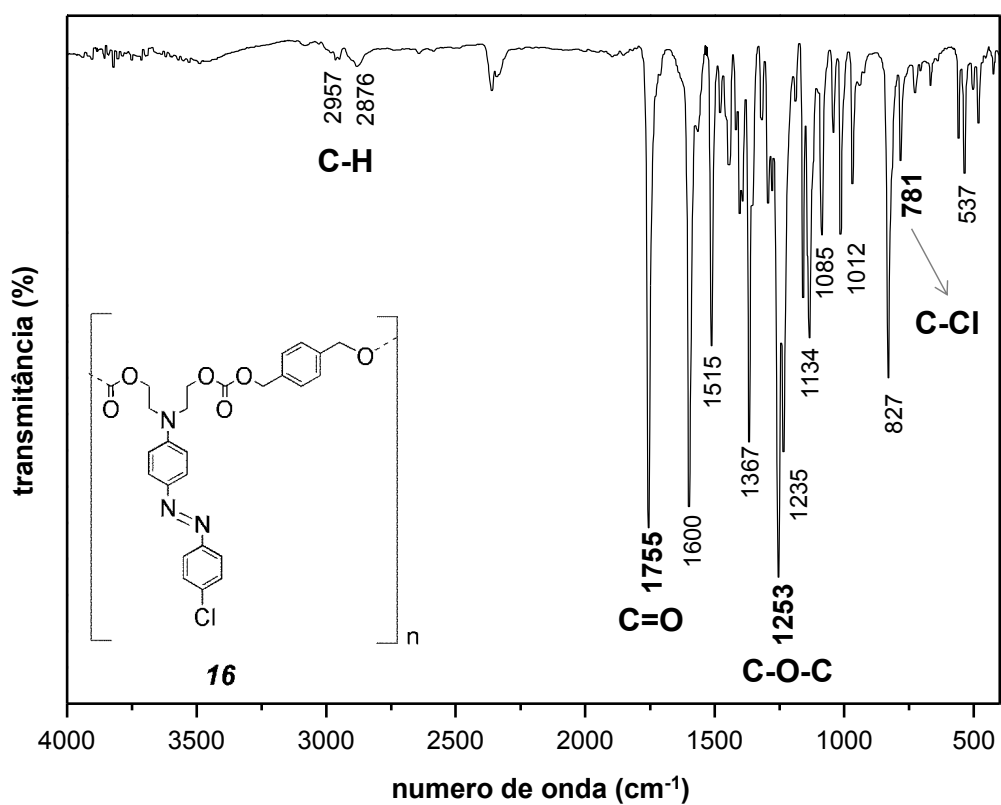
Espectro de FT-IR do composto **15** obtido em pastilha de KBr.



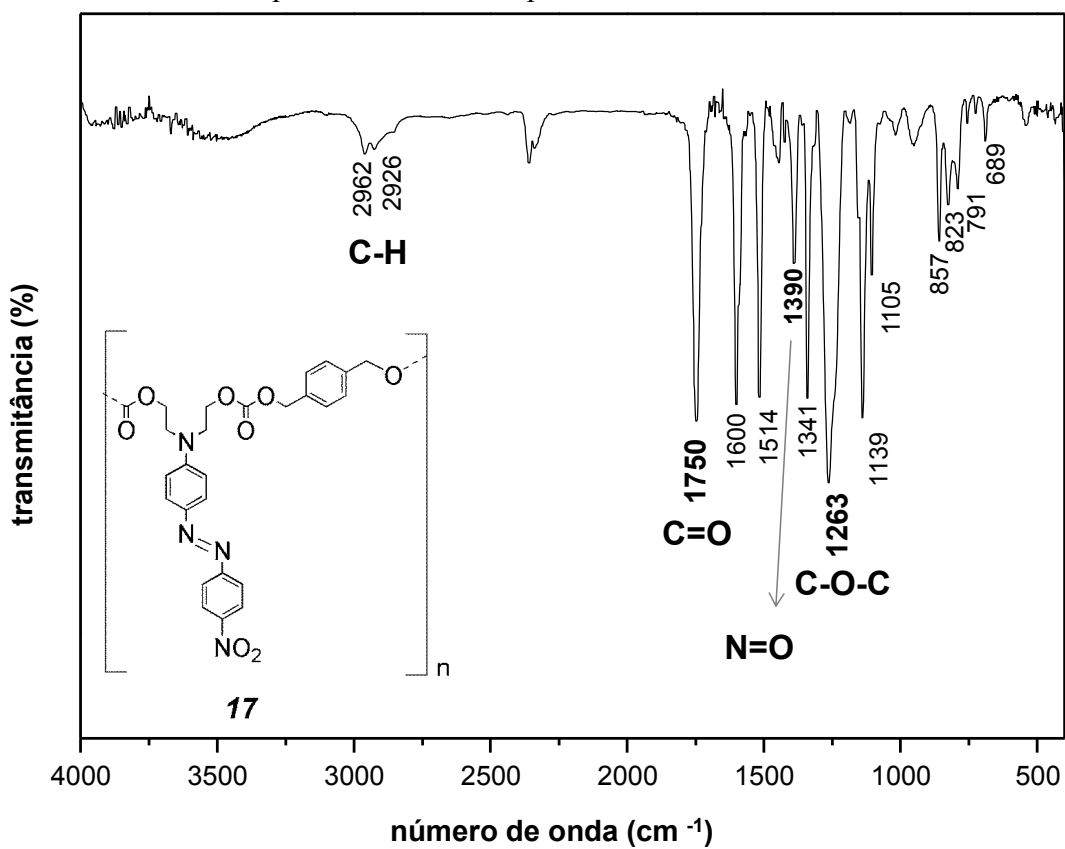
Espectro de FT-IR do composto PC obtido em pastilha de KBr.



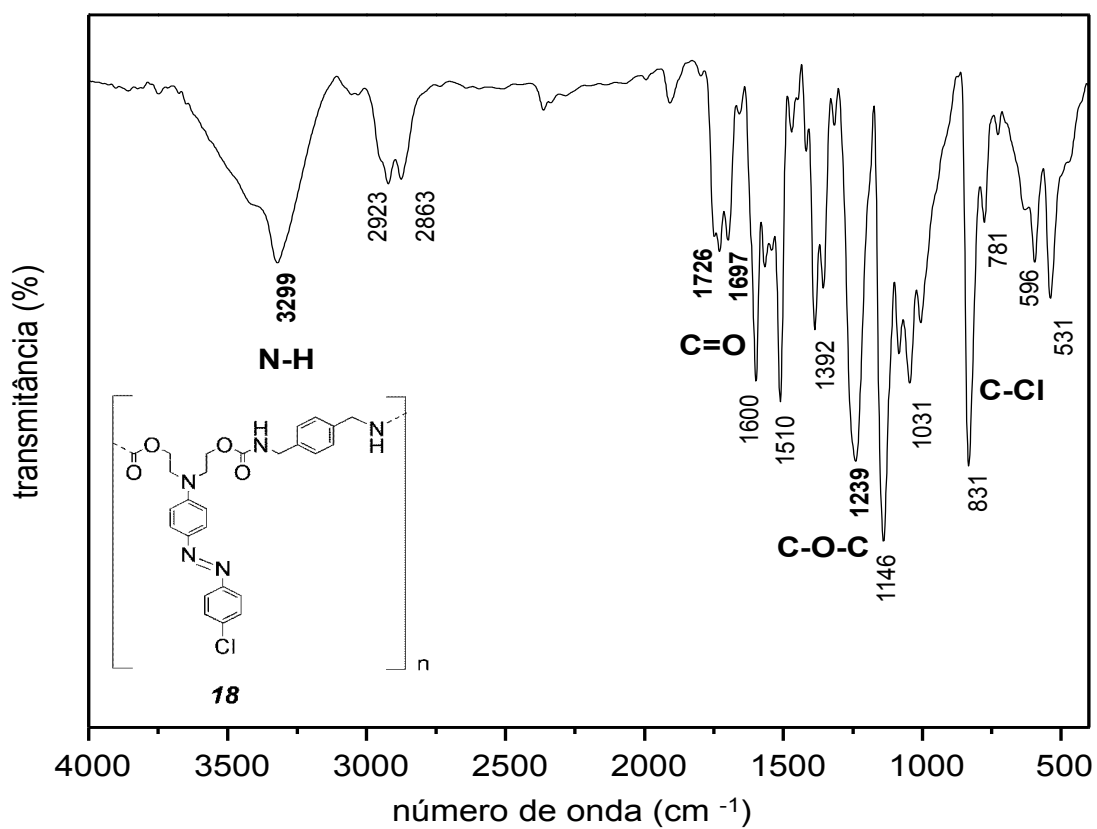
Espectro de FT-IR do composto **16** obtido em pastilha de KBr.



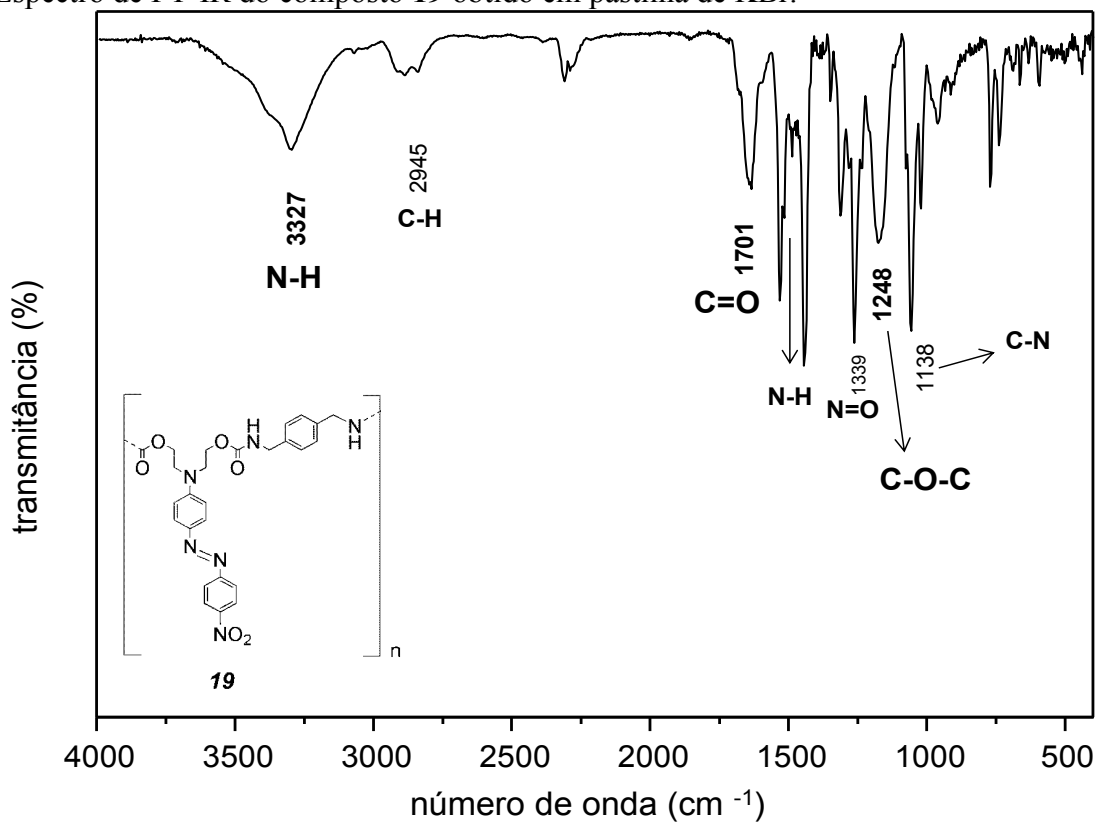
Espectro de FT-IR do composto **17** obtido em pastilha de KBr.



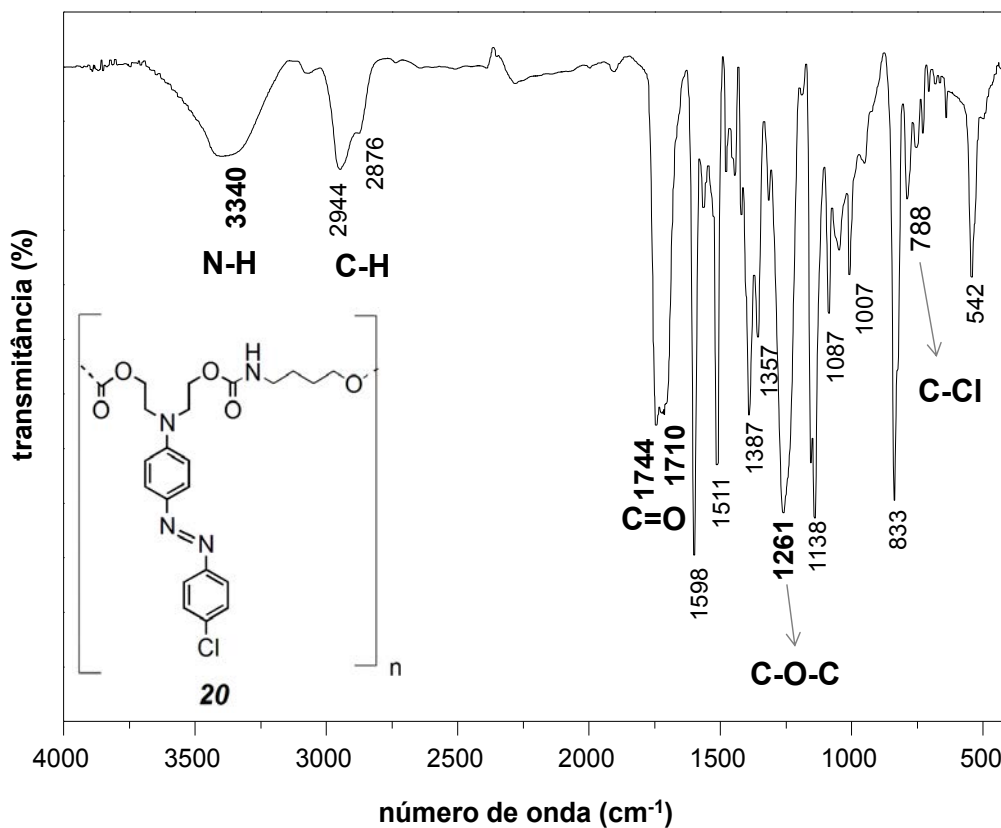
Espectro de FT-IR do composto **18** obtido em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do composto **19** obtido em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do composto **20** obtido em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do composto **21** obtido em pastilha de KBr.

