



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



DESENHO E SÍNTESE DE MARCADORES FLUORESCENTES PARA BIODIESEL BASEADOS EM GLICEROL, CARDANOL E CROMÓFOROS CONTENDO O SISTEMA TRIAZOL-AZOBENZENO.

Felipe Camargo Braga

Orientador: Prof. Dr. Adilson Beatriz
Co-Orientador: Dr. Avvari Naga Prasad

Campo Grande - 2017

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS

Cidade Universitária, s/n *Caixa Postal 549 Fone/Fax 067xx 3345-7009 Fone 067xx 3345-7010
79070-900 * Campo Grande (MS) *

<http://www.ufms.br> e-mail: pgquimica.propp@ufms.br



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



DESENHO E SÍNTESE DE MARCADORES FLUORESCENTES PARA BIODIESEL BASEADOS EM GLICEROL, CARDANOL E CROMÓFOROS CONTENDO O SISTEMA TRIAZOL-AZOBENZENO.

Felipe Camargo Braga

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado – da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: química).

Orientador: Prof. Dr. Adilson Beatriz

Co-Orientador: Dr. Avvari Naga Prasad

Campo Grande - 2017

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS

Cidade Universitária, s/n *Caixa Postal 549 Fone/Fax 067xx 3345-7009 Fone 067xx 3345-7010
79070-900 * Campo Grande (MS) *

<http://www.ufms.br> e-mail: pgquimica.propp@ufms.br



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



**TERMO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO
DE
FELIPE CAMARGO BRAGA**

**DESENHO E SÍNTESE DE MARCADORES FLUORESCENTES PARA BIODIESEL
BASEADOS EM GLICEROL, CARDANOL E CROMÓFOROS CONTENDO O SISTEMA
TRIAZOL-AZOBENZENO.**

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação – Nível de Mestrado em Química (**Resolução nº 09/2017**) da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Orgânica.

Aprovada com revisão pelos professores doutores:

Prof. Dr. Adilson Beatriz
Orientador e Presidente da Comissão Examinadora
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Prof. Dr. Dênis Pires de Lima
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Prof. Dr. Edson dos Anjos dos Santos
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha família e minha noiva pela dedicação, carinho e apoio durante todo o meu período de mestrado.

Ao Prof. Dr. Adilson Beatriz, pela orientação, oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, ensinamentos, auxílio e confiança depositada no decorrer da execução deste trabalho. O meu mais sincero obrigado!

Ao Prof. Dr. Roberto da Silva Gomes, pelos ensinamentos profissionais e pessoais, pelas várias análises que sem você nenhuma teria sido realizada, pela amizade e pela ajuda que você sempre ofereceu com os mais diversos assuntos.

Ao Dr. Naga Prasad pela amizade e co-orientação.

Aos Professores Dr. Dênis Pires de Lima (INQUI-UFMS) e Dr. Edson dos Anjos dos Santos (CCBS-UFMS) por aceitarem o convite de participar na banca examinadora deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Anderson R. L. Caires (INFI-UFMS), pelas análises UV-Vis e Fluorescência e excelente discussão dos resultados dessas análises, tanto para o presente trabalho quanto para o artigo e pelos ensinamentos sobre fluorescência.

Ao Prof. Valter Araújo (FAMED) pelos cálculos de estado fundamental dos compostos 7a-c e 8a-c, realizados com uso do programa Hyperchem 7.5.

Aos professores do INQUI-UFMS que contribuíram na minha formação, principalmente os professores Dr. Dênis P. de Lima, Dr^a. Fernanda R. Garcez, Dr. Adilson Beatriz, Dr. Giuseppe A. Câmara da Silva, Dr^a Glaucia Braz Alcântara e Dr^a. Neli Kika Honda.

Aos colegas do laboratório LP4 Rejane Khodyuk, Vinicius Cristani, Ytallo, Suély Copini, Alisson Souza, Bhaskar Manda, Rosângela Lopes, Adriano Olímpio, Ingrid Duarte, Daiane Santana, Tairine Pimentel, Neimar Vitor, Paola Dias, e

especialmente, agradeço à aluna de iniciação científica Joelma Santos pela ajuda no decorrer do trabalho.

Agradeço também à técnica Edilene Delphino, pela execução dos experimentos de espectroscopia de RMN, ao Luiz Leonardo Viana, pelos experimentos de espectroscopia de infravermelho e espectrometria de massas, e a Nadla Casseiro, pela espectrometria de massas de alta resolução.

Ao secretário do curso de pós-graduação em Química, Ademar Alves Ferreira, por todo o auxílio que me foi prestado durante o curso.

À Universidade Federal de Mato Grosso do Sul e a todos os funcionários, técnicos, docentes ou alunos que de alguma forma contribuíram para a realização do presente trabalho.

Aos órgãos de fomento pelas bolsas de estudo e apoio financeiro, FUNDECT, CNPq, CAPES e PROPP-UFMS.

Índice Geral

Sumário

Índice Geral	VI
Índice de Figuras	IX
Índice de Esquemas	X
Índice de Tabelas	XI
Índice de Espectros	XII
Lista de abreviaturas e símbolos	XIV
Resumo	XV
Abstract	XVI
1 Introdução	2
1.1 Cardanol	2
1.2 Glicerol	5
1.2 Fluorescência.....	6
1.4 Marcadores para combustível	11
2 Objetivos	16
3 Resultados e Discussão	18
3.1 Planejamento da síntese dos marcadores de biodiesel.....	18
3.1.1 Destilação do cardanol.....	19
3.1.2 Reação 1	22
3.1.3 Reação 2.....	23
3.1.4 Reação 3.....	27
3.1.5 Reação 4.....	30
3.1.6 Reação 5.....	35
3.1.7 Reação 6.....	37

3.2 Estudos fotofísicos.....	39
3.2.1 Estudo dos espectros de UV-Vis e Fluorescência dos compostos 7a-c.....	39
3.2.2 Estudo dos espectros de UV-Vis e Fluorescência dos compostos 8a-c.....	44
4 Materiais e Métodos	48
4.1 Geral	48
4.2 Destilação do cardanol	49
4.3 Reação 1	50
4.4 Reação 2	50
4.5 Reação 3	52
4.6 Reação 4	53
4.7 Reação 5	54
4.8 Reação 6.....	56
5 Conclusões.....	59
6 Bibliografia.....	61
7 Anexos	67
7.1 Cardanol destilado	67
7.2 Composto 1 (3-Pentadecil-fenol).....	67
7.3 Composto 4a (2-(3-Pentadecil-fenoximetil)-oxirano)	68
7.4 Composto 4b (1-Cloro-3-(3-pentadecil-phenoxi)-propan-2-ol).....	70
7.5 Composto 5 (1-Azido-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propan-2-ol)	71
7.6 Composit 7a (1-[4-(2-Amino-phenil)-[1,2,3]triazol-1-il]-3-(3-pentadecil-phenoxi)- propan-2-ol).....	73
7.7 Composto 7b (1-[4-(3-Amino-fenil)-[1,2,3]triazol-1-il]-3-(3-pentadecil-fenoxi)- propan-2-ol).....	75
7.8 Composto 7c (1-[4-(4-Amino-fenil)-[1,2,3]triazol-1-il]-3-(3-pentadecil-fenoxi)- propan-2-ol	76
7.9 Composto 8a (4-(2-{1-[2-Hidroxi-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propil]-1H-[1,2,3]triazol- 4-il}-fenilazo)-fenol)	78

7.10 Composto 8b (4-(3-{1-[2-Hidroxi-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propil]-1H-[1,2,3]triazol-4-il}-fenilazo)-fenol)	78
7.11 Compostos 8c (4-(4-{1-[2-Hidroxi-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propil]-1H-[1,2,3]triazol-4-il}-fenilazo)-fenol).....	80
7.12 Composto 9ba (1-(3-{1-[2-Hidroxi-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propil]-1H-[1,2,3]triazol-4-il}-fenil)-pirrol-2,5-diona)	81
7.13 Composto 9bb (1-{4-[3-(2,5-dioxo-2,5-dihidro-pirrol-1-il)-fenil]-[1,2,3]triazol-1-ilmetil}-2-(3-pentadecil-fenoxi)-etil ester	82

Índice de Figuras

Figura 1 - Composição do LCC.	2
Figura 2 - Origem do líquido da casca da castanha de caju.	3
Figura 3 - Estrutura molecular e composição da destilação do cardanol (Adaptado de BLOISE <i>et al.</i> , 2012).	4
Figura 4 - Fórmula estrutura do corante "Solvente Amarelo 124" <i>N</i> -etil- <i>N</i> -[2-(1-isobutoxi)etil](4-fenilazofenil)amina.....	12
Figura 5 - Marcadores de biodiesel porfirínicos. A) Sintetizado por PUANGMALEE <i>et al.</i> (2009) e B) por FIGUEIRA <i>et al.</i> (2011).)	13
Figura 6 – Estrutura molecular do composto alvo de síntese.....	18
Figura 7 – Sistema de destilação do LCC.	20
Figura 8 – Mapa de densidade electronica dos orbitais HOMO e LUMO para os compostos 7a, 7b e 7c determinados por AM1.	41
Figura 9 – Mapa de excitação – emissão de 7a-c em CH ₂ Cl ₂ a 4 ppm.....	43
Figura 10 - Mapa de densidade electronica dos orbitais HOMO e LUMO para os compostos 8a, 8b e 8c determinados por AM1.	46
Figura 11 - Mapa de excitação – emissão de 8a-c em CH ₂ Cl ₂ a 100 ppm.....	46

Índice de Esquemas

Esquema 1 – Reação global de transesterificação de triglicerídeos.	5
Esquema 2 – Estados de <i>spin</i> eletrônico das moléculas (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2007).	7
Esquema 3 - Diagrama de Jablonski parcial para absorção, fluorescência e fosforescência (Adaptado de HARRIS <i>et al.</i> , 1989).	8
Esquema 4 - Exemplo de compostos fluorescentes e não fluorescentes.	10
Esquema 5 – Efeito da rigidez molecular no rendimento quântico.	11
Esquema 6 – Análise retrossintética do potencial marcador de biodiesel.	19
Esquema 7 – Reação 1.	22
Esquema 8 - reação 2.	23
Esquema 9 - Mecanismos de reação entre um fenol genérico e epícloridrina.	24
Esquema 10 - Esquema mostrando as duas rotas reacionais para chegar ao composto 5.	27
Esquema 11 - Conversão do composto 4a em 4b.	28
Esquema 12 - Reação 4.	30
Esquema 13 - Cicloadição térmica 1,3 dipolar (A) e cicloadição catalisada por Cu(I) (B) (Adaptado de ROSTOVTSEV <i>et al.</i> , 2002).	31
Esquema 14 - Modelo catalítico para CuAAC com dois átomos de cobre (WORRELL, MALIK e FOKIN, 2013).	32
Esquema 15 - Reação 5.	35
Esquema 16 - Mecanismo de reação do acoplamento diazótico entre a anilina e fenol.	35
Esquema 17 – Reação 7.	37

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição fenólica do LCC natural e técnico (Adaptado de LUBI e THACHIL, 2000).....	3
Tabela 2 – Dados de RMN de ^{13}C do composto 1 (CDCl_3).....	23
Tabela 3 – Dados de RMN de ^{13}C dos compostos 4a e 4b (CDCl_3).....	26
Tabela 4 - Estudo de otimização de abertura de anel epóxido com NaN_3 . [*]	27
Tabela 5 – Estudo de otimização das condições reacionais para 1,2,3-triazóis. ^a ...	33
Tabela 6 – Principais transições eletrônicas determinadas por AM1 método semi-empírico (em vácuo).....	40
Tabela 7 – Rendimento quântico de fluorescência obtido pelo cálculo da intensidade de absorção e fluorescência.....	44
Tabela 8 - Principais transições eletrônicas determinadas por AM1 método semi-empírico (em vácuo).....	45

Índice de Espectros

Espectro 1 - Espectro de RMN de ^1H da mistura de cardanóis destilado do LCC (CDCl_3).....	21
Espectro 2 - Espectro de RMN de ^1H do composto 1 (CDCl_3).	22
Espectro 3- Espectro de RMN de ^1H do composto 4a (CDCl_3).	25
Espectro 4 - Espectro de RMN de ^1H do composto 4b (CDCl_3).	26
Espectro 5 - Ampliações dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos compostos 4b e 5 (CDCl_3).....	29
Espectro 6 - Espectro de Infravermelho do composto 5 (líquido puro, placas de KBr).	30
Espectro 7 - Ampliação dos espectros de RMN de ^1H dos compostos 7a-c (CDCl_3) e dados de massas de alta resolução.	34
Espectro 8 - Ampliação dos espectros de RMN de ^1H dos compostos 8a-c (DMSO-D_6) e dados de massas de alta resolução.	37
Espectro 9 - Espectros de RMN de ^1H dos compostos 9bb (CDCl_3).	38
Espectro 10 - Espectros de RMN de ^1H dos compostos 9ba (CDCl_3).	39
Espectro 11 - Espectro de absorção de 7a-c a 4 ppm em CH_2Cl_2 . As letras representam as faixas de eletrônicas obtidas por AM1 método semi-empírico, como apresentado em detalhes na Tabela 6.	40
Espectro 12 – Espectro de fluorescência de 7a-c quando excitado em 265 nm em CH_2Cl_2 a 4 ppm. Gráfico interno: espectro de fluorescência normalizado.....	42
Espectro 13 - Espectro de absorção de 8a-c a 4 ppm em CH_2Cl_2 . As letras representam as faixas de eletrônicas obtidas por AM1 método semi-empírico, como apresentado em detalhes na Tabela 8.	44
Espectro 14 - Espectro de RMN de ^1H da mistura de cardanóis em CDCl_3	67
Espectro 15 - Espectro de RMN de ^1H do composto 1 em CDCl_3	67
Espectro 16 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 1 em CDCl_3	68
Espectro 17 - Espectro de RMN de ^1H do composto 4a em CDCl_3	68
Espectro 18 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 4a em CDCl_3	69
Espectro 19 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 4a em CDCl_3	69
Espectro 20 - Espectro de RMN de ^1H do composto 4b em CDCl_3	70
Espectro 21 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 4b em CDCl_3	70
Espectro 22 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 4b em CDCl_3	71

Espectro 23 - Espectro de Infravermelho do composto 5 (líquido puro, placas de KBr).....	71
Espectro 24 - Espectro de RMN de ^1H do composto 5 em CDCl_3	72
Espectro 25 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 5 em CDCl_3	72
Espectro 26 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 5 em CDCl_3	73
Espectro 27 - Espectro de RMN de ^1H do composto 7a em CDCl_3	73
Espectro 28 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 7a em CDCl_3	74
Espectro 29 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 7a em CDCl_3	74
Espectro 30 - Espectro de RMN de ^1H do composto 7b em CDCl_3	75
Espectro 31 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 7b em CDCl_3	75
Espectro 32 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 7b em CDCl_3	76
Espectro 33 - Espectro de RMN de ^1H do composto 7c em CDCl_3	76
Espectro 34 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 7c em CDCl_3	77
Espectro 35 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 7c em CDCl_3	77
Espectro 36 - Espectro de RMN de ^1H do composto 8a em CDCl_3	78
Espectro 37 - Espectro de RMN de ^1H do composto 8b em CDCl_3	78
Espectro 38 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 8b em CDCl_3	79
Espectro 39 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 8b em CDCl_3	79
Espectro 40 - Espectro de RMN de ^1H do composto 8c em DMSO-D_6	80
Espectro 41 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 8c em DMSO-D_6	80
Espectro 42 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 8c em DMSO-D_6	81
Espectro 43 - Espectro de RMN de ^1H do composto 9ba em CDCl_3	81
Espectro 44 - Espectro de RMN de ^1H do composto 9bb em CDCl_3	82

Lista de abreviaturas e símbolos

δ : deslocamento químico

ACS: American Chemical Society

AM1: Austin Model 1

CCD: cromatografia em camada delgada

d: duplete

dd: duplo-duplete

DEPT: distortionless enhancement by polarization transfer

Desc: Desconexão de dois synthons.

DMAP: 4-Dimetilaminopiridina

DMSO: Dimetilsulfóxido

EEL: Estado Excitado Local

HR-ESI-MS: espectrometria de massas de alta resolução com isonização por eletrospray

Hz: hertz

IES-QTOF: Quadropole Time of Flight Mass Espectrometry

IV: infravermelho

J: constante de acoplamento

LCC: Líquido da casca da castanha de caju

m: multiplete

MHz: mega-hertz

PEG: Polietileno glicol

q: quadruplete

qi: quintoplete

RF: fator de retenção

RMN: ressonância magnética nuclear

s: simpleto

sl: simpleto largo

t: tripleto

TCI: transferência de carga intramolecular

TCIT: Transferência de Carga Intramolecular Torcido

tl: tripleto largo

TMS: tetrametilsilano

UV: ultravioleta

Resumo

A adulteração fraudulenta de combustíveis tem aumentado de forma rápida no Brasil. Para evitar tal prática, marcadores de combustível têm sido vastamente utilizados. A marcação de combustível permite a identificação e quantificação juntamente com a sua origem na cadeia de produção, sendo assim, um procedimento em potencial para desencorajar a adulteração. Apesar de serem muito utilizados, nem todos os marcadores apresentam as características que garantem ao produto boa qualidade. Com o objetivo de produzir novos marcadores fluorescentes para biodiesel, o presente trabalho apresenta a síntese, caracterização e testes fotofísicos de seis compostos inéditos utilizando materiais de partida renováveis, oriundos de resíduos industriais (cardanol e glicerol). Para tal, LCC (líquido da casca da castanha do caju), adquirido de uma indústria local, foi destilado para obter cardanol, o qual foi submetido à hidrogenação catalítica para produzir o 3-Pentadecil-fenol (**1**). Em seguida, glicerol (**3**) foi inserido na porção fenólica do cardanol por reação de abertura de epóxido em seu derivado (epicloridrina **2**), passando por reação com azida de sódio, reação *click chemistry*, fornecendo três triazóis correspondentes (**7a-c**) e, finalmente, reação de acoplamento diazótico para fornecer os três diazocompostos **8a-c**. Os diazobenzenos isoméricos (**8**) e suas anilinas precursoras (**7**) foram submetidos a testes fotofísicos para definir suas propriedades fluorescentes. Os testes mostraram que os compostos **7a-c** apresentaram ótima atividade fluorescente, enquanto os compostos **8a-c** não mostraram fluorescência, possibilitando desta forma o estudo dos compostos **7a-c** como marcadores e mostrando uma interessante alternativa aos marcadores convencionais.

Palavras-chave: Cardanol, Líquido da casca da castanha do caju, Marcadores de combustível.

Abstract

Fraudulent adulteration of fuels has increased rapidly in Brazil. To avoid practice, fuel markers has been used. Fuel marking allows identification and quantification with its origin in the production chain, thus being a potential procedure to discourage adulteration. Although being widely used, not all markers have the features that make then products of good quality. With the aim of producing new fluorescent markers for biodiesel, the present work presents a synthesis, characterization and photophysical tests of six components in renewable starting materials, from industrial waste (cardanol and glycerol). For this, the CNSL (Cashew Nuts Shell Liquid), donated from a local industry, was distilled to obtain cardanol, which was subjected to catalytic hydrogenation to produce 3-Pentadecil-phenol (**1**). Then glycerol (**3**) was inserted into the phenolic portion of the cardanol by epoxide opening reaction in its derivative (epichlorohydrin **2**), going through reaction with sodium azide, click chemistry reaction, generating three triazols (**7a-c**), and finally diazo coupling reaction to provide the three diazocompounds (**8a-c**). The isomeric diazobenzenes (**8**) and their precursor anilines (**7**) were photophysically tested to define their fluorescent properties. Tests showed that compounds **7a-c** exhibited optimal fluorescent activity while compounds **8a-c** showed no fluorescence. These results enable the study of compounds **7a-c** as markers, and display an interesting alternative to the conventional markers.

Keywords: Cardanol, Cashew Nut Shell Liquid, Biodiesel Markers.

Introdução

1 Introdução

1.1 Cardanol

Cardanol é o nome dado a uma mistura de lipídios fenólicos não-isoprenóides encontrado em grande quantidade no líquido da casca da castanha de caju (LCC); subproduto do processamento industrial da castanha do caju, fruto da planta *Anacardium occidentale L.*

Sua estrutura química consiste de um anel aromático *meta* dissustituído, em que na posição 1 há uma hidroxila e na posição 3 há uma cadeia alquílica composta por quinze átomos de carbono e um número de hidrogênios que varia de acordo com o número de ligações-duplas presentes ($n = 0 - 3$). Quando presentes, as insaturações têm configuração *cis* (SLETZINGER e DAWSON, 1949 e KRISHNAMURTHY, 1951).

O cardanol, se obtido do LCC, é encontrado junto com outros compostos de interesse como; ácido anacárdico, cardol e metil-cardol (**Figura 1**). Tais compostos são de grande interesse na fabricação de inseticidas, germicidas, antioxidantes, isolantes térmicos, plastificantes, tensoativos, tintas e vernizes (MITCHEL e MORI, 1987 e LUBI e THACHIL, 2000).

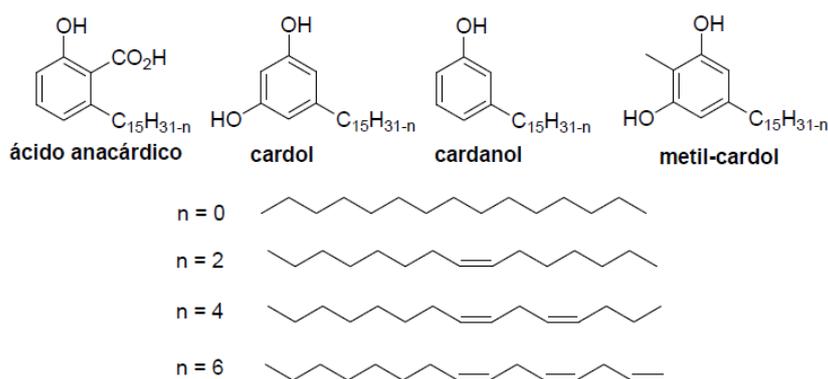


Figura 1 - Composição do LCC.

O LCC é um líquido preto, caustico e inflamável encontrado no mesocarpo esponjoso do fruto do caju, na parte que externa a amêndoa; parte comestível do fruto (**Figura 2**). Quando extraído em temperatura ambiente ele é denominado **LCC**

bruto ou natural, já quando a castanha é tratada termicamente na indústria ele é chamado de **LCC técnico**.

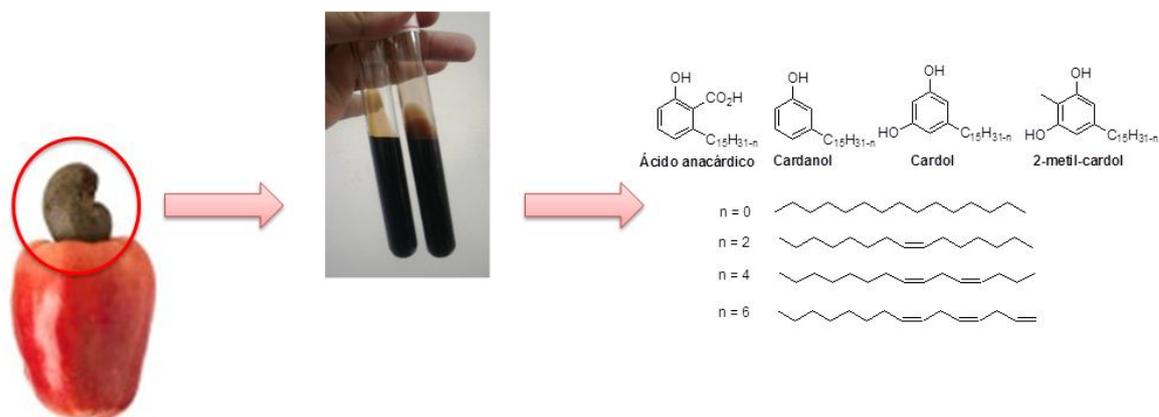


Figura 2 - Origem do líquido da casca da castanha de caju.

As composições do LCC bruto e técnico estão ilustradas na **Tabela 1**, como descrito por LUBI e THACHIL. (2000). A diferença significativa na quantidade de ácido anacárdico e cardanol, de um LCC para o outro, é explicada pela conversão do ácido anacárdico em cardanol, por reação de descarboxilação que ocorre durante a etapa de tratamento térmico (SAMPATHKUMARAN, 1984). Desta forma, o cardanol presente em baixa quantidade no LCC bruto torna-se o componente majoritário do LCC técnico, fazendo-o indispensável nas linhas de pesquisa de cardanol. Por este motivo apenas, o LCC técnico é utilizado neste trabalho.

Tabela 1 - Composição fenólica do LCC natural e técnico (Adaptado de LUBI e THACHIL, 2000).

Componente	LCC Natural (%)	LCC Técnico (%)
Cardanol	1,2	62,86
Cardol	11,31	11,25
2-Metil-cardol	2,04	2,08
Polímero	20,03	23,8
Ácido Anacárdico	64,93	-

O cardanol pode ser obtido a partir do LCC técnico por dois métodos: extração com solvente e destilação. Para separar o cardanol do cardol, o LCC técnico é dissolvido em uma mistura de solução de hidróxido de amônio e metanol (8:5), seguido de extração com hexano para obter o cardanol. A fase amônia-

metanólica resultante é extraída com uma mistura de acetato de etila e hexano para isolar o cardol (KUMAR, PARAMASHIVAPPA, *et al.*, 2002). Apesar de tentador, nesse método nem sempre se consegue obter o cardanol livre totalmente do cardol e de outros contaminantes, o que exige a prática de posterior purificação, a qual normalmente é feita por cromatografia em coluna de sílica, o que torna o método laborioso e dispendioso. O outro método de obtenção do cardanol, mais reproduzível, é a destilação em pressão reduzida a 300 °C, primeiramente relatado por RISFAHERI *et al.* (2009). A destilação fornece uma mistura de cardanóis livres de contaminantes que, conforme Bloise (2012, p. 12254), “é uma mistura de 3-n-pentadecilfenol (20-30%), 3-(pentadeca-8-enil)fenol (70-80%), 3-(penta-deca-8,11-dienil)fenol (~5%), e 3-(pentadeca-8,11,14-trienil)fenol (menor que 5%)” (**Figura 3**).

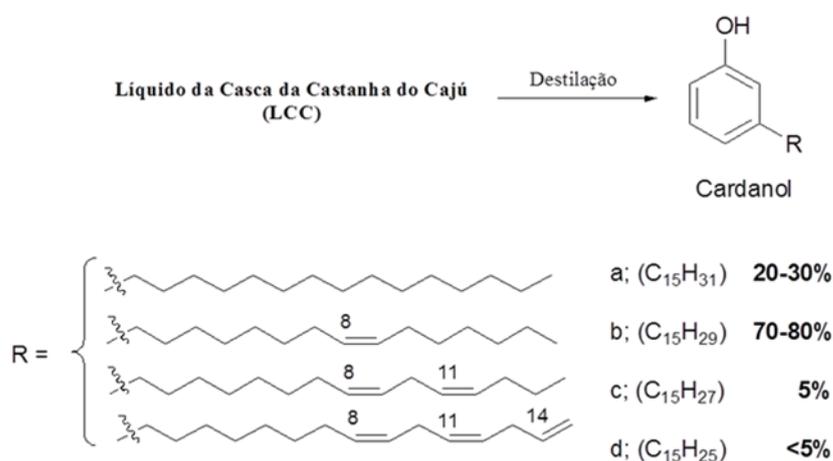


Figura 3 - Estrutura molecular e composição da destilação do cardanol (Adaptado de BLOISE *et al.*, 2012).

Muita pesquisa tem sido realizada empregando-se cardanol, sugerindo diferentes tipos de aplicação para ele e seus derivados. Dentre as aplicações mais relatadas na literatura está o seu uso na síntese de derivados poliuretanos, cristais líquidos, resinas NOVOLAC e retardadores de chama. Na área de nano materiais ele é usado na síntese de fibras, nanotubos, nano fios, géis, surfactantes e material de revestimento antibacteriano. Na área de química fina ele é usado para produzir porfirinas, fulerenos conjugados, aditivos de combustível e antioxidantes (BALACHANDRAN, JADHAV e VEMULA, 2013).

Segundo CALÓ (2007, p. 754), “O LCC originado do processo mecânico mais difundido de torra das castanhas do caju representa aproximadamente 25% do peso

total da castanha, e sua produção mundial (África, Ásia, e América do Sul; principais áreas de produção) é estimado em 300.000 toneladas por ano. Além disso, o LCC representa um poluente fenólico poderoso da agroindústria do caju”.

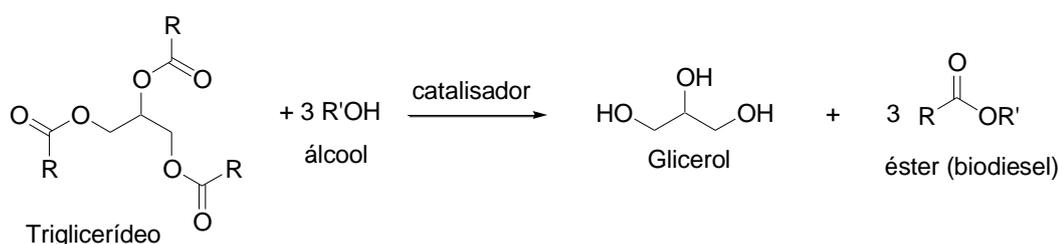
Em virtude dos fatos mencionados, considerando a busca crescente por fontes renováveis e biodegradáveis nas pesquisas atuais e o elevado percentual de cardanol resultante dos processos industriais, é importante impulsionar a pesquisa por novas aplicações para este composto.

1.2 Glicerol

Glicerol é um tri-álcool com três carbonos cujo nome sistemático é 1,2,3-propanotriol e comercialmente recebe o nome de glicerina. Na sua forma pura é um líquido viscoso, incolor, inodoro, e higroscópico derivado de fontes naturais ou petroquímicas. Foi descoberto por Carl W. Scheele em 1779, durante a separação de uma mistura aquecida de PbO preparada com óleo de oliva.

Subproduto natural do processamento de óleos e gorduras, o glicerol pode ser obtido mediante reação de saponificação de ácidos graxos (óleos, azeites ou sebo), com hidróxido de sódio ou de potássio, como co-produto da fabricação de biodiesel e em menor proporção mediante a síntese microbiana (RIVALDI, SARROUH, *et al.*, 2007).

A equação global de transesterificação é apresentada no **Esquema 1**, onde podemos ver que são necessários três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo utilizado. Essa reação global é a soma de reações reversíveis e consecutivas; a primeira consiste na conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, seguida da conversão destes em monoglicerídeos e finalmente de glicerídeos a glicerol, rendendo uma molécula de éster de álcool por cada glicerídeo em cada etapa da reação (RIVALDI, SARROUH, *et al.*, 2007).



Esquema 1 – Reação global de transesterificação de triglicerídeos.

A produção sintética de glicerol a partir de cloreto de alila via epícloridrina encontra-se em declínio, devido ao excesso de glicerol oriundo do processo de produção de biodiesel. Dentro deste contexto, o glicerol constitui o maior subproduto gerado no processo de produção do biodiesel via esterificação de ácidos graxos vegetais ou gordura animal (DIECKELMANN e HEINZ, 1988).

Após o estabelecimento da obrigatoriedade da adição de biodiesel ao combustível de petróleo mediante a lei 11097/2005 a produção de glicerol como subproduto do biodiesel aumentou significativamente. Em 2011, por exemplo, foram fabricados 2,6 bilhões de litros de biocombustível – cerca de 260 mil toneladas de glicerol – e a produção estimada para 2020 é de 14,3 bilhões de litros (VASCONCELOS, 2012).

É consenso da comunidade científica e indústrias do setor que a colocação do glicerol no mercado é um sério problema para a produção de biodiesel em grandes quantidades, e é fundamental buscar alternativas para o consumo desse volume extra de glicerol, na forma bruta e/ou como derivados de alto valor agregado, viabilizando economicamente o aumento da produção de biodiesel (BEATRIZ, ARAÚJO e DE LIMA, 2011).

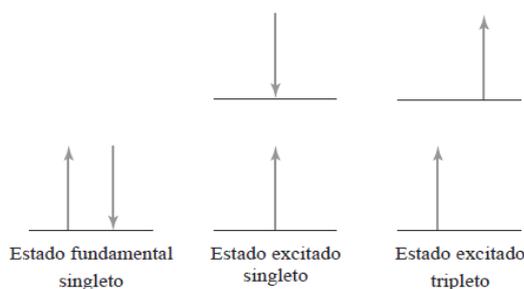
1.2 Fluorescência

A fluorescência é um processo de fotoluminescência no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética. As espécies excitadas então relaxam ao estado fundamental, liberando seu excesso de energia como fótons. A fluorescência molecular é medida excitando-se a amostra no comprimento de onda de absorção, também conhecido como comprimento de onda de excitação, e medindo-se a emissão a um comprimento de onda mais alto denominado comprimento de onda de fluorescência (HARRIS e BERTOLUCCI, 1989).

A fosforescência é um fenômeno de fotoluminescência bastante similar à fluorescência. A compreensão da diferença entre esses dois fenômenos requer a compreensão do *spin* eletrônico e da diferença entre o **estado singleto** e o **estado tripleto**. As moléculas comuns que não sejam radicais livres existem no estado

fundamental com seus *spins* de elétrons emparelhados. Um estado eletrônico molecular no qual todos os *spins* dos elétrons estão emparelhados é denominado **estado singleto**. O estado fundamental de um radical livre, por outro lado, é um **estado dubleto**, porque o elétron pode assumir duas orientações em um campo magnético (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2007).

Quando um elétron de um par de elétrons é excitado em uma molécula para um nível de energia mais alto, um estado singleto ou tripleto pode ser produzido. No estado excitado singleto, o *spin* do elétron promovido é oposto àquele do elétron que permaneceu no nível fundamental. No estado tripleto, contudo, os *spins* dos dois elétrons tornam-se desemparelhados, sendo então paralelos (**Esquema 2**). O estado excitado tripleto é menos energético que o estado excitado singleto correspondente.

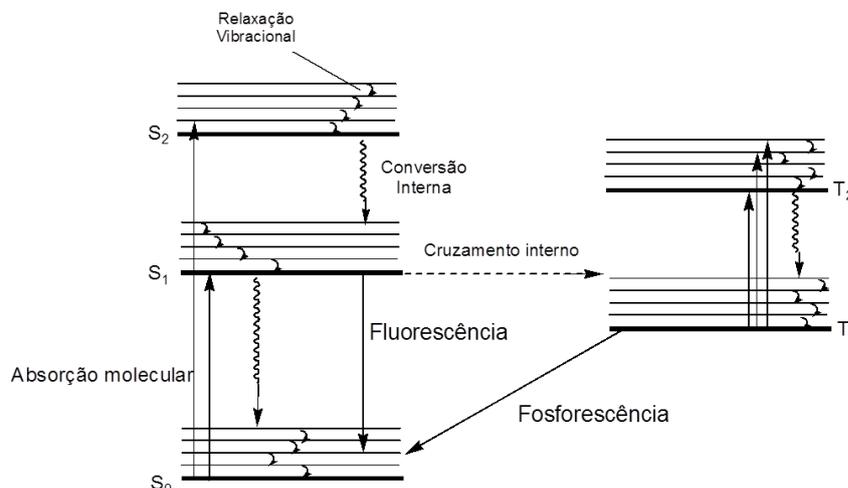


Esquema 2 – Estados de *spin* eletrônico das moléculas (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2007).

A fluorescência em moléculas envolve a transição de um estado excitado singleto para o estado fundamental singleto. Essa transição é altamente provável e, assim, o tempo de vida do estado excitado singleto é muito curto (10^{-5} s ou menos). A fosforescência molecular, por outro lado, envolve a transição de um estado excitado tripleto para o estado fundamental singleto. Em virtude dessa transição alterar o *spin* eletrônico, ela é menos provável. Portanto, um estado tripleto apresenta um tempo de vida mais longo (tipicamente, 10^{-4} a 10^4 s) (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2007).

Pode-se pensar melhor nas transições de estado de energia observando o diagrama de Jablonski (**Esquema 3**). Esse diagrama parcial de energia representa a energia da molécula fotoluminescente em seus diferentes estados de energia. A linha horizontal mais baixa e mais escura representa a energia eletrônica de estado

fundamental da molécula; estado singleto (S_0). À temperatura ambiente, a maioria das moléculas numa solução encontra-se nesse estado.



Esquema 3 - Diagrama de Jablonski parcial para absorção, fluorescência e fosforescência (Adaptado de HARRIS *et al.*, 1989).

As linhas superiores representam o estado de energia dos estados eletrônicos excitados: S_1 e S_2 representam o estado eletrônico singleto (esquerda) e T_1 e T_2 representam os estados eletrônicos tripleto (direita). As linhas mais escuras superiores representam os estados vibracionais fundamentais dos estados eletrônico excitados. Existem vários níveis vibracionais que podem ser associados a cada estado eletrônico, como indicado pelas linhas mais finas.

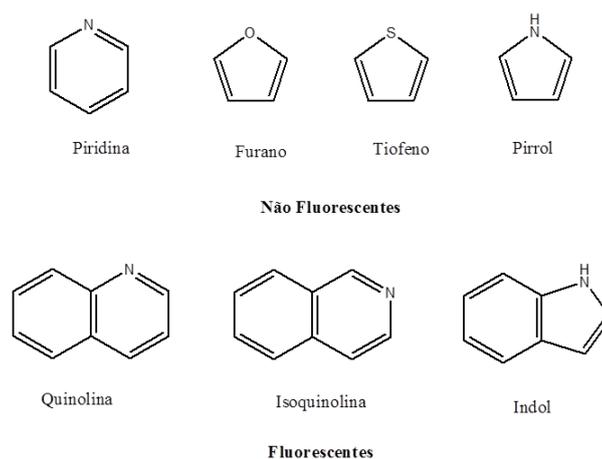
As transições de absorção podem ocorrer a partir do estado eletrônico singleto fundamental (S_0) até vários níveis vibracionais nos estados singleto excitados. É improvável que ocorra uma transição do estado eletrônico fundamental singleto para o estado eletrônico tripleto, porque o *spin* eletrônico é paralelo ao *spin* no estado fundamental (**Esquema 2**). Essa transição é chamada de **transição proibida** e tem uma baixa probabilidade de ocorrência. As moléculas também passam por relaxamento vibracional para perder qualquer excesso de energia vibracional que permanece quando excitadas para os estados eletrônicos S_1 e S_2 , como mostrado pelas flechas curvas no **Esquema 3** (HARRIS e BERTOLUCCI, 1989).

Como apresentado no **Esquema 3**, a fluorescência é um dos muitos mecanismos pelos quais a molécula retorna ao seu estado fundamental original

após ter sido excitada pela absorção de radiação. Todas as moléculas absorventes apresentam potencial para fluorescerem, contudo, muitos compostos não o fazem porque suas estruturas fornecem caminhos para a relaxação não-radiativa (relaxação vibracional e conversão interna) mais rápida que a emissão fluorescente. O **rendimento quântico** de fluorescência molecular é a razão entre o número de moléculas que fluorescem e o número total de moléculas excitadas, ou a razão entre os fótons emitidos e os fótons absorvidos. As moléculas que fluorescem intensamente, como a fluoresceína, apresentam eficiências quânticas que se aproximam da unidade em certas condições. As espécies não fluorescentes apresentam eficiências essencialmente iguais à zero (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2007).

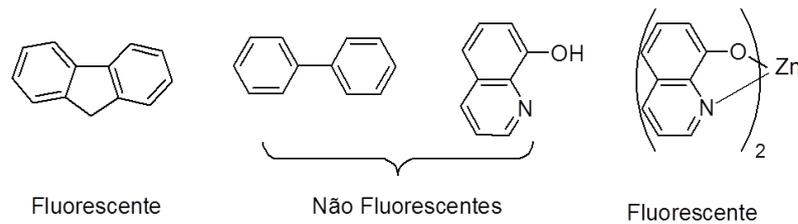
Após a absorção de radiação as moléculas que são excitadas eletronicamente retornarão ao estado excitado mais baixo pelo relaxamento vibracional rápido e pela conversão interna, que não produz nenhuma emissão da radiação. No caso da fluorescência, ela surge de uma transição do menor nível vibracional do primeiro estado eletrônico excitado para um dos níveis vibracionais no estado eletrônico fundamental. Na maioria dos compostos fluorescentes, a radiação é produzida por uma transição $\pi^* \rightarrow \pi$ ou $\pi^* \rightarrow n$, dependendo de qual requer a menor energia para a transição ocorrer (HARRIS e BERTOLUCCI, 1989).

A fluorescência mais intensa é encontrada em compostos contendo grupos aromáticos com transições de baixa energia $\pi \rightarrow \pi^*$. A maior parte dos hidrocarbonetos aromáticos não substituídos fluoresce também em solução. A eficiência quântica aumenta à medida que aumenta o número de anéis e/o grau de condensação. Os heterocíclis simples não exibem fluorescência. Nos heterocíclis de nitrogênio, as transições de energia mais baixas estão envolvidas no sistema $n \rightarrow \pi^*$ que rapidamente converte para o estado tripleto e evita a fluorescência. Embora heterocíclis simples não fluoresçam, estruturas de anel fundido florescem (**Esquema 4**). Por exemplo, uma fusão de um anel de benzeno com uma estrutura heterocíclica resulta num aumento na absorvidade molar da banda de absorção. O tempo de vida do estado excitado na estrutura fundida e fluorescência são observados (HARRIS e BERTOLUCCI, 1989).



Esquema 4 - Exemplo de compostos fluorescentes e não fluorescentes.

Fatores como rigidez estrutural, temperatura, solvente e concentração afetam diretamente a intensidade de fluorescência, porém fatores intrínsecos como estrutura devem ser levados em consideração quando se propõe a síntese de compostos fluorescentes. Experimentos mostram que a fluorescência é particularmente favorecida em moléculas rígidas. Por exemplo, sob condições similares, a eficiência quântica do fluoreno é aproximadamente igual a 1,0, enquanto a da bifenila é de cerca de 0,2 (**Esquema 5**). A diferença de comportamento é o resultado do aumento de rigidez determinado pelo grupo ponte metileno presente no fluoreno, enquanto os dois anéis benzênicos da bifenila podem girar um em relação ao outro. Essa rigidez diminui a velocidade da relaxação não-radiativa ao ponto em que a relaxação por fluorescência tenha tempo de ocorrer. A influência da rigidez também explica o aumento da fluorescência de certos agentes orgânicos quelantes, quando estes são complexados com íons metálico. Por exemplo, a intensidade de fluorescência da 8-hidroxiquinolina é muito menor que a do seu complexo com zinco (**Esquema 5**), já que elas são facilmente desativadas em solução pelas colisões com as moléculas do solvente e não fluorescem (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2007).



Esquema 5 – Efeito da rigidez molecular no rendimento quântico.

1.4 Marcadores para combustível

A indústria de combustíveis é uma das mais importantes áreas comerciais e rentáveis do mundo. A produção, distribuição e tributação de combustíveis são políticas de responsabilidade exclusiva de cada país. O processo de avaliação de combustíveis depende das características de cada um dos combustíveis, em especial aqueles em relação aos seus usos e aplicabilidade. Como por exemplo, quando a mesma quantidade de combustível é usada para diferentes finalidades, taxas distintas devem ser aplicadas pelo governo de cada nação.

Infelizmente, ao longo dos anos a adulteração fraudulenta de combustíveis está aumentando no Brasil, o que significa que sua utilização ilícita indiscriminada está crescendo rapidamente devido a uma mistura de produtos de baixa qualidade com os de qualidade boa. Mesmo solventes que servem um tipo diferente de aplicação estão sendo adicionados aos combustíveis para garantir preços baixos. Por isso, é obrigatório que novas políticas sejam desenvolvidas a fim de combater esse tipo de prática. A codificação ou marcação do combustível parece ser uma das medidas mais importantes nesse sentido, porque permite a quantificação e identificação do combustível, juntamente com a sua origem na cadeia de produção. Portanto, esse método é um procedimento em potencial para desencorajar esse tipo de utilização indevida, ou pelo menos torná-lo rastreável (FIGUEIRA, OLIVEIRA e SERRA, 2011).

Um marcador é uma substância que pode ser dissolvida em um líquido e mais tarde ser detectada em tal líquido pelo resultado de um teste físico ou químico no líquido rotulado (marcado). Eles são necessários para uma clara distinção entre líquidos quimicamente ou fisicamente semelhantes (FRISWELL e RICHARD, 1992).

Um exemplo de marcador é o "Solvente Amarelo 124" (**Figura 4**) que, desde

agosto de 2002, é de uso comum e obrigatório por todos os países da União Europeia, cuja concentração adicionada deve ser de aproximadamente $6,00 \text{ mg L}^{-1}$, a fim de que seja um marcador universal entre estes países. Ele pode ser facilmente detectado em combustíveis adulterados por diluição com solventes ou em produtos de má qualidade, a níveis baixíssimos (da ordem de $0,30 \text{ mg L}^{-1}$) após a extração por procedimentos adequados (LISINGER, KOOMEN, *et al.*, 2004). Porém, esse corante pode ser facilmente hidrolisado com ácidos e pode dividir o grupo acetal, responsável pela sua solubilidade em solventes apolares, transformando-o em uma forma solúvel em água; isso faz com que ele perca a sua funcionalidade como marcador.

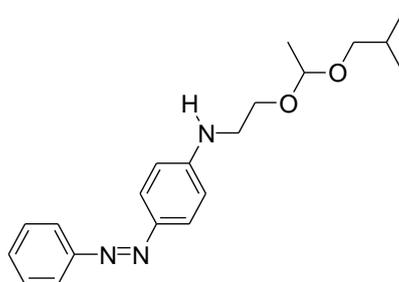


Figura 4 - Fórmula estrutural do corante "Solvente Amarelo 124" *N*-etil-*N*-[2-(1-isobutoxiethoxy)etil](4-fenilazofenil)amina.

Muitos compostos têm sido utilizados para marcar combustível de petróleo e seus derivados, como gasolina e diesel. Entretanto, grande parte deles possuem características negativas, tais como fraca solubilidade em meio hidrofóbico ou baixa estabilidade sob as condições de armazenagem. Historicamente, vários outros problemas têm acompanhado a utilização de corantes como marcadores de combustível, incluindo cristalização na armazenagem.

Há alguns anos atrás, alguns derivados de cumarina, naftalocianinas (com aplicação na terapia fotodinâmica) e ftalocianinas foram testados como marcadores fluorescentes para combustíveis derivados de petróleo por causa das suas propriedades fluorescentes e de estabilidade (ATTANASIB, *et al.*, 2003 e PUANGMALEE, *et al.*, 2009). Além disso, estes compostos são invisíveis a olho nu em luz visível, mas podem ser facilmente detectadas por luz UV uma vez que oferecem maior sensibilidade em comparação com os corantes orgânicos largamente utilizados.

Assim, algumas das características desejáveis de marcadores fluorescentes incluem: boa solubilidade no combustível, alta intensidade de fluorescência (o que deve permitir a sua utilização em concentrações baixas), invisibilidade em luz ambiente, estabilidade ao longo da vida de armazenamento do combustível marcado (mínimo de um mês), fácil detecção por um teste simples, e possibilidade de síntese a baixo custo.

Recentemente, Puangmalee *et al.* (2009) sintetizaram um novo derivado porfirínico fluorescente (Porfirina A, **Figura 5**) a partir do cardanol para usar como um marcador fluorescente para o diesel. Esta porfirina apresentou alta solubilidade em diesel, forte emissão de fluorescência e foi estável em armazenagem no combustível durante três meses. Além disso, as propriedades físicas do diesel não foram afetadas pela presença da porfirina em uma concentração de 2 ppm.

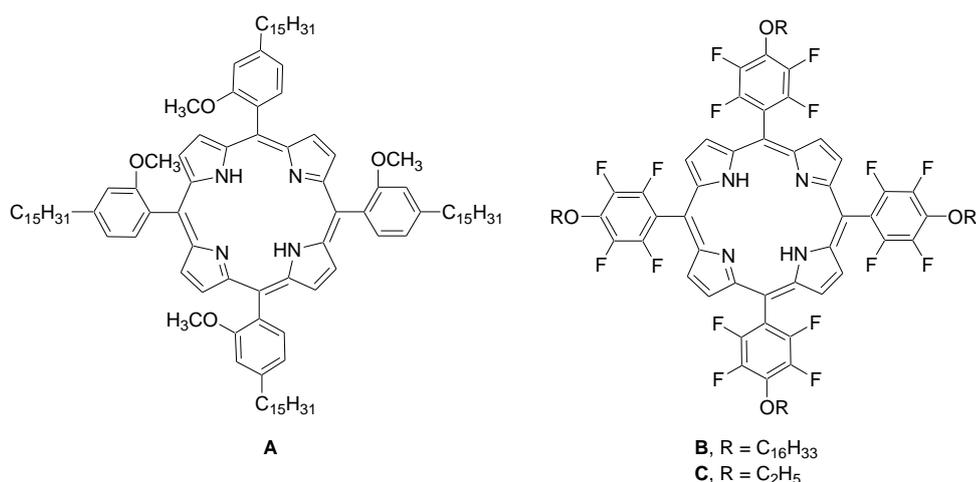


Figura 5 - Marcadores de biodiesel porfirínicos. A) Sintetizado por PUANGMALEE *et al.* (2009) e B) por FIGUEIRA *et al.* (2011).

Não obstante, Figueira *et al.* (2011) relataram a síntese de duas novas porfirinas (**Figura 5**) como marcadores de biodiesel pela modificação de porfirinas comerciais; uma delas com substituintes semelhantes ao cardanol. A estabilidade das porfirinas foi investigada ao longo de três meses, em diferentes temperaturas e condições de exposição à luz, para simular as condições convencionais de armazenamento. As porfirinas resultantes apresentaram alta solubilidade em biodiesel e mostraram forte intensidade de fluorescência. Os marcadores também não afetaram as propriedades físicas do biodiesel e foram estáveis durante três

meses em concentração de 4 ppm. Eles concluíram que a melhor condição de armazenagem foi em ausência de luz a 6 °C, e o limite de detecção realizado por técnica de fotoluminescência teve magnitude de $10^{-13}\text{mol/L}^{-1}$ (Porfirinas B e C, **Figura 5**).

Tendo em vista os ótimos resultados obtidos na síntese de marcadores de diesel e biodiesel (utilizando cardanol e compostos semelhantes), a demanda por substratos renováveis, e a necessidade de melhores marcadores de combustível, propomos a síntese de novos potenciais marcadores fluorescentes para biodiesel, utilizando cardanol, isolado do Líquido da Casca da Castanha do Caju (LCC), e glicerol como matérias-primas renováveis.

Objetivos

2 Objetivos

Este trabalho teve como objetivos sintetizar 1,2,3-triazóis e diazocompostos contendo os grupos cardanol e glicerol em sua estrutura, assim como realizar estudos de suas propriedades ópticas (fluorescência) e compatibilidade com biodiesel, afim de testá-los quanto à sua possível utilização como marcadores de biodiesel.

Resultados e Discussão

3 Resultados e Discussão

3.1 Planejamento da síntese dos marcadores de biodiesel

Inicialmente, o marcador foi idealizado como o composto apresentado na **Figura 6**. Essa molécula apresenta características estruturais importantes como; uma cadeia hidrofóbica longa, um espaçador polar e quiral, e um grupo altamente conjugado (grupo fenil-[4-(1H-[1,2,3]triazol-4-ila)-fenil]-diazeno).

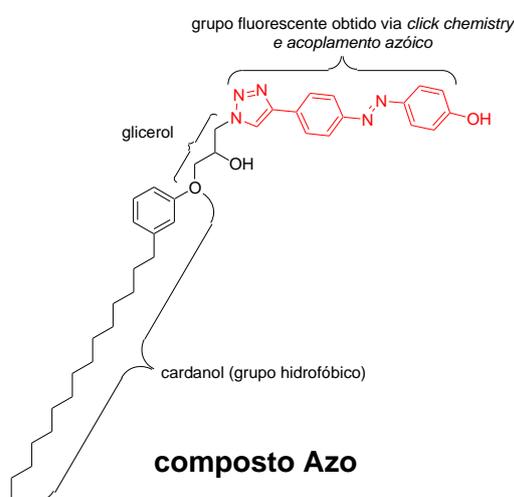
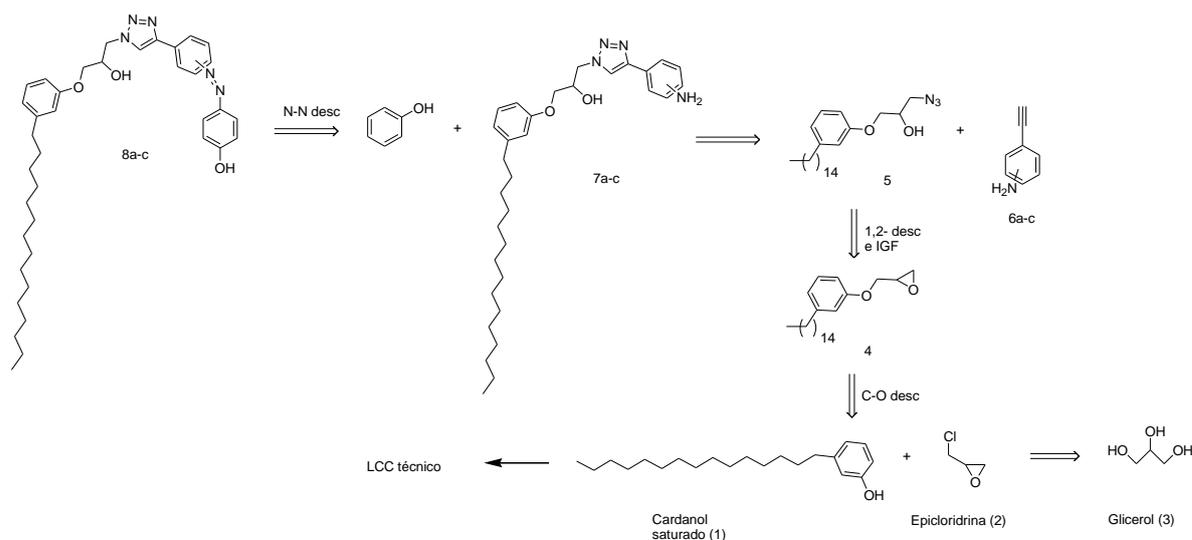


Figura 6 – Estrutura molecular do composto alvo de síntese.

O cardanol faria o papel de garantir a solubilidade no biodiesel devido a sua semelhança estrutural aos compostos que constituem o biodiesel. O espaçador polar é a porção originada do glicerol obtido de um de seus derivados; a epiclorigrina. Esse grupo, eventualmente, poderia ser usado para interagir em sistemas quirais. Finalmente, o grupo conjugado deve conferir à substância alta capacidade de fluorescência, essencial para um marcador invisível de combustível.

Para a síntese do composto Azo (**Figura 6**) a seguinte análise retossintética foi elaborada (**Esquema 6**):



Esquema 6 – Análise retró sintética do potencial marcador de biodiesel.

No **Esquema 6** vemos que uma desconexão na ligação N-N do composto alvo (**8a-c**) gera uma anilina e um fenol, estes podem ser obtidos por reação de diazotação, pelo tratamento dos compostos **7a-c** com NaNO_2 em meio ácido e então tratado com fenol em meio básico. Em seguida, uma desconexão no anel triazólico de cinco membros revela uma azida (**5**) e um alcino (**6a-c**) como possíveis equivalentes sintéticos. A reação que une esses dois grupos é conhecida como *Click Chemistry* e ocorre quando catalisada por Cu(I) ou algum complexo de Cu(I) (KOLB, FINN e SHARPLESS, 2001).

Uma desconexão do tipo 1,2 do composto **5** revela o composto **4**, que pode ser obtido pela reação de abertura do epóxido **4**. A desconexão da ligação C-O do composto **4**, por sua vez, nos leva ao cardanol (**1**) e epícloridrina (**2**). A epícloridrina pode ser obtida a partir do glicerol (SERGEEVICH e NIKOLAEVICH, 2011).

3.1.1 Destilação do cardanol

Para isolar o Cardanol três metodologias são conhecidas: purificação por coluna cromatográfica de sílica gel; extração com solvente; e destilação. As duas primeiras não são técnicas versáteis e por já terem sido feitas por membros do laboratório não foram testadas. Desta forma o Cardanol foi obtido exclusivamente por destilação.

Para a destilação, uma série de passos foi seguida para se obter a mistura de cardanois ausentes de impurezas. Antes de iniciar a destilação foi necessário, primeiramente, solubilizar o LCC técnico em uma mistura de hexano: acetato de etila (1:1) e filtrá-lo em funil de Büchner com papel de filtro e celite para que toda impureza sólida fosse removida. Em seguida o máximo possível do solvente foi retirado em evaporador rotatório e, depois, levado à destilação.

O aparelho de destilação foi constituído de um *short-path* aquecido por uma manta, com termômetro na parte superior, anexa a uma junta onde se encaixa a saída para bomba de vácuo de alta potência, acoplado com *trap* resfriado, e o balão coletor (**Figura 7**).

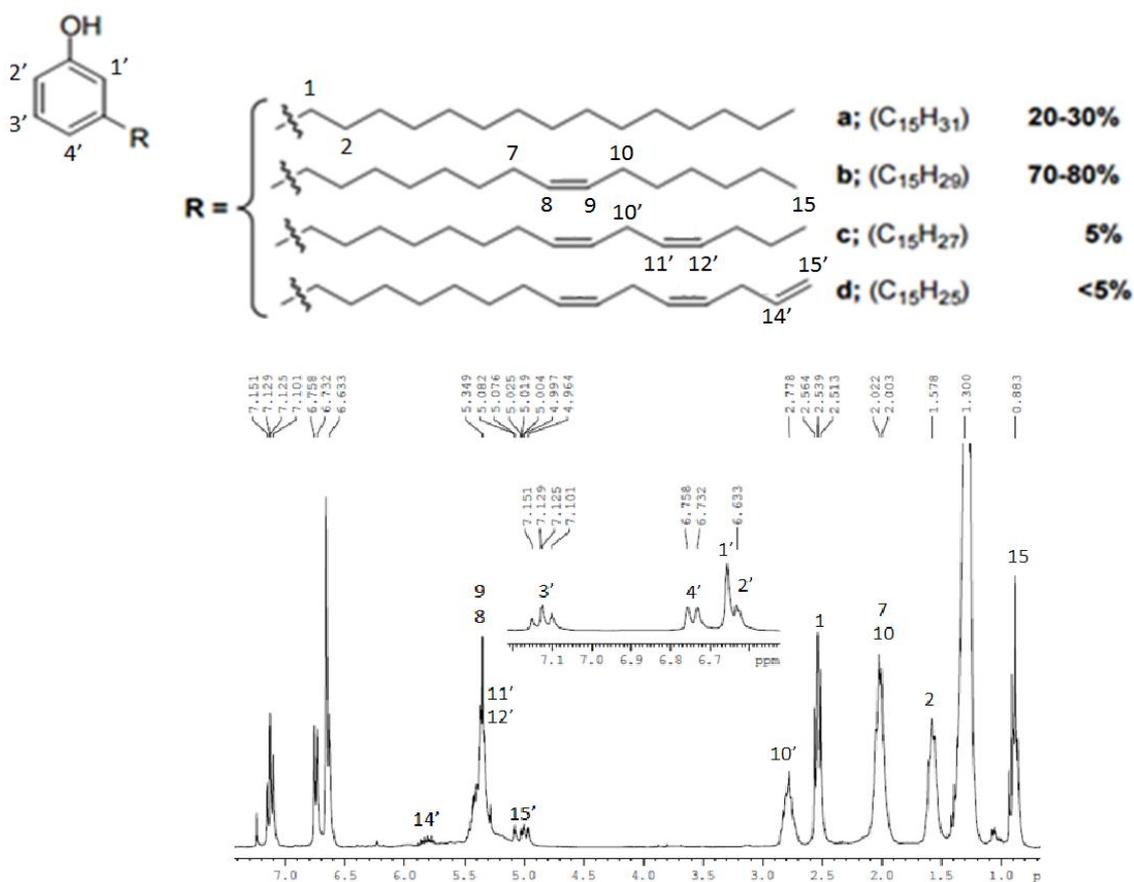


Figura 7 – Sistema de destilação do LCC.

53,25g de LCC técnico foram adicionados ao balão e a destilação foi iniciada com aumento gradual de temperatura, para que todo solvente ainda presente pudesse sair sem risco de explosões ou refluxos. Se necessário pode-se utilizar uma coluna de Vigreux no começo da destilação para evitar explosões e posteriormente removê-la. A temperatura foi elevada até 300 °C, ponto no qual o líquido começa a evaporar e o vapor subir pela coluna de vidro. O termômetro no topo da coluna indica 226 °C quando cardanol começa a sair, mas o ponto de ebulição da mistura de cardanois varia de 226-250 °C, por ser uma mistura composta por quatro componentes. Ao final foram destilados 31,80 g da mistura de cardanois, o que indica uma porcentagem de 60 % do peso do LCC técnico.

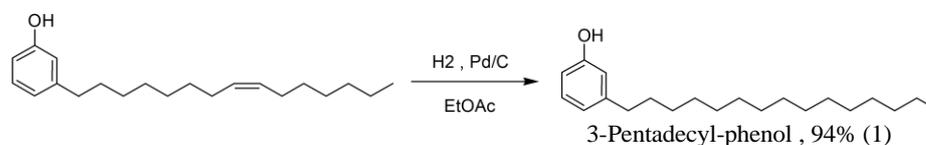
O líquido obtido consiste em uma mistura de cardanois contendo principalmente os cardanois saturado, monoinsaturado e diinsaturado, sendo o monoinsaturado o componente majoritário e o triinsaturado o minoritário, como por ser visto no espectro de RMN de ^1H da mistura de cardanois (**Espectro 1**). Neste,

observamos os sinais dos hidrogênios aromáticos em 7,12 (t, $J_o = 7,5$ Hz e $J_m = 1,0$ Hz, H3'); 6,74 (d, $J_o = 7,7$ Hz, H4'); 6,65 (s, H1') e 6,63 ppm (d, $J_m = 1,7$ Hz, H2') formando um padrão de dissustituição meta característico do cardanol. Os sinais da cadeia lateral aparecem em 2,53 (t, $^3J = 7,7$ Hz, H1); 1,57 (m, H2); 1,3 (m, CH₂ quimicamente equivalentes na cadeia) e 0,88 ppm (t, $^3J = 7,4$ Hz, H15). Os sinais de hidrogênios olefínicos aparecem em 5,34 ppm (m, H8, H9, H11' e H12') e os sinais de hidrogênios alílicos aparecem em 2,00 ppm (m, H7 e H10). O sinal em 2,78 ppm (m, H10', hidrogênios alílicos internos) indica a presença do cardanol di e tri-insaturados e os sinais de baixa intensidade em 5,80 (m, H14') e 5,01 ppm (m, H15') indicam a presença de cardanol tri-insaturado em pouca quantidade, tendo em vista o padrão de multiplicidade e deslocamentos químicos típicos de hidrogênios olefínico terminais.



Espectro 1 - Espectro de RMN de ¹H da mistura de cardanóis destilado do LCC (CDCl₃).

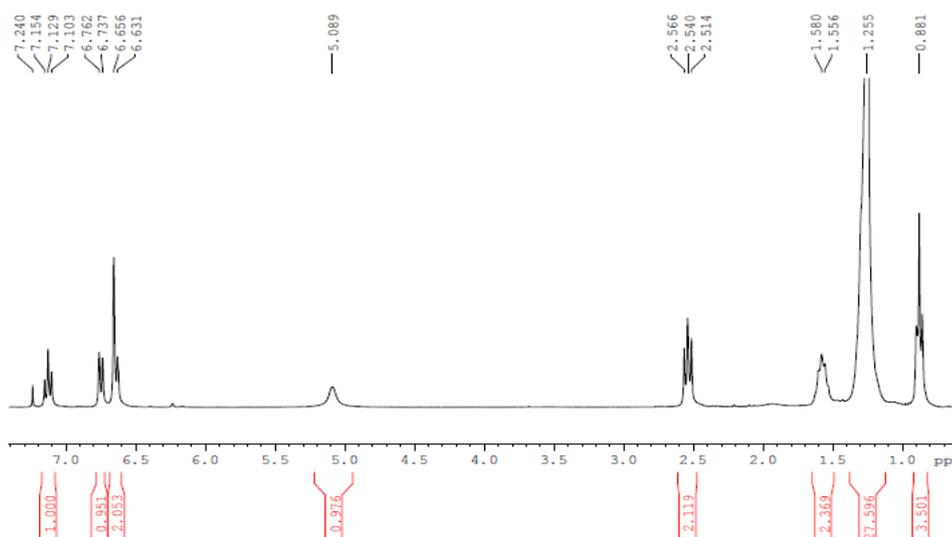
3.1.2 Reação 1



Esquema 7 – Reação 1.

Para preparar o composto **1**, a mistura de cardanóis foi submetida a hidrogenação com 5% de seu peso em catalisador de paládio estabilizado em carbono. A reação foi acompanhada de hora em hora, observando o consumo de gás até que o hidrogênio não foi mais consumido, um total de 5 horas. Após o término da reação, a mistura reacional foi elaborada para obter um sólido branco em 93% de rendimento. O catalisador pode ser reutilizado, após lavagem com solventes e aquecimento em estufa sem perda de desempenho.

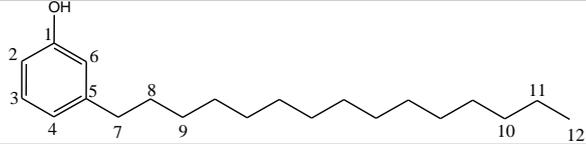
Os dados espectrais de RMN de ^1H (**Espectro 2**) do produto **1** mostram a ausência dos sinais dos hidrogênios olefínicos e alílicos, o que confirma a formação do produto. Além disso, aparece um sinal largo em 5,08 ppm referente ao hidrogênio da hidroxila fenólica.



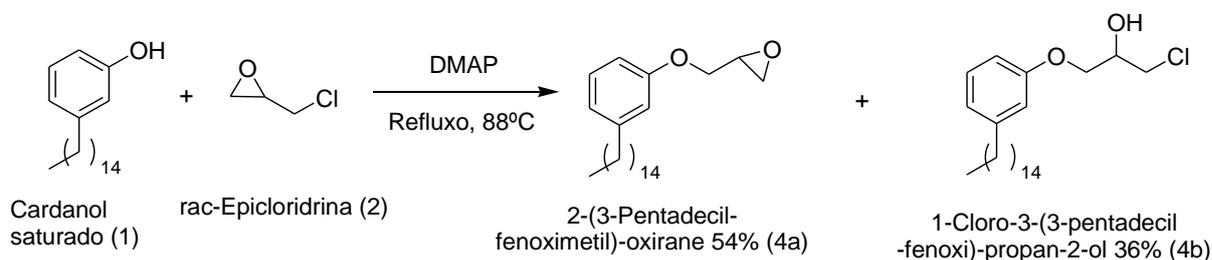
Espectro 2 - Espectro de RMN de ^1H do composto **1** (CDCl_3).

Os dados espectrais de RMN de ^{13}C do composto **1** são mostrados na **Tabela 2**. Para mais detalhes ver espectro em Anexo (**Espectro 16**).

Tabela 2 – Dados de RMN de ^{13}C do composto 1 (CDCl_3).

			
Posição do carbono	Deslocamento químico (ppm)	Posição do carbono	Deslocamento químico (ppm)
1	156,5	7	35,8
2	112,5	8	31,3
3	129,3	9-até o 10	29,7
4	120,9	10	31,9
5	144,9	11	22,7
6	115,3	12	14,1

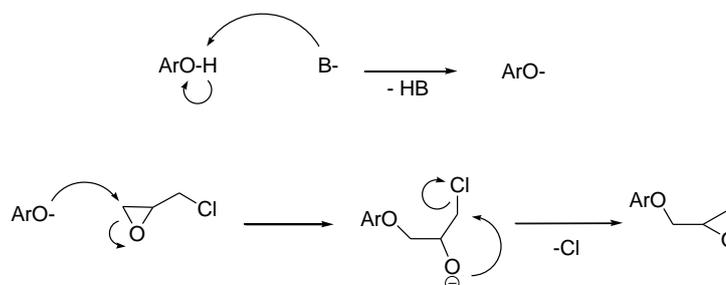
3.1.3 Reação 2

**Esquema 8** - reação 2.

Para a síntese do composto **4**, cardanol (**1**), *rac*-epicloridrina (**2**) e DMAP (4-dimetilaminopiridina) foram aquecidos em refluxo por 3 horas para gerar os produtos **4a** e **4b** em 54% e 36% respectivamente, ambos racêmicos (**Esquema 8**).

O mecanismo da reação se inicia pela reação ácido-base entre o cardanol e o catalisador (DMAP), gerando um nucleófilo mais reativo (íon fenóxido), este por sua vez reage por um mecanismo de abertura de anel epóxido tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ com o a epicloridrina, abrindo o anel no centro primário menos impedido, seguido pelo fechamento do epóxido pelo ataque o íon alcóxido no carbono portando o halogênio (**Esquema 9**). Apesar de a epicloridrina possuir dois centros eletrofílicos (epóxido e C-Cl), o carbono epoxídico é mais eletrofílico que a ligação C-Cl devido a maior eletronegatividade do átomo de oxigênio, como consequência o mecanismo ocorre

pela abertura do anel como relatado por CLAYDEN, *et al.* (p. 1113, 2012). Porém, como todas as reações envolvendo esse mecanismo geraram sempre ambos os produtos **4a** e **4b**, acredita-se que haja uma abertura do epóxido **4a** pelos átomos de cloro eliminados para o meio durante a reação, fornecendo o produto **4b**.



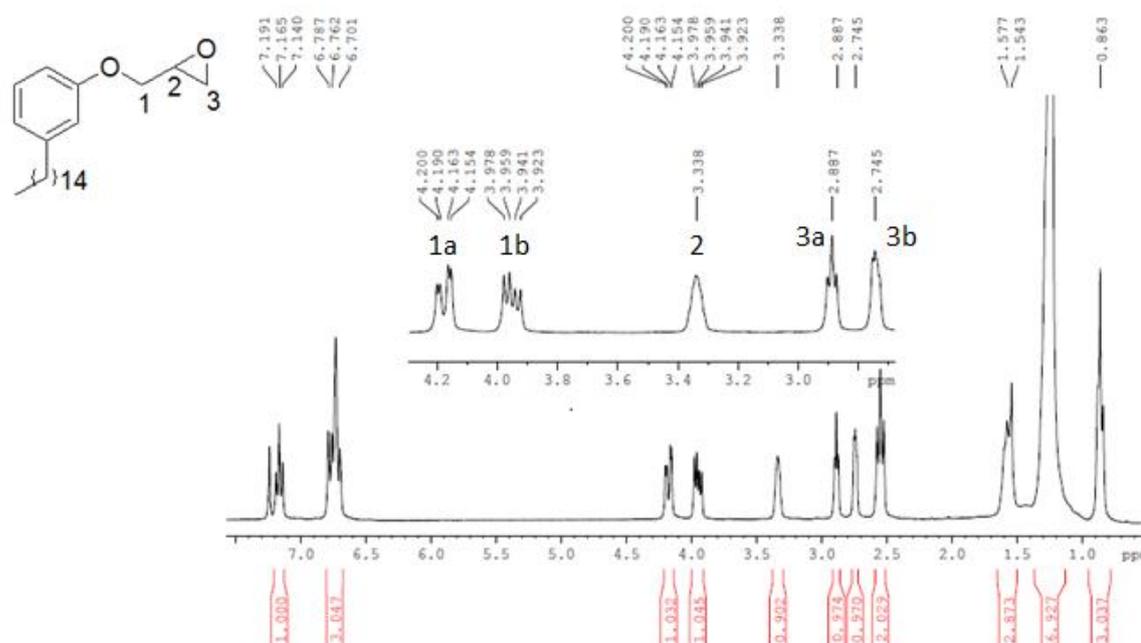
Esquema 9 - Mecanismos de reação entre um fenol genérico e epícloridrina.

A mesma reação foi testada inicialmente com outra metodologia, como relatado por CAI *et al.* (2012); adicionou-se hidróxido de sódio a uma solução de cardanol em etanol para desprotonar a hidroxila fenólica, em seguida a epícloridrina foi adicionada gota a gota por 30 min e a solução resultante foi mantida em agitação por 9 horas. Os compostos **4a** e **4b** foram obtidos, entretanto o rendimento da reação não foi satisfatório.

A reação também foi testada com piridina como catalisador, porém o rendimento foi muito baixo, pois gerava muito subproduto polimérico. Após alguns testes com diferentes catalisadores, o uso de um catalisador mais estericamente impedido provou ser melhor, desta forma DMAP foi selecionado por aumentar o rendimento geral da reação de 40% para 90%. Após a elaboração da reação os compostos **4a** e **4b** foram isolados por cromatografia em coluna de sílica gel. Apesar dos dois produtos serem inevitavelmente obtidos, ambos podem ser usados na próxima reação da rota sintética para gerar o composto **7** em excelentes rendimentos.

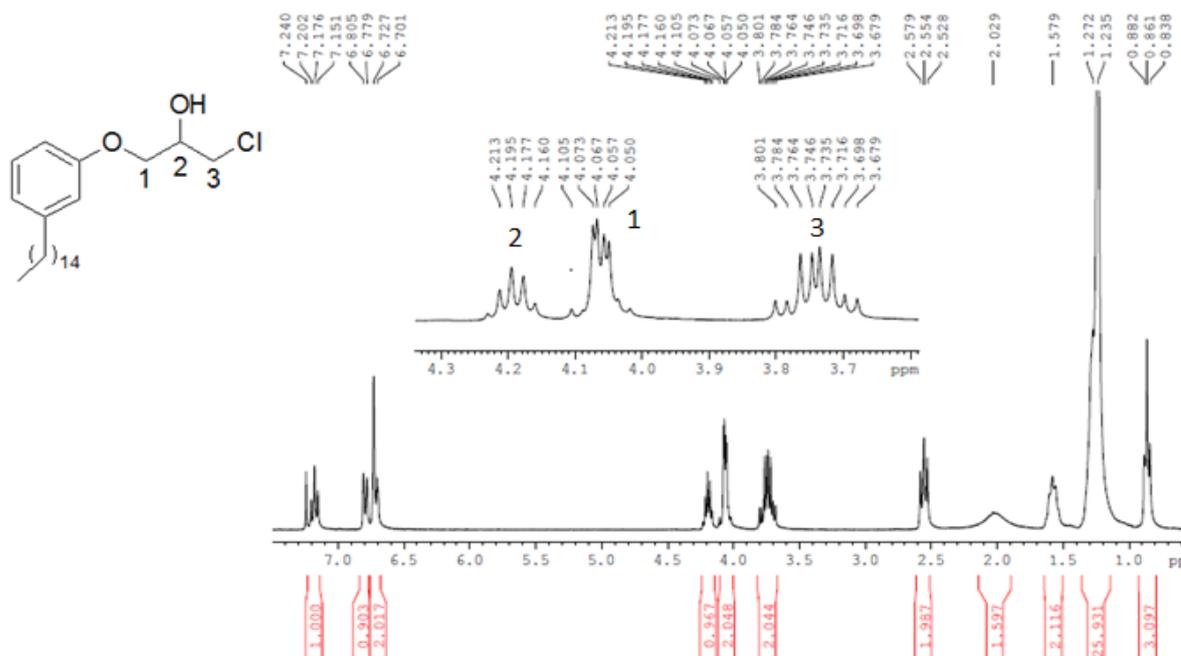
Os dados espectrais de RMN de ^1H (**Espectro 3**) do produto **4a** mostram o mesmo padrão de sinais do composto **1**, agora, porém com os sinais em 4,5 - 2,6 ppm mostrados na ampliação. Esses sinais encontram-se na região do espectro característico de hidrogênios desprotegidos por efeito indutivo de átomos eletronegativos, e referem-se à porção derivada da epícloridrina na molécula. Nesta, os hidrogênios metilênicos na posição 3 aparecem em 2,88 e 2,74 ppm como dois

multipletos (dois duplo dupletos que não desdobraram), o sinal do hidrogênio metínico (posição 2) aparece em 3,33 ppm como um multipletto alargado e os hidrogênios na posição 1 aparecem em 4,18 e 3,94 ppm como dois duplo dupletos, pois são hidrogênios diastereotópicos. O duplo dupletto em 4,18 ppm tem $J_{gem} = 10,9$ Hz e ${}^3J = 2,9$ ppm, enquanto que o outro em 3,94 ppm teve $J_{gem} = 10,9$ Hz e ${}^3J = 5,5$ Hz. As duas constantes de acoplamento 10,9 Hz iguais confirmam que são hidrogênios geminais, e por terem magnitude alta descartam a possibilidade de serem os hidrogênios metilênicos do anel epóxido, pois acoplamentos geminais de epóxido possuem $J \sim 6$ Hz (PAVIA, LAMPMAN, *et al.*, 2016).



Espectro 3- Espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ do composto 4a (CDCl_3).

Os dados espectrais de RMN de ${}^1\text{H}$ (**Espectro 4**) do produto **4b** mostram uma série de sinais em 4,3 - 3,6 ppm, referentes aos hidrogênios desblindados pelo efeito indutivo dos átomos eletronegativos. Neste, o hidrogênio do grupo metino (2) aparece em 4,18 ppm como um quinteto, os hidrogênios do grupo metilênico 1 ficam sobrepostos em 4,06 ppm e os hidrogênios metilênicos 3 aparecem em 3,77 (dd, $J_{gem} = 11,2$ Hz e ${}^3J = 5,2$ Hz) e 3,70 ppm (dd, $J_{gem} = 11,2$ Hz e ${}^3J = 5,6$ Hz). Além disso, outro sinal em 2,02 ppm revela o hidrogênio da hidroxila alcoólica na posição 2.



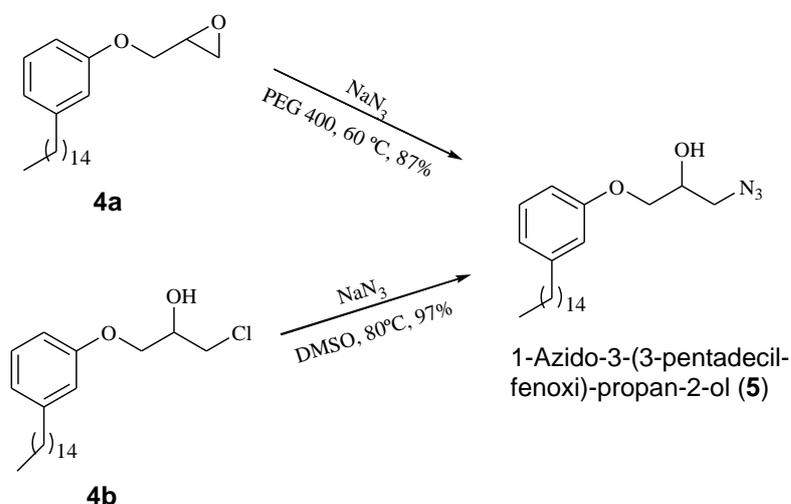
Espectro 4 - Espectro de RMN de ¹H do composto 4b (CDCl₃).

A **Tabela 3** mostra apenas os dados de RMN ¹³C dos carbonos destacados para os compostos **4a** e **4b**. Todos os outros sinais que não aparecem nesta tabela possuem deslocamentos químicos muito próximos dos valores já atribuídos na **Tabela 2**. Para mais detalhes veja o Anexo (**Espectros 18, 19, 21 e 22**).

Tabela 3 – Dados de RMN de ¹³C dos compostos 4a e 4b (CDCl₃).

Posição do carbono	Deslocamento químico (ppm)	DEPT 135	Posição do carbono	Deslocamento químico (ppm)	DEPT 135
1	68,6	CH ₂	1	68,3	CH ₂
2	50,2	CH	2	69,9	CH
3	44,7	CH ₂	3	46,0	CH ₂

3.1.4 Reação 3



Esquema 10 - Esquema mostrando as duas rotas reacionais para chegar ao composto **5**.

Para chegar ao produto **5** pode-se partir de ambos os compostos **4a** ou **4b**. Partindo-se de **4a**, a reação ocorre por um mecanismo de abertura de epóxido tipo S_N2 com azida de sódio em PEG 400 a 60 °C. O tempo de reação foi de 4 horas e o rendimento foi 87 %. A reação poderia ter sido realizada a temperatura ambiente, mas o aquecimento foi necessário para solubilizar o produto. Os parâmetros físico-químicos da reação foram testados usando uma gama de solventes para garantir as melhores condições de reação (**Tabela 4**).

Tabela 4 - Estudo de otimização de abertura de anel epóxido com NaN_3 .*

Entrada	Solvente	Temp. (°C)	Rendimento
1	DMF	140	45
2	DMF	25	-
3	THF	25	20
4	MeOH	25	15
5	PEG 200	25	57
6	PEG 400	60	87
7	CH_3CN	25	18

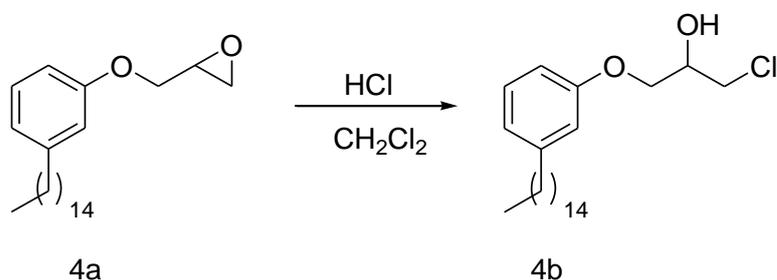
*Condições reacionais: (**4a** (0,14 mmol), NaN_3 (0,21 mmol) e solvente (1,5 mL) agitação por 4 h).

Recentemente, PEG tem atraído muito interesse como solvente devido a suas propriedades distintas, incluindo; baixo custo, fácil degradabilidade; baixa toxicidade; e reciclabilidade para reações (DAS, 2007 e YEDAGE, 2016), desta forma

melhorando as condições de síntese em termos de química verde. Por isso, polietileno glicol (PEG 400) foi considerado o solvente mais conveniente para gerar o composto **7** com alto rendimento (**Tabela 4**, entrada 6).

Para chegar em **5** a partir do **4b**, este foi solubilizado em DMSO juntamente com azida de sódio e aquecido com agitação a 80 °C durante 6 horas. A reação é uma substituição nucleofílica S_N2 e ocorreu com excelente rendimento (97 %) no solvente aprótico usado, evitando a necessidade de testar outros solventes ou sistemas reacionais.

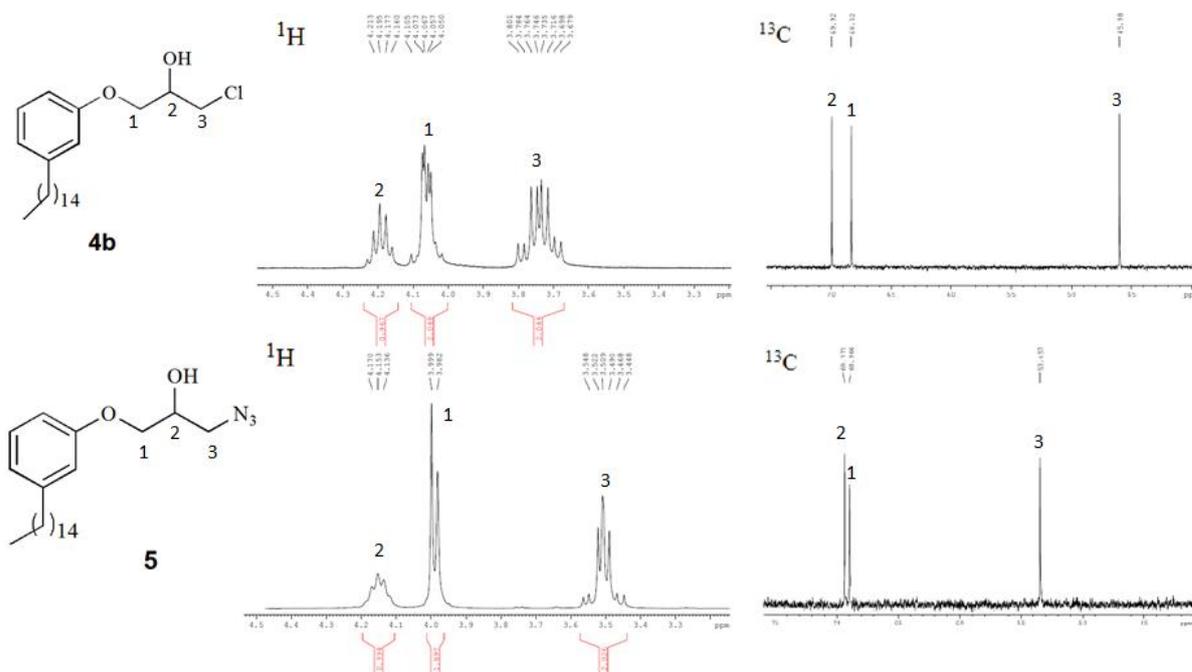
A conversão do composto **4a** no composto **4b** também foi realizada com excelente rendimento (98%), caso fosse necessário utilizar apenas o composto **4b** para obter o produto (**Esquema 11**). A reação consiste em adicionar algumas gotas de HCl concentrado em uma solução do composto **4a** em CH₂Cl₂ para que todo epóxido se converta no produto halogenado (**4b**). A reação é mantida em agitação por 2 horas ou até a CCD indicar total consumo do material de partida e então elaborada devidamente.



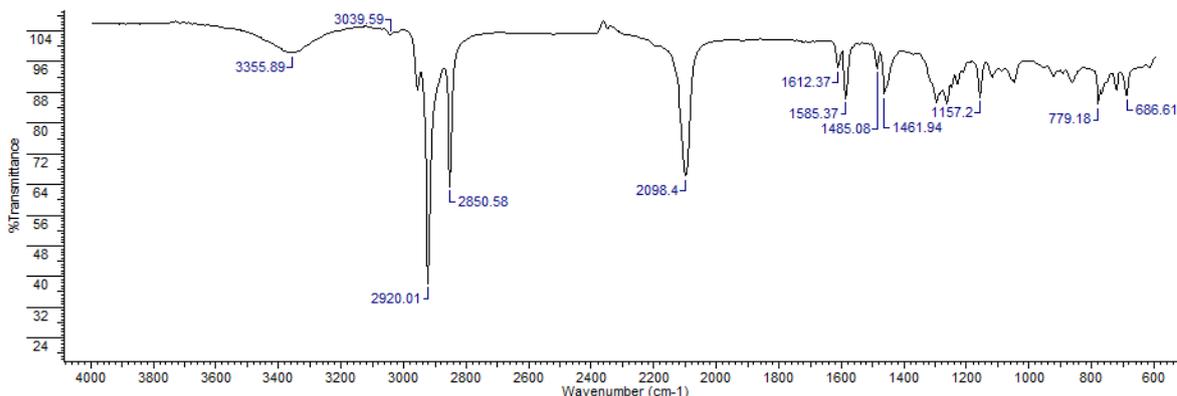
Esquema 11 - Conversão do composto **4a** em **4b**.

As ampliações dos espectros de RMN de ¹H e ¹³C (**Espectro 5**) do composto **4b** e do produto **5** mostram que houve pouca alteração nos sinais, mas a principal mudança foi no sinal referente aos hidrogênios e carbonos metilênicos, portando os átomos de cloro e nitrogênio, como esperado. Pelo RMN de ¹H percebe-se que há um leve aumento da blindagem dos hidrogênios nessa posição quando cloro é trocado pelo grupo azida. Entretanto, a concretização da reação torna-se evidente quando se compara os espectros de RMN de ¹³C do reagente com o produto. Enquanto que o carbono portando o átomo de cloro possui sinal de ¹³C em 46,0 ppm no composto **4b**, o carbono portando o grupo azida tem sinal em 53,8 ppm no composto **5**. Isso ocorre porque há somente um efeito β de desproteção no carbono

do composto **4b** (devido ao OH), mas há dois efeitos β no carbono do composto **5** (devido ao OH e ao segundo N do grupo azida).

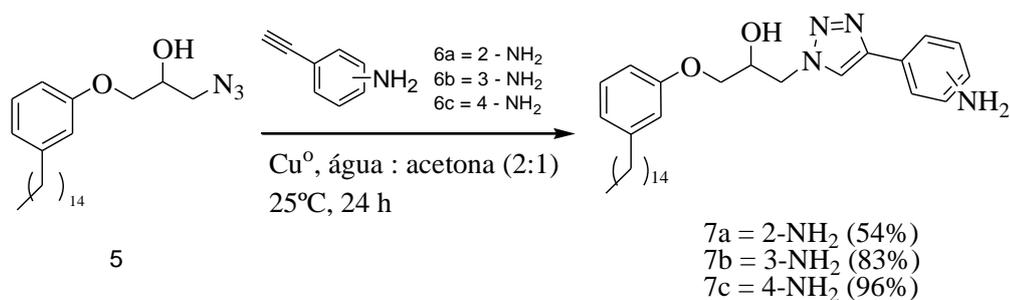


Outra importante técnica espectroscópica, que confirma a formação do produto **5**, é o espectro de infravermelho, no qual deve ser esperado uma banda característica de estiramento da ligação N-N do grupo azida (N_3) em frequências próximas a 2100 cm^{-1} (NAKANISHI e SOLOMON, 1977). Isso é confirmado pelo aparecimento de uma banda em 2098 cm^{-1} no espectro de infravermelho do composto **5** (**Espectro 6**). Outras bandas relevantes, mas não tão importantes para este caso são: banda de estiramento O-H (3355 cm^{-1}) e bandas de estiramento de anel aromático (1585 e 1461 cm^{-1}).



Espectro 6 - Espectro de Infravermelho do composto **5** (líquido puro, placas de KBr).

3.1.5 Reação 4



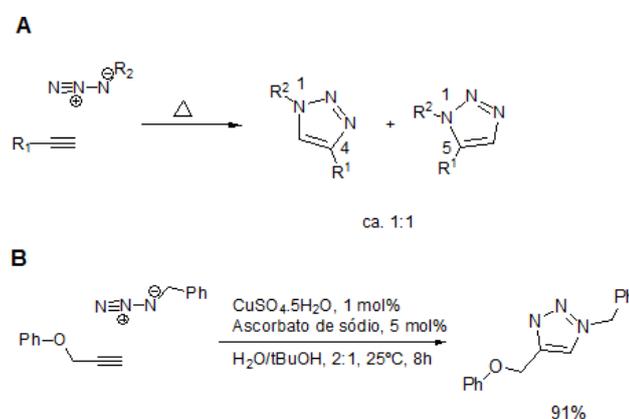
Esquema 12 - Reação 4.

O composto **5** foi submetido a reação “*Click Chemistry*” com os compostos **6a-c** e cobre metálico em pó, em uma mistura de água e acetona (2:1) a temperatura ambiente por 24 horas (**Esquema 12**). A purificação do produto mostrou-se mais difícil que o esperado. Todas as tentativas de purificação por cromatografia mostram-se infrutíferas porque apenas uma mínima parte do produto era obtida pura após purificação. A maior parte do produto ficava retida no ponto de aplicação. Várias escolhas de solvente também foram feitas para recristalização, porém sem êxito. O método de purificação mais eficaz descoberto foi uma simples filtração da mistura reacional e lavagem extensiva do material sólido contido no funil. A análise por RMN de 1H mostrou que o produto estava puro após esse processo.

Algumas vantagens das reações “*Click*” são: a reação funciona bem em uma ampla faixa de temperatura, é insensível a condições aquosas e a faixas de pH variando de 4 a 12 e tolera uma ampla gama de grupos funcionais. Outra característica interessante é que produtos puros podem ser isolados por filtração

simples ou extração, sem a necessidade de colunas cromatográfica ou recristalização (HIMO, LOVELL, *et al.*, 2005).

Sem o auxílio de catalisadores a cicloadição pode requerer elevadas temperaturas e, geralmente, resulta em uma mistura dos regioisômeros 1,4 e 1,5 dissustituídos. Este tipo de cicloadição é chamado de cicloadição 1,3 dipolar de Huisgen. Por outro lado, a união de alcinos terminais e azidas orgânicas catalisada por Cu(I) ocorre de forma regioseletiva, gerando apenas 1,2,3-triazóis 1,4-dissustituídos (**Esquema 13**), isso foi estabelecido por meio de experimentos de NOE e confirmado por análises cristalográficas de raio-X (ROSTOVTSEV, GREEN, *et al.*, 2002).

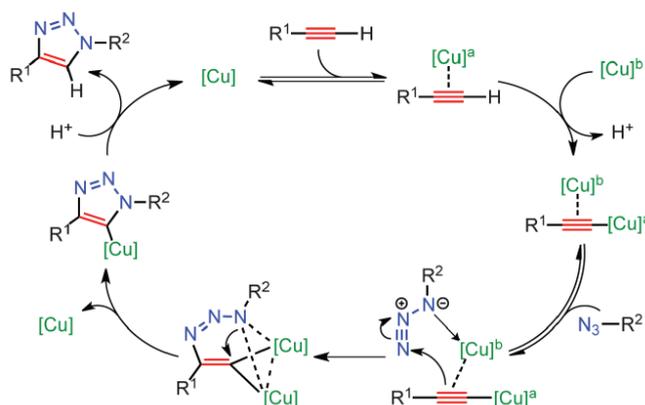


Esquema 13 - Cicloadição térmica 1,3 dipolar (A) e cicloadição catalisada por Cu(I) (B) (Adaptado de ROSTOVTSEV *et al.*, 2002).

De modo geral o catalisador é preparado *in situ* pela redução de sais de Cu(II) ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ é muito usado). Como agente redutor, ácido ascórbico ou ascorbato de sódio provou ser excelente por ter permitido o preparo de vários 1,4-triazóis em alto rendimento e pureza, em concentrações 0,25-2 mol%. De acordo com TORNØE (2002) “Geralmente um pequeno excesso de agente redutor é adicionado para evitar a formação de produtos de acoplamento oxidativo, frequentemente observados quando uma fonte de Cu(I) é adicionada diretamente”. As reações geralmente levam de 6-36 horas para terminar, em temperatura ambiente e em uma variedade de solventes, incluindo solução aquosa de álcool *terc*-butílico ou etanol e, algumas vezes em água sem nenhum co-solvente orgânico (ROSTOVTSEV, GREEN, *et al.*, 2002).

No caso do uso de cobre metálico como catalisador, ele pode ser adicionado na forma de fios de cobre, aparas de cobre ou cobre metálico em pó. Neste caso, o catalisador ativo Cu(I) é formado via comproporção do par Cu(II)/Cu(0) (CIAVATTA, FERRI e PALOMBARI, 1980). Este procedimento é especialmente conveniente em aplicações de síntese paralela ou quando o substrato não tolera ascorbato ou os seus produtos de oxidação (HIMO, LOVELL, *et al.*, 2005).

A cicloadição de azidas e alcinos terminais catalisada por cobre (I) ficou conhecida como CuAAC (do termo inglês; “*Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition*”). Essa reação teve seu mecanismo estudado ao longo dos anos e recentemente foi proposto um novo mecanismo (**Esquema 14**) depois de observada a evidência direta de um intermediário dinuclear de cobre, através do monitoramento em tempo real de um processo de cicloadição representativo, por calorimetria de reação (WORRELL, MALIK e FOKIN, 2013).



Esquema 14 - Modelo catalítico para CuAAC com dois átomos de cobre (WORRELL, MALIK e FOKIN, 2013).

O mecanismo se inicia com um átomo de Cu (I) se coordenando com um equivalente de alcino terminal, em seguida outro átomo de Cu(I) se coordena com o mesmo formando um intermediário dinuclear de cobre. Este reage com a azida orgânica, de forma que os elétrons da ligação π atacam o átomo de nitrogênio eletrofílico e um dos átomos de cobre se coordena com o nitrogênio nucleofílico. Então é formada uma ligação σ entre o nitrogênio 1 e o alcino (formando um alceno), com expulsão de um átomo de cobre, seguido pela substituição do outro átomo de cobre por um próton disponível no meio.

Para determinar o melhor sistema catalítico para essa reação, parâmetros típicos de reação foram testados, tais quais; vários tipos de catalisadores de cobre, solvente e temperatura (**Tabela 5**). Dentre todos os catalisadores, cobre metálico em pó em água: acetona (2:1) exibiu a melhor atividade catalítica em relação ao triazol almejado (**Tabela 5**, entrada 9). Conseqüentemente, as triazoanilinas **7a-c** foram obtidas por tratamento do composto **5** com os alcinos **6a-c** nestas condições (**Esquema 12**).

Tabela 5 – Estudo de otimização das condições reacionais para 1,2,3-triazóis.^a

Entrada	Catalisador	Solvente	Tem. (°C)	Rendimento (%)
1	CuCl	CH ₃ CN	25	-
2	CuCl	THF	80	-
3	CuBr	CH ₃ CN	25	10
4	Cu(OAc) ₂	H ₂ O	25	-
5	Cu(OAc) ₂	MeOH	25	15
6	Cu(OAc) ₂	EtOH	60	18
7	Cu (0) em pó	H ₂ O: t-BuOH	25	34
8	Cu (0) em pó	DMF	140	12
9	Cu (0) em pó	H₂O: Acetona (2:1)	25	96
10	CuSO ₄ .5H ₂ O:NaAsc	H ₂ O: Acetona (2:1)	25	30
11	CuSO ₄ .5H ₂ O:NaAsc	DMF	25	12

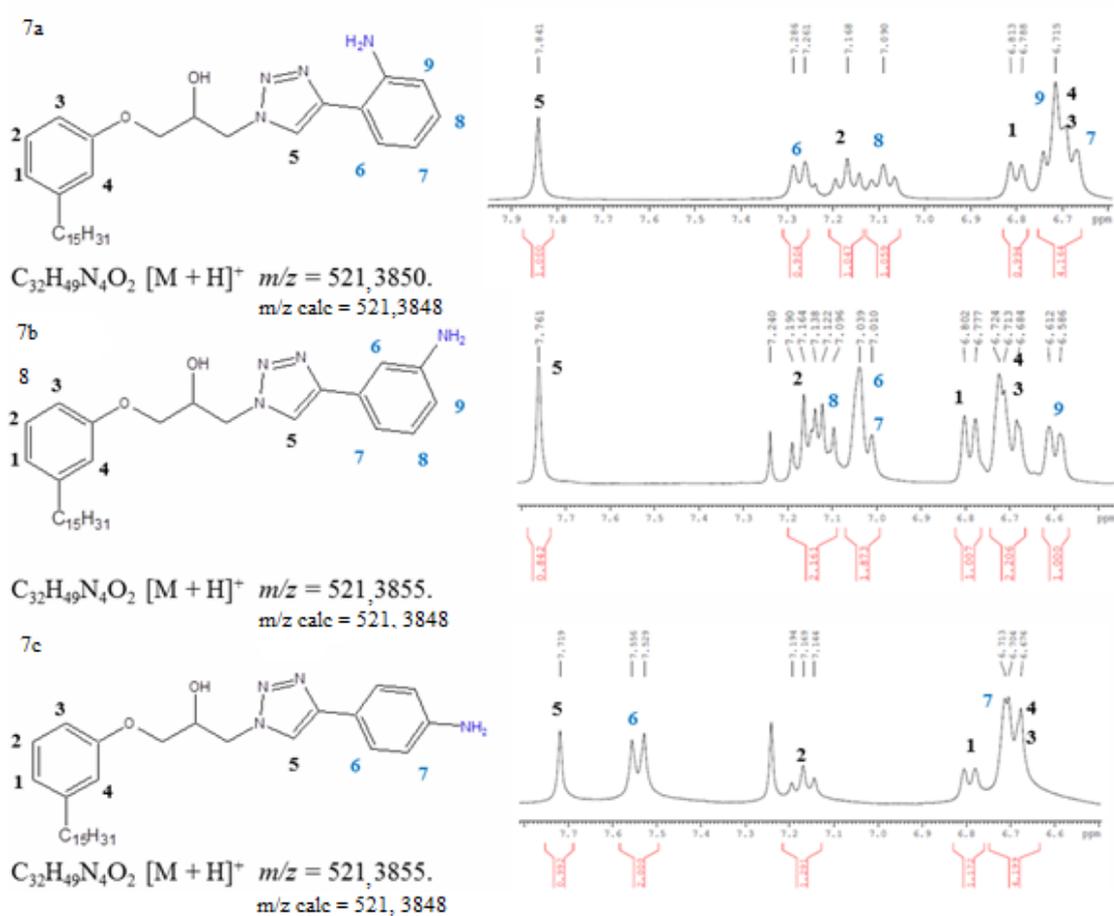
^aCondições reacionais: Composto 5 (0,078 mmol), alcino terminal, 6c (0,11 mmol), catalisador (20 mg) e solvente (3 mL) agitado por aproximadamente 24 horas.

Os compostos **7a**, **7b** e **7c** foram todos caracterizados por RMN de ¹H e ¹³C (Anexo **Espectro 27-35**) e por HR-ESI-MS. Podemos ver na ampliação dos espectros de RMN de ¹H (**Espectro 7**), que para o composto **7a** os sinais dos hidrogênios 9 e 7 do grupo anilina ficam sobrepostos aos sinais dos hidrogênios do cardanol. À medida que estes ficam em campo alto, devido a proteção gerada pelo efeito de doação de elétrons por ressonância no sistema aromático do grupo amina, os sinais dos hidrogênios 6 e 8 aparecem em campo baixo como um duplete (³J = 7,5 Hz; 7,26 ppm) e um tripleto (³J = 7,5 Hz; 7,09 ppm), respectivamente. As constantes de acoplamento iguais poderiam indicar que o tripleto em 7,1 ppm se refere ao hidrogênio 7, mas a proteção por ressonância coloca essa hipótese em cheque. O experimento COSY poderia muito bem elucidar essa dúvida. Outro sinal de extrema importância para verificar a formação do produto é o simpleto em 7,8 ppm referente ao hidrogênio triazólico.

Pela ampliação do espectro do composto **7b** (**Espectro 7**) vemos agora que o sinal do hidrogênio 6 aparece como um simpleto (7,03 ppm), 7 aparece sobreposto

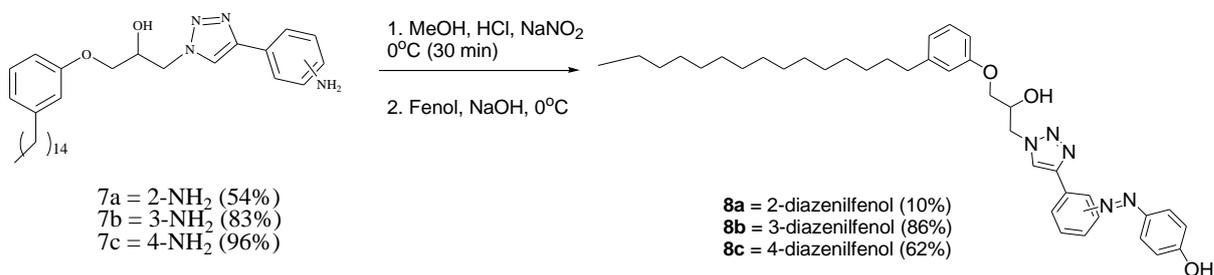
no 6 (m, 7,01 ppm), 8 como um multipeto em 7,12 ppm e o hidrogênio 9, como o sinal aromático mais protegido (d, 6,59 ppm). O hidrogênio triazólico aparece em 7,76 ppm (s).

Por último, a ampliação do espectro do composto **7c** (**Espectro 7**) mostra o hidrogênio triazólico em 7,71 ppm (s), os dois hidrogênios na posição 6 aparecem em 7,53 ppm (d, $^3J = 8,3$ Hz) e os outros dois hidrogênios da anilina aparecem sobrepostos aos sinais dos hidrogênios 1, 3 e 4 do cardanol, sabe-se que estão nessa posição pelo valor da integração ser igual a quatro.



Espectro 7 - Ampliação dos espectros de RMN de 1H dos compostos 7a-c ($CDCl_3$) e dados de massas de alta resolução.

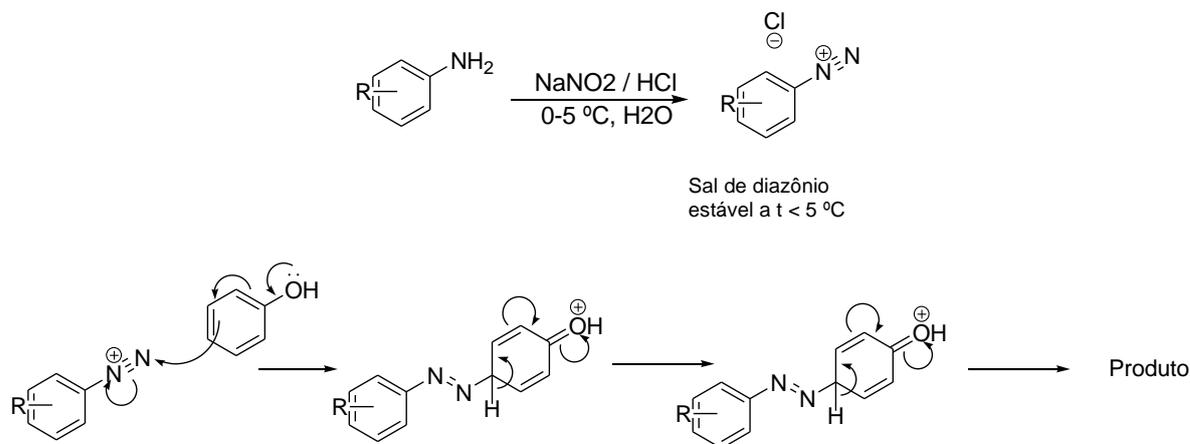
3.1.6 Reação 5



Esquema 15 - Reação 5.

Todos os isômeros constitucionais (**7a**, **7b** e **7c**) foram submetidos ao mesmo procedimento de acoplamento diazótico, no qual eles reagem com nitrito de sódio à uma temperatura de 0-5 °C em meio ácido, sequencialmente uma solução básica de fenol é adicionada à mistura reacional para gerar os compostos **8a**, **8b** e **8c**.

Essa é uma reação de diazotação, com formação de um intermediário sal de diazônio, que gera importantes corantes azo. O tratamento da anilina **7a-c** com ácido nitroso, gerado *in situ* pela mistura de NaNO₂ e HCl à aproximadamente 0 °C, fornece o sal de diazônio. Este, por sua vez, é um bom eletrófilo para anéis aromáticos ativados (como anilinas e fenóis) e reage com o nucleófilo (fenol) na posição *para* do anel. Observando que o ataque nucleofílico deve ocorrer no átomo de nitrogênio terminal do sal de diazônio, caso contrário haveria geração de um átomo de nitrogênio pentavalente (**Esquema 16**).



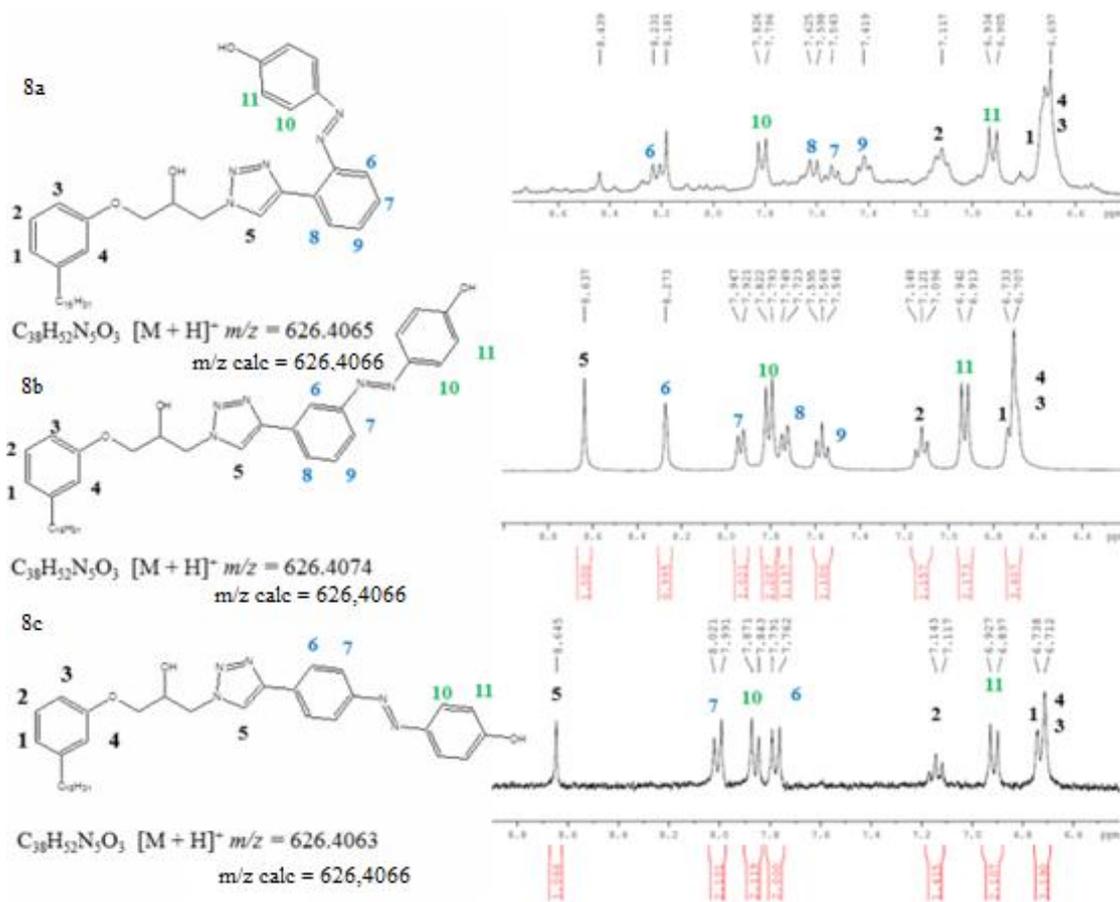
Esquema 16 - Mecanismo de reação do acoplamento diazótico entre a anilina e fenol.

Os dados de RMN de ^1H e HR-ESI-MS são apresentados no **Espectro 8**, e os espectros completos de ^1H e ^{13}C são apresentados em Anexo. Pela ampliação dos espectros dos compostos **8a-c**, vemos que os sinais agora estão mais separados e mais fáceis de se visualizar que os espectros de **7a-c** por terem sido registrados em DMSO- D_6 , enquanto que os anteriores foram feitos em CDCl_3 , devido a sua solubilidade.

A ampliação do espectro de RMN de ^1H do composto **8a (Espectro 8)**, apesar de estar com a resolução prejudicada pela amostra estar diluída, mostra o mesmo padrão para os hidrogênios cardanólicos em 7,11 (t, H2) e 6,69 ppm (m, H1, H3 e H4), um singlete em 8,43 ppm para o hidrogênio triazólico, dois dupletos em 8,23 e 7,61 ppm (hidrogênios 6 e 8), e dois tripletos em 7,54 e 7,41 ppm (hidrogênios 7 e 9) referentes a porção derivada da anilina, e dois dupletos em 7,81 e 6,91 ppm (ambos com $^3J = 8,8$ Hz) acoplando entre si, referentes ao hidrogênios da porção derivada do fenol.

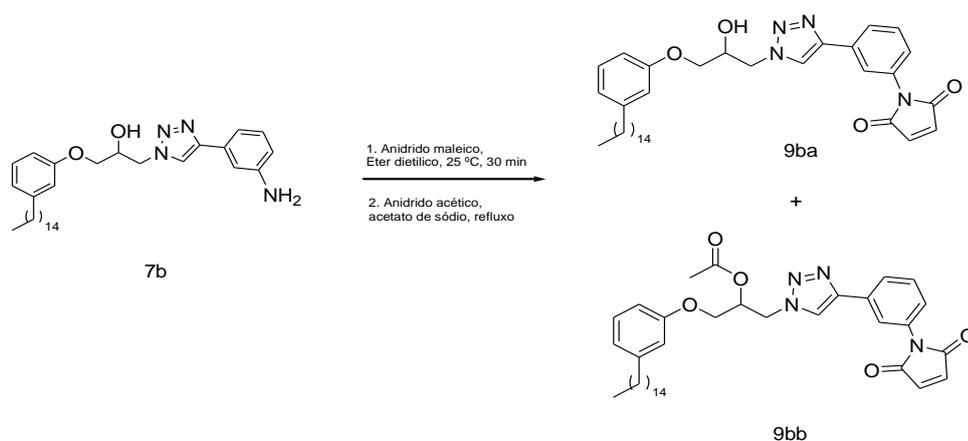
Para o espectro do composto **8b (Espectro 8)**, vemos os sinais dos hidrogênios da porção cardanólica em 7,12 (t, $^3J = 7,8$ Hz, H2) e 6,70 ppm (m, H1, H3 e H4), o sinal do hidrogênio triazólico em 8,63 ppm (s, H5), os sinais da porção derivada da anilina em 8,27 (s), 7,93 (d, $^3J = 7,7$ Hz, H7), 7,73 (d, $^3J = 7,7$ Hz, H8) e 7,56 ppm (t, $^3J = 7,7$ Hz, H9). Para a porção oriunda do fenol vemos um sinal em 7,80 (d, $^3J = 8,7$ Hz, H10) e 6,92 ppm (d, $^3J = 8,7$ Hz, H11), acoplando entre si.

O espectro do composto **8c (Espectro 8)** mostra os sinais dos hidrogênios cardanólicos em 7,14 ppm (t, $^3J = 7,7$ Hz, H2) e 6,73 ppm (m, H1, H3 e H4). Os sinais dos hidrogênios da porção derivada da anilina podem estar trocados e aparecem em 8,00 (d, $^3J = 8,4$ Hz, H7^{*}) e 7,85 ppm (d, $^3J = 8,4$ Hz, H6^{*}), acoplando entre si. Os hidrogênios da porção fenólica aparecem em 7,77 (d, $^3J = 8,6$ Hz, H10) e 6,91 (d, $^3J = 8,6$ Hz, H11), acoplando entre si.



Espectro 8 - Ampliação dos espectros de RMN de 1H dos compostos 8a-c (DMSO- D_6) e dados de massas de alta resolução.

3.1.7 Reação 6

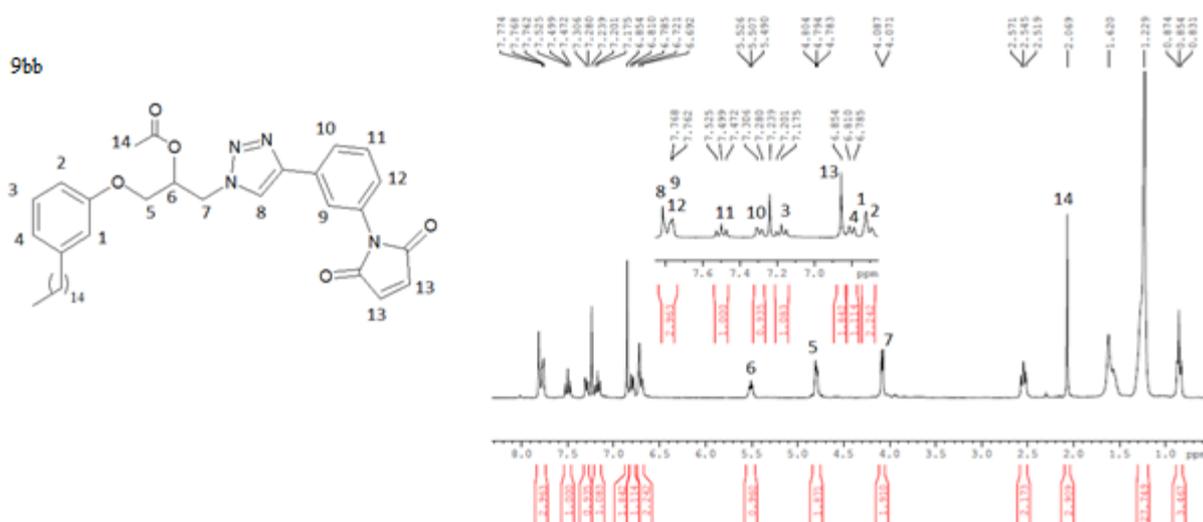


Esquema 17 – Reação 7.

Reagiu-se o composto **7b** com anidrido maleico e anidrido acético para gerar **9bb** com os grupos maleimida e acetal, porém a reação foi incompleta e originou

também **9ba**. Essa reação foi realizada para verificar se há alguma diferença na solubilidade dos triazóis em biodiesel e se haveria diferença significativa do espectro de fluorescência. Entretanto, o baixo rendimento desmotivou tal aplicação, tornando necessário procurar outra metodologia para garantir melhores quantidades do produto.

Devido à baixa quantidade de produto gerado, apenas os espectros de RMN de ^1H dos compostos **9ba** e **9bb** foram recordados. A **Espectro 9** mostra o espectro de RMN de ^1H do composto **9bb**. Na região aromática (8,0 – 6,5 ppm) podemos ver os sinais do cardanol em; 6,69 (m, H2); 6,72 (s, H1), 6,80 (d, $^3J = 7,5$ Hz, H4) e 7,17 ppm (t, $^3J = 7,7$ Hz, H3), os sinais do anel aromático derivado da anilina em 7,29 (d, $^3J = 7,9$ Hz, H10); 7,49 (t, $^3J = 7,8$ Hz, H11); 7,76 (m, H9) e 7,79 ppm (m, H12), além disso vemos o hidrogênio triazólico em 7,81 ppm (s, H8) e os hidrogênios quimicamente equivalentes do grupo maleimida em 6,85 ppm (s, H13). O sinal do grupo acetila aparece em 2,06 ppm (s, H14). É interessante notar que os sinais dos hidrogênios 5, 6 e 7 sofreram modificação em seus deslocamentos químicos, isso é uma boa indicação de que ocorreu a acetilação nesse ponto, já que houve uma mudança no ambiente químico, era esperado que o deslocamento químico do hidrogênio 6 mudasse muito e dos outros mudasse um pouco, como de fato ocorreu.



Espectro 9 - Espectros de RMN de ^1H dos compostos **9bb** (CDCl_3).

Já no espectro de RMN de ^1H do composto **9ba** (**Espectro 10**) vemos o mesmo padrão de sinais do espectro anterior, porém o sinal do hidrogênio triazólico se deslocou para campo baixo (7,96 ppm, s, H8), é possível distinguir a

multiplicidade do sinal em 7,70 ppm (d, $^3J = 7,9$ Hz, H12), que acopla com o tripleto referente ao hidrogênio 11 (7,43, $^3J = 7,9$ Hz,) e confirmar que o sinal em 7,74 ppm (s, H9) realmente pertence ao hidrogênio 9. Neste espectro pode-se notar a ausência do sinal em 2,07 ppm referente ao grupo acetila e perceber que os sinais 5, 6 e 7 estão com deslocamentos químicos próximos uns dos outros, outro fato que corrobora para a ausência do grupo acetila.



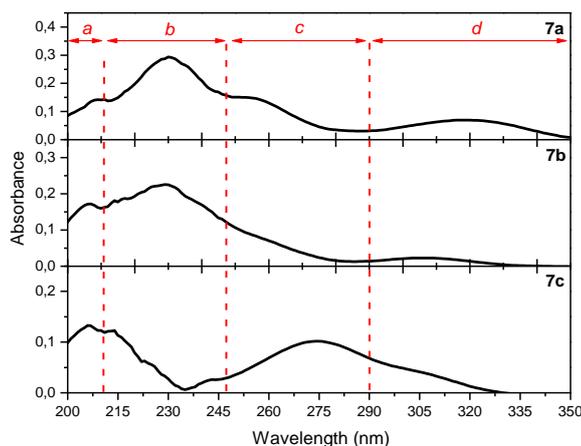
Espectro 10 - Espectros de RMN de ^1H dos compostos 9ba (CDCl_3).

3.2 Estudos fotofísicos

3.2.1 Estudo dos espectros de UV-Vis e Fluorescência dos compostos 7a-c.

No **Espectro 11** vemos o espectro UV-Vis das triazoanilinas (**7a-c**) em CH_2Cl_2 a 4 ppm. O espectro foi dividido em quatro faixas (a, b, c e d) para melhor visualização e explicação de suas bandas.

Podemos ver na *faixa "a"*; uma absorção centrada em 206 nm, que foi observada para todos os compostos. Na *faixa "b"*; vemos um máximo de absorção bem definido em 230 nm para os compostos **7a** e **7b**, mas um pequeno ombro de absorção para o composto **7c**. Na *faixa "c"*; vemos um ombro de absorção em 254 nm para os compostos **7a** e **7b**, enquanto uma banda de absorção intensa em 280 nm aparece para **7c**. Por último, vemos na *faixa "d"*; uma pequena banda de absorção acima de 300 nm para todos os compostos, centrada em 308 nm para **7b** e **7c**, e deslocada para o vermelho (320 nm) para o **7a**.



Espectro 11 - Espectro de absorção de **7a-c** a 4 ppm em CH_2Cl_2 . As letras representam as faixas de eletrônicas obtidas por AM1 método semi-empírico, como apresentado em detalhes na Tabela 6.

De acordo com as observações experimentais, os resultados teóricos mostraram que as transições eletrônicas foram dependentes da posição do substituinte NH_2 no anel benzênico (*orto*, *meta* e *para*). Como apresentado na **Tabela 6**, os cálculos de AM1 (Austin Model 1) também indicam que os elétrons localizados ao redor do anel da anilina, assim como no anel triazólico, possuem um papel central nas transições eletrônicas (ver mapa de densidade eletrônica para os estados HOMO e LUMO na **Figura 8**). De fato, como esperado, o substituinte NH_2 se comporta como um grupo doador de elétrons e o anel triazólico como um grupo aceptor de elétrons.

Além disso, as bandas em 210 e 254 nm são atribuídas ao anel benzênico e as bandas em 235 e 285 nm à molécula de anilina devido a transferência de carga intramolecular (TCI) do grupo doador (NH_2) ao anel benzênico como demonstrado por KIMURA *et al* (1964) pela análise do espectro de absorção em vácuo da anilina e seus derivados (KIMURA, 1964 e COGAN, 2006).

Tabela 6 – Principais transições eletrônicas determinadas por AM1 método semi-empírico (em vácuo).

Faixa de absorção	7a		7b		7c	
	λ (nm)	Força oscilatória	λ (nm)	Força oscilatória	λ (nm)	Força oscilatória
a	204	0,36	207	0,59	205	0,45
	216	1,11	220	0,66	-	-
b	226	0,31	224; 226	0,10; 0,14	225	0,24
	259	0,33	258	0,57	-	-
c	278	0,20	274	0,20	-	-
	-	-	-	-	284	0,35

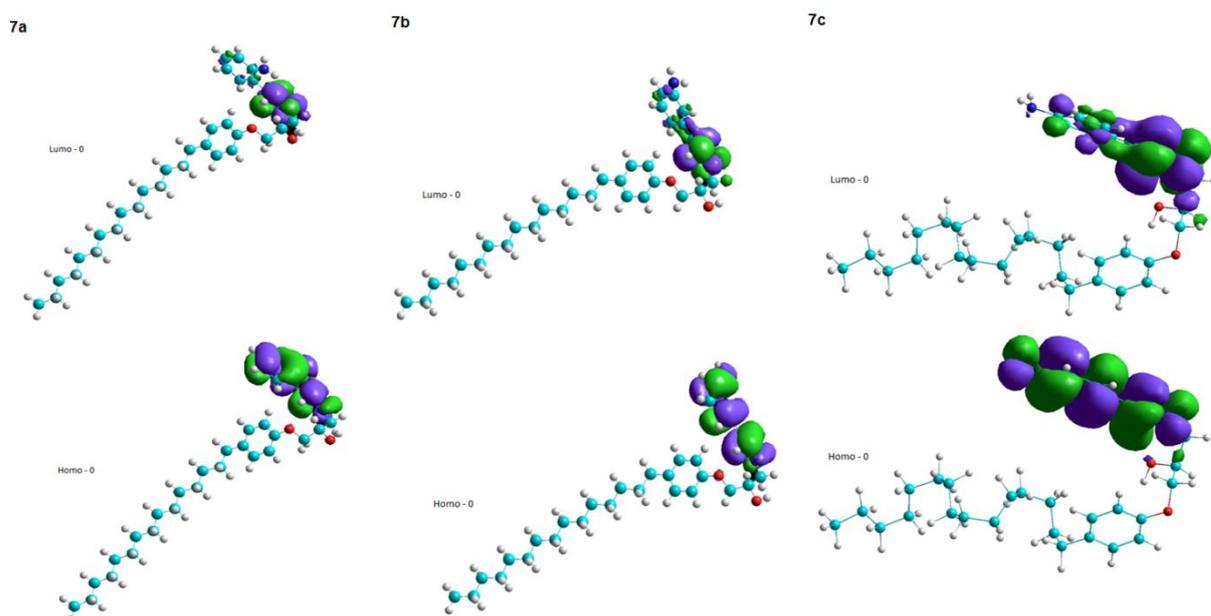
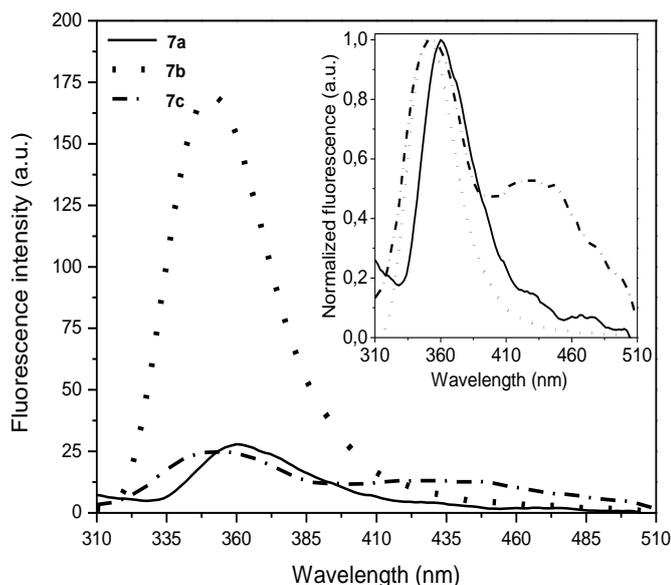


Figura 8 – Mapa de densidade electronica dos orbitais HOMO e LUMO para os compostos **7a**, **7b** e **7c** determinados por AM1.

Os resultados de fluorescência revelaram que a intensidade de emissão foi fortemente dependente da posição do substituinte, do qual o composto **7b** (*meta*-anilina) apresentou a maior intensidade de fluorescência, como mostrado na **Espectro 12**. Apesar da diferença na intensidade de fluorescência, o gráfico interno mostra que todos os compostos (**7a-c**) apresentaram uma banda de emissão na faixa UV (300 – 400 nm), induzido pelo Estado Excitado Local (EEL). Entretanto, além da emissão do EEL, **7c** apresentou uma banda de emissão adicional na faixa do azul (400 – 500 nm) como resultado de um canal extra de relaxação, provavelmente originado da emergência de um estado de Transferência de Carga Intramolecular Torcido (TCIT) devido a uma transferência de carga intramolecular acompanhada por uma rotação interna dentro do fluoróforo.



Espectro 12 – Espectro de fluorescência de **7a-c** quando excitado em 265 nm em CH_2Cl_2 a 4 ppm. Gráfico interno: espectro de fluorescência normalizado.

É sabido que moléculas contendo o grupo anilina podem apresentar um comportamento dual de fluorescência, devido à emissão do estado EEL e uma banda de emissão extra correspondendo a emissão do estado TCIT em comprimentos de onda maiores (COGAN, ZILBERG e HAAS, 2006).

O comportamento dual de fluorescência de **7c**, com uma emissão no azul, pode ser melhor visualizado no mapa de contorno de excitação – emissão (**Figura 9**). Estes resultados mostram que **7a-c** exibem fluorescência na faixa 325 – 400 nm, com um máximo em 350 nm, quando excitados em 225 – 300 nm, e apenas **7c** apresentou uma emissão adicional no azul (400 – 460 nm).

Note que o mapa de excitação – emissão está em total acordo com as absorções de Uv-Vis determinadas, pelo fato das emissões máximas serem observadas para excitações em 240 nm para **7a** e **7b** e 270 nm para **7c** (**Figura 9**). Além disso, o uso de escalar de fluorescência diferentes ajudam a visualizar que **7b** apresenta maior intensidade de fluorescência.

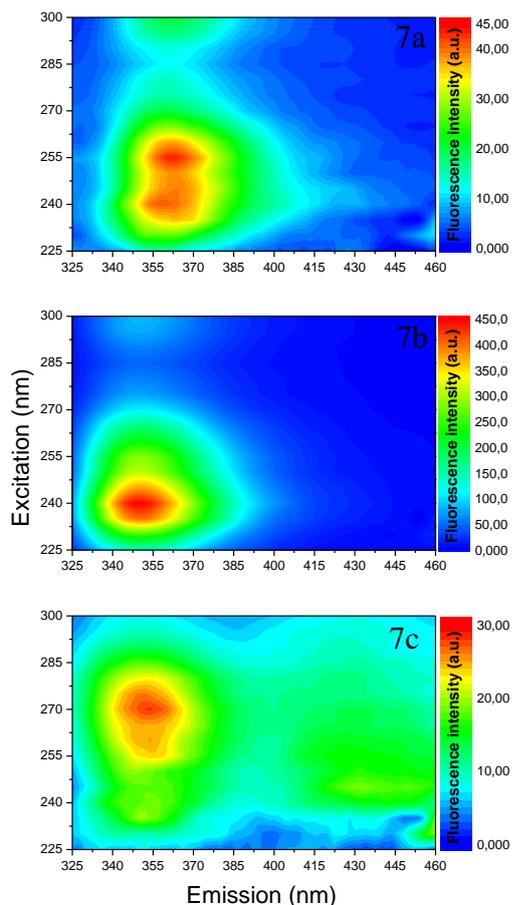


Figura 9 – Mapa de excitação – emissão de **7a-c** em CH_2Cl_2 a 4 ppm.

Para investigar a diferença observada nas intensidades, o rendimento quântico relativo (Φ_F) foi determinado pela análise do espectro de fluorescência e absorção de **7a-c**. As análises foram feitas seguindo os passos apresentados em detalhe por CRIVELARO *et al.* (2015), onde a taxa de rendimento quântico de fluorescência relativa pode ser determinada por Eq. 1:

$$\frac{\Phi_{F1}}{\Phi_{F2}} = \frac{A_{F1} \cdot I_{A2}}{A_{F2} \cdot I_{A1}} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde I_A é a intensidade de absorção (absorbância) em um comprimento de onda (λ_E) e A_F é área sob a curva de emissão, calculado por $\int I_F(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F$, para a emissão induzida por um excitação em λ_E .

Como apresentado na **Tabela 7**, os resultados revelaram que o Φ_F do composto **7b** foi 9,35 e 6,32 vezes maior que o Φ_F dos composto **7a** e **7c**, respectivamente (os cálculos foram feitos considerando os valores de absorção e

comprimento de excitação a 265 nm e emissão em 310 – 510 nm, usando os valores apresentados na **Figura 9**).

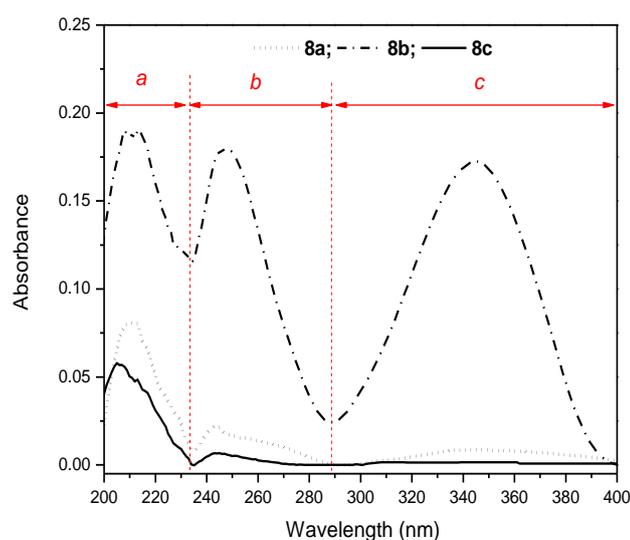
Tabela 7 – Rendimento quântico de fluorescência obtido pelo cálculo da intensidade de absorção e fluorescência.

Sample ratio	Φ_f ratio
<i>7b /7a</i>	9.35
<i>7b /7c</i>	6.32
<i>7c /7a</i>	1.74

3.2.2 Estudo dos espectros de UV-Vis e Fluorescência dos compostos **8a-c**.

As características ópticas de **8a-c** também foram realizadas pela determinação de seus espectros de absorção e fluorescência.

A análise de UV-Vis mostrou que os azocompostos **8a-c** apresentaram características diferentes, como consequência da porção diazofenólica (**Espectro 13**). Os resultados mostram que, **8a-c** apresentaram duas bandas de absorção em 210, 248 nm e **8a e 8b** apresentaram uma banda extra em 345 nm nas faixas de absorção *a*, *b* e *c*, respectivamente. Além disso, o composto **8b** mostrou maior absorbância que o composto **8a**, e o valor máximo de absorção na *faixa c* foi 18 vezes maior que o composto **8b**.



Espectro 13 - Espectro de absorção de **8a-c** a 4 ppm em CH_2Cl_2 . As letras representam as faixas de eletrônicas obtidas por AM1 método semi-empírico, como apresentado em detalhes na Tabela 8.

As transições eletrônicas responsáveis por essas absorções podem estar relacionadas aos elétrons localizados ao redor do grupo diazofenol, já que as absorções em 248 e 345 nm são características de nitrofenóis e azobenzenos (HAMON, 2009 e JUNG, 2006). Em contraste, o composto **8c** absorveu significativamente em 210 nm (*faixa "a"*), mostrando apenas o padrão de absorção do benzeno enquanto as bandas de diazofenol (248 e 345 nm) foram suprimidas.

Os cálculos AM1 semi-empíricos também foram realizados para os compostos diazenilfenol, obtendo os estados de transição e as densidades eletrônicas para os estados HOMO e LUMO. As principais transições eletrônicas obtidas teoricamente são mostradas na **Tabela 8**. Os resultados teóricos também mostraram que as transições eletrônicas foram dependentes da posição do substituinte diazofenol. Ademais, a densidade eletrônica dos estados HOMO e LUMO foram determinadas, mostrando que os elétrons do grupo diazofenol estão envolvidos nas principais transições eletrônicas (**Figura 10**).

Tabela 8 - Principais transições eletrônicas determinadas por AM1 método semi-empírico (em vácuo).

Faixa de absorção	8a		8b		8c	
	Comprimento de onda (nm)	Força Oscilatória	Comprimento de onda (nm)	Força Oscilatória	Comprimento de onda (nm)	Força Oscilatória
a	216	0,21	235	0,35	231	0,42
b	238	0,94	241	0,52	241	0,24
	242	0,28	248	0,28	264	0,02
	250	0,44	258	0,40	270	0,12
	261	0,21	265	0,24		
	270	0,07				
c	288	0,21				
	324	0,62	296	0,09	353	1,48
			325	1,17		

Diferentemente das triazoanilinas **7a-c**, as medidas de fluorescência dos compostos **8a-c**, revelaram que eles não exibem sinal de fluorescência quando presente em solução de 4 ppm. De fato, mesmo em altas concentrações (em 100 ppm) somente **8a** e **8c** apresentaram uma baixa intensidade de emissão na faixa UV, com um máximo em 350 nm, quando excitados em 225 – 300 nm (**Figura 11**).

A baixa fluorescência dos compostos **8a-c** pode ser explicada pelo fato deles terem um anel adicional (fenol), que permite relaxação não-radiativa adicional. Isso ocorre devido a diminuição da rigidez molecular (VALEUR, 2001). Além disso, é sabido que azobenzenos experimentam isomerização eficiente sobre foto excitação,

acarretando em baixa emissão de fluorescência (YOSHINO, KANO e KAWASHIMA, 2013).

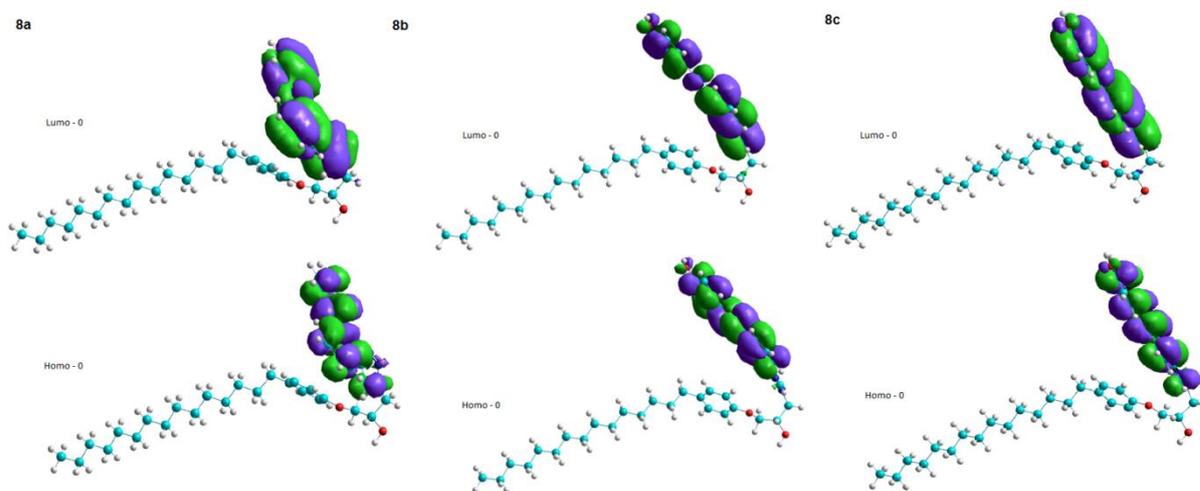


Figura 10 - Mapa de densidade eletrônica dos orbitais HOMO e LUMO para os compostos **8a**, **8b** e **8c** determinados por AM1.

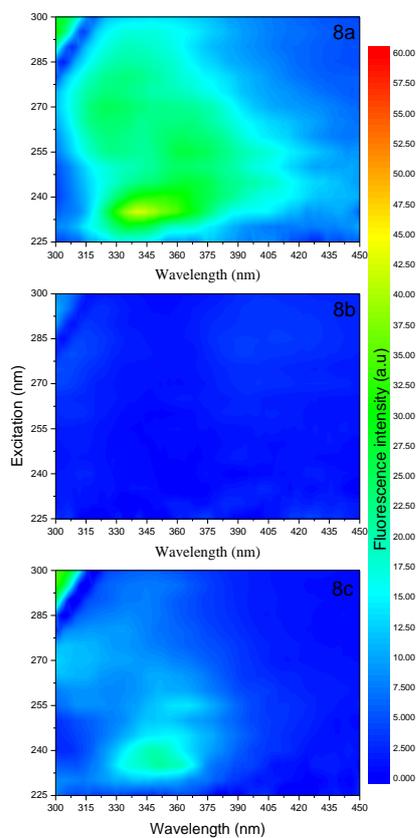


Figura 11 - Mapa de excitação – emissão de **8a-c** em CH_2Cl_2 a 100 ppm.

Materiais e

Métodos

4 Materiais e Métodos

4.1 Geral

Todas as reações foram realizadas em material de vidro limpo com agitação magnética. A hidrogenação catalítica foi realizada em um aparelho de hidrogenação Parr com aquecedor de garrafa e o controlador automático de temperatura de 500 mL, modelo 3916, 115 V, 60 Hz, com motor padrão.

A purificação cromatográfica foi realizada sobre sílica gel 60 (Merck 100-200 mesh) e cromatografia em camada delgada (CCD) sobre sílica gel 60 F₂₅₄, que foi detectado por fluorescência e reveladas em solução de vanilina (6 g de vanilina seca solubilizada em solução de 45% de água destilada, 45% de metanol e 10% de ácido sulfúrico) seguidas de aquecimento.

Os espectros de RMN de ¹H (300 MHz) e ¹³C (75 MHz) foram medidos com um espectrômetro Bruker DPX-300 Avance com CDCl₃ e DMSO-D₆ como solventes e registados em ppm em relação ao padrão interno tetrametilsilano. Dados de RMN de ¹H são descritos como segue: δ , deslocamento químico; as constantes de acoplamento (*J* são dadas em Hertz, Hz) e integração. As abreviaturas para a multiplicidade que denotam um sinal em particular são s (simpleto), d (duplete), t (triplete), dd (duplo duplete) e m (multiplete).

A Espectroscopia de massas de alta resolução (HR-ESI-MS) foi realizada num aparelho LC-20AD UFLC Shimadzu, com detector IES-Q-TOF micro-QTOF III (Bruker Daltonics) em modo positivo de ionização (*m/z* 120-1200). As amostras foram preparadas com 0,1 g / mL (metanol / água 7: 3) e injetado 1 mL, utilizando água de eluição gradiente (fase A) e acetonitrila (fase B), ambos com ácido acético a 1%, método isocrático 50% e o tempo de corrida foi de 3 minutos.

Os espectros de infravermelhos foram registados em um espectrômetro com transformada de Fourier (FT-IR) e classificados como números de onda (cm⁻¹). Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho de ponto de fusão analógico.

As medidas de absorções UV-Vis foram realizadas usando um espectrofotômetro de absorção (Cary 50 – Varian), contendo uma lâmpada de xênon, a 0,25 m Czerny – Turner monocromador e um detector de diodo de Si. Os espectros de UV-Vis foram medidos na faixa de 200 a 800 nm analisando amostras diluídas em diclorometano a 4 ppm.

As medidas de fluorescência foram coletadas em espectrofluorímetro (Cary Eclipse – Varian) usando uma lâmpada de xênon pulsada (80 Hz), com pico de

energia equivalente a 75 kW, como fonte de excitação e um tubo de fotomultiplicação (R928) foi usado para detectar o sinal de fluorescência. Os comprimentos de onda de excitação e emissão foram selecionados usando dois monocromadores Czerny – Turner. Os mapas de contorno de emissão/excitação foram determinados pela coleta de emissões entre 220 e 520 nm quando excitados na faixa de 220 – 420 nm. Para estas análises, as amostras foram diluídas em diclorometano e as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, usando cubetas de quartizo com quatro faces polidas e comprimento de caminho óptico de 1 cm. As medidas fluorescentes foram feitas usando a geometria de ângulo – direito (a emissão de fluorescência foi coletada a um ângulo de 90° com relação à luz de excitação).

Para identificar a natureza das bandas de absorção UV-Vis, foram realizados cálculos de estado fundamental usando Austin Model 1 (AM1) método semi-empírico no software Hyperchem 7.5 (o AM1 é um método semi-empírico para cálculos quânticos de estruturas moleculares eletrônicas em modelagem molecular (DEWAR, ZOEBISCH, *et al.*, 1985). As estruturas foram, então, otimizadas geometricamente usando o método Polak – Ribiere. Após completar a otimização geométrica, foram realizados cálculos de *single-point* usando parâmetros ZINDO/S com a configuração interação (CI) método ajustado para “*Singly Exited*”. O método ZINDO/S provou ser extremamente preciso para calcular energias de transição de elétron e intensidades, ambos em espectros de absorção e emissão (ZERNER, 2001 E KIMURA, 1964).

As figuras contendo esquemas de estruturas químicas foram feitas com o software ChemOffice 2002 7.0 utilizando as normas para ACS 1996.

4.2 Destilação do cardanol

O método de destilação a vácuo (RISFAHERI, IRAWADI, *et al.*, 2009) foi utilizado nesta extração, onde 53,25 g de LCC técnico foi aquecido a cerca de 300 °C durante 4 h, em pressão reduzida em um aparelho tipo *short - path* para fornecer 31,80 g (60%) de uma mistura de cardanol rica em cardanol monoinsaturado.

Dados. **Mistura de cardanois.** Óleo amarelo; 31,80 g, 60% de rendimento. $R_f = 0,33$ (Hexane/EtOAc, 9:1);

NMR de ^1H (300 MHz, CDCl_3). δ (ppm) 7,13 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,5$ Hz, 1H; Ar-H); 6,75 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, 1H; Ar-H); 6,66 (s, 1H; Ar-H); 6,63 (d, 1H; Ar-H); 5,35 (m, 2H; CH=CH); 2,78 (m, 1H;CH); 2,54 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, 2H; Ar- CH_2C); 2,02 (m, 3H; CH_3); 1,58 (m, 2H; CH_2); 1,30 (m, 14H; CH_2); 0,88 (m, 3H; CH_3).

NMR de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3). δ (ppm) 155,4 (ArC-OH); 144,9 (ArC); 130,0; 129,9 (2x =CH); 129,4; 120,9; 115,4; 112,6 (4x ArCH); 35,9; 31,4; 29,8; 29,3; 27,3; 22,7 (13x CH_2); 14,2 (CH_3).

4.3 Reação 1

A hidrogenação catalítica foi realizada em um aparelho de hidrogenação de Parr, em que 250 mg de Pd / C foi adicionada a uma solução de mistura de cardanol (5 g) em acetato de etila (30 mL) e submetido a 60 psi de hidrogênio gasoso. Após 5 horas, a solução foi filtrada para separar o catalisador, em seguida, o solvente foi evaporado e o sólido foi recristalizado com hexano frio (0 °C) para dar 4,70 g do composto **1** (rendimento de 93%).

Dados. **3-Pentadecil-fenol (1)**. Pó branco. 4,70 g (15,446 mmol) 93% de rendimento. Pf:40 -43 °C. $R_f = 0,33$ (Hexane/EtOAc, 9:1);

NMR de ^1H (300 MHz, CDCl_3). δ (ppm) 7,12 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6,0$ Hz, 1H; Ar-H); 6,73 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6,0$ Hz, 1H; Ar-H); 6,66 (s, 1H; Ar-H); 6,63 (m, 1H; Ar-H); 2,53 (t, $^3J(\text{H,H}) = 9,0$ Hz, 2H; Ar- CH_2); 1,57 (m, 2H; CH_2); 1,24 (m, 24H; CH_2); 0,87 (m, 3H; CH_3).

NMR de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3). δ (ppm) 155,4 (ArC-OH); 145,0 (ArC); 129,3; 121,0; 115,3; 112,5 (4x ArC-H); 35,8; 31,9; 31,3; 29,7; 29,6; 29,3; 22,7 (14x CH_2); 14,1 (CH_3).

4.4 Reação 2

A uma solução de composto **1** (2,0 g, 6,58 mmol) em epíclorohidrina (8,5 mL, 0,82 mol), foi adicionado quantidade catalítica de DMAP (36 mg, 0,29 mmol) e a

mistura foi mantida em refluxo durante 4 h. Em seguida, a solução foi lavada com água e secou-se sobre sulfato de magnésio anidro. A filtração seguida por evaporação do solvente conduziu à mistura de **4a** e **4b**, que foram separados por cromatografia em gel de sílica 60 para obter o composto **4a** (1,27 g, 3,52 mmol, 54%) e **4b** (0,93 g, 2,36 mmol, 36%).

Dados. **2-(3-Pentadecil-fenoximetil)-oxirano (4a)**. Pó branco. 1,27 g (3,52 mmol) 54 % de rendimento. Pf: 40 - 43 °C. $R_f = 0.63$ (Hexane/EtOAc, 9:1);

NMR de ^1H (300 MHz, CDCl_3). δ (ppm) 7,16 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, 1H; Ar-H); 6,77 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, 1H; Ar-H); 6,73 (s, 1H; Ar-H); 6,71 (m, 1H; Ar-H); 4,17 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 11,0$ Hz, $^2J(\text{H,H}) = 3,3$ Hz, 1H; O- CH_2); 3,95 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 11,0$ Hz, $^2J(\text{H,H}) = 5,5$ Hz, 1H; O- CH_2); 3,34 (m, CH-O-); 2,88 (t, $^3J(\text{H,H}) = 4,5$ Hz, 1H; epoxido- CH_2); 2,74 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 4,9$ Hz, $^2J(\text{H,H}) = 2,6$ Hz, 1H; epoxide- CH_2); 2,55 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,4$ Hz, 2H; CH_2), 1,55 (m, 2H; CH_2), 1,23 (m, 24H; CH_2); 0,86 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6,4$ Hz, 3H; CH_3).

NMR de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3). δ (ppm) 158,54 (ArC-O); 144,67 (ArC-); 129,21; 121,44; 114,96; 111,47 (4x ArCH); 68,61 (ArO- CH_2); 50,21 (CH-epoxide); 44,68 (epoxide- CH_2); 36,07; 32,04; 31,46; 29,80; 29,71; 29,63; 29,48; 29,43; 22,79 (14x CH_2); 14,20 (CH_3).

Dados. **1-Cloro-3-(3-pentadecil-phenoxi)-propan-2-ol (4b)**. Pó branco. 0,93 g (2,36 mmol) 36% de rendimento. $R_f = 0,33$ (Hexane/EtOAc, 9:1);

NMR de ^1H (300 MHz, CDCl_3). δ (ppm) 7,18 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,6$ Hz, 1H; Ar-H); 6,79 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6,8$ Hz, 1H; Ar-H); 6,73 (s, 1H; Ar-H); 6,70 (m, 1H; Ar-H); 4,19 (m, 1H; HO-CH); 4,02 (m, 2H; O- CH_2); 3,74 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{-Cl}$); 2,55 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, 2H; CH_2); 1,58 (m, 2H; CH_2); 1,24 (m, 24H, CH_2); 0,86 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6,39$ Hz, 3H; CH_3).

NMR de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3). δ (ppm) 158,2 (ArC-O); 144,9 (ArC); 129,3; 121,6; 114,8; 111,4 (4x ArCH); 69,9 (CH-OH); 68,3 (O- CH_2); 46,0 ($\text{CH}_2\text{-Cl}$); 36,0; 31,9; 31,4; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 22,7 (14x CH_2); 14,1 (CH_3).

4.5 Reação 3

Rota de 4a para 5:

Azida de sódio (140 mg; 2,15 mmol) foi adicionada a uma solução do epóxido **4a** (520 mg, 1,44 mmol) em PEG 400 (4,40 mL). A solução foi agitada a 60 °C durante 4 h e depois diluída com acetato de etila (10 mL). A solução foi lavada com salmoura (3x 5 mL) e a camada orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro. A filtração foi seguida de evaporação do solvente, o que conduziu ao produto bruto, o qual foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel 60 para obter a azida correspondente **5** (506 mg; 1,25 mmol, 87%).

Rota de 4b para 5:

Uma mistura do composto **4b** (765 mg; 1,93 mmol), azida de sódio (250 mg; 3,85 mmol) e 3 mL de DMSO foi agitada a 80 °C por 6 h. Em seguida, a mistura reacional foi adicionada em água (10 mL), extraída com uma mistura hexano: éter dietílico (1:1) (2 x 10 mL). A fase orgânica foi lavada com salmoura (10 mL), seca em sulfato de sódio anidro e rotaevaporada. O resíduo foi seco em vácuo para fornecer um óleo amarelado (**5**) (757 mg; 1,87 mmol, 97%).

Dados. **1-Azido-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propan-2-ol (5)**. Óleo amarelo. $R_f = 0,35$ (Hexane/EtOAc, 9:1);

NMR de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7,17 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, 1H; Ar-H); 6,79 (d, $^2J(\text{H,H}) = 7,4$ Hz, 1H; Ar-H); 6,74 (s, 1H; Ar-H); 6,70 (m, 1H; Ar-H); 4,14 (m, 1H; CH-OH); 3,98 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5,0$ Hz, 2H; O- CH_2); 3,49 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{-N}_3$); 2,57 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,6$ Hz, 1H; Ar- CH_2); 1,60 (m, 2H; CH_2); 1,27 (m, 24H; CH_2); 0,89 (m, 3H; CH_3).

NMR de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3). δ (ppm) 158,3 (ArC-O); 144,8 (ArC-); 129,3; 121,6; 114,8; 111,5 (4x ArC-H); 69,3 (CH-OH); 69,0 (O- CH_2); 53,5 ($\text{CH}_2\text{-N}_3$); 36,0 (Ar- CH_2); 32,0; 31,4; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 22,7 (13x CH_2); 14,1 (CH_3).

IV (pastilha de KBr) ν_{max} 3409, 2923, 2854, 2102, 1593, 1446, 1269, 1099, 1053, 945, 875 cm^{-1} ;

4.6 Reação 4

Para cada composto **7a-c**, foram utilizadas uma das três etinilanilina (**6a**, **6b** e **6c**). Aqui é relatado a síntese do composto **7b** com a 3-etinilanilina como exemplo; Em um balão de fundo redondo de 10 mL contendo 3-etinilanilina (**6b**) (73 mg, 0,62 mmol) e cobre metálico em pó (20 mg, 0,31 mmol), foi adicionado a uma solução do composto **5** (217 mg, 0,42 mmol) em 3 mL de mistura água: acetona (2: 1). A mistura foi agitada durante 24 h. Após a conclusão da reação, a mistura reacional foi transferida para um funil com papel de filtro com cuidado para separar o cobre em pó contido no balão, em seguida, foi filtrada e lavada várias vezes com hexano. O sólido foi seco em vácuo para obter o composto **7b** puro (233 mg; 0,45 mmol, 83 %).

Dados. **1-[4-(2-Amino-phenil)-[1,2,3]triazol-1-il]-3-(3-pentadecil-phenoxi)-propan-2-ol (7a)**. Sólido vermelho. 54% de rendimento Pf: 80 - 85 °C. $R_f = 0,15$ (hexane/EtOAc, 8:2);

NMR de ^1H (300 MHz, CDCl_3). δ (ppm) 8,43 (s, 1H; NCH=CNAr); 7,41 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,4$ Hz, 1H; Ar-H); 7,13 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,9$ Hz, 1H; Ar-H); 6,98 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,3$ Hz, 1H; Ar-H); 6,72 (m, 4H; Ar-H); 6,54 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,1$ Hz, 1H; Ar-H); 6,15 (s, 2H; NH_2); 5,58 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5,2$ Hz, 1H; Ar-H); 4,60 (dd, $^2J(\text{H,H}) = 13,7$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2,7$ Hz, 1H; O- CH_2); 4,43 (dd, $^2J(\text{H,H}) = 13,3$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7,5$ Hz, 1H; O- CH_2); 5,25 (m, 1H; CH-OH); 3,91 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{-N}$), 2,47 (m, 2H; Ar- CH_2); 1,49 (m, 2H; CH_2); 1,18 (m, 24H; CH_2); 0,80 (m, 3H, CH_3).

NMR de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3). δ (ppm) 158,8; 147,5; 146,1; 144,4 (4x ArC); 129,6; 128,7; 127,9; 122,6; 121,2 (5x ArC-H); 116,4 (Ar-C=); 116,2; 115,0 (2x ArC-H); 113,3 (CH=); 112,0 (ArC-H); 69,8 (O- CH_2); 68,3 (HO-CH); 53,3 (CH_2N); 35,7 (Ar- CH_2); 31,8; 31,4; 29,5; 29,2; 22,6 (13x CH_2); 14,3 (CH_3).

HR-ESI-MS. m/z calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_2$ 512,3848, encontrado 521,3850.

Dados. **1-[4-(3-Amino-fenil)-[1,2,3]triazol-1-il]-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propan-2-ol (7b)**. Sólido cinza (verde em solução). 83% de rendimento Pf: 90 - 95 °C. $R_f = 0,21$ (hexane/EtOAc, 5,5:4,5);

NMR de ^1H (300 MHz, CDCl_3). δ (ppm) 7,7 (s, 1H; NCH=CNAr); 7,08 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, 1H; Ar-H); 6,99 (m, 1H; Ar-H); 6,95 (m, 2H; Ar-H); 6,71 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,2$ Hz, 1H; Ar-H); 6,67 (s, 1H; Ar-H); 6,62 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8,0$ Hz, 1H; Ar-H); 6,49 (d, $^3J(\text{H,H}) =$

6,9Hz, 1H; Ar-H); 4,55 (m, 1H; CH-OH); 4,37 (m, 2H; O-CH₂); 3,91 (m, 2H; CH₂-N); 2,48 (t, ³J(H,H) = 7,3 Hz, 2H, Ar-CH₂); 1,52 (m, 2H, CH₂); 1,21 (m, 24H, CH₂); 0,83 (m, 3H CH₃).

NMR de ¹³C (75 MHz, CDCl₃). δ (ppm) 158,2; 147,4; 146,9; 144,9; 131,0 (4x ArC e 1xAr-C=); 129,7; 129,3; 121,6; 116,0; 115,0; 114,8; 112,2; 111,4 (8x ArC-H e 1x CH=); 68,9 (O-CH₂); 68,8 (HO-CH); 53,5 (CH₂N); 36,0; 31,9; 31,4; 29,7; 29,6; 29,6; 29,4; 29,4; 22,7 (14xCH₂); 14,1 (CH₃).

HR-ESI-MS. m/z calculado para C₃₂H₄₉N₄O₂ 521,3848, encontrado 521,3850.

Dados. **1-[4-(4-Amino-fenil)-[1,2,3]triazol-1-il]-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propan-2-ol (7c)**. Pó amarelo. 96 % de rendimento Pf: 120 - 125 °C. R_f= 0,30 (hexane/EtOAc, 5,5:4,5);

NMR de ¹H (300 MHz, CDCl₃). δ (ppm) 7,72 (s, 1H; NCH=CNAr); 7,54 (d, ³J(H,H) = 8,33 Hz, 2H; Ar-H); 7,17 (t, ³J(H,H) = 7,45 Hz, 1H; Ar-H); 6,79 (d, ³J(H,H) = 7,4 Hz, 1H; Ar-H); 6,69 (m, 4H; 4xAr-H); 4,67 (d, 1H, CH-OH); 4,50 (m, 2H; O-CH₂); 3,98 (m, 2H; CH₂-N); 2,54 (t, ³J(H,H) = 7,5 Hz, 1H; Ar-CH₂); 1,57 (m, 2H; CH₂); 1,23 (m, 24H; CH₂); 0,86 (m, 3H; CH₃).

NMR de ¹³C (75 MHz, CDCl₃). δ (ppm) 158,1 (ArC-O); 148,0 (ArC-C); 146,5 (ArC-NH₂); 144,9 (ArC-C); 129,3 (CH); 126,9 (2x CH); 121,7 (CH); 120,9 (=C-N); 120,0 (HC= triazol); 115,2 (2x CH); 114,7 (CH); 111,5 (CH); 69,0 (CH-OH); 68,7 (O-CH₂); 52,8 (CH₂-N₃); 36,0 (Ar-CH₂); 31,9; 31,4; 29,7; 29,6; 29,5; 29,3; 22,7 (13x CH₂); 14,1 (CH₃).

HR-ESI-MS. m/z calculado para C₃₂H₄₉N₄O₂ 521,3853, encontrado 521,3850.

4.7 Reação 5

Os três 1,2,3-triazóis (**7a-c**) foram submetidos ao mesmo procedimento. Aqui é relatado o procedimento para obtenção de **8b** (o mesmo se aplica a **8a** e **8c**); Cinco gotas de HCl 6 M a 0 ° C foram adicionadas a uma solução de **7b** (86 mg, 0,16 mmol) em metanol (5 mL). Adicionou-se uma solução de nitrito de sódio (57 mg, 0,83 mmol) em água (1,5 mL) a 0 ° C e agitada durante 30 min. A temperatura foi mantida a 0-5 ° C durante todo o tempo de reação. Para a solução de sal de diazônio formada foi adicionada uma solução fria de fenol (23 mg, 0,24 mmol) em

NaOH 7M (2,5 mL), mantendo a temperatura em torno de 0 °C, até que o monitoramento por CCD indicou a conclusão da reação (8 h). Em seguida, a solução foi acidificada com HCl 6M (até pH <9) e acetato de etila foi adicionado (20 mL). A camada orgânica foi lavada com salmoura (3 x 80 mL), seca sobre sulfato de sódio anidro, filtrada, e o solvente evaporado sob pressão reduzida. O resíduo bruto foi purificado por cromatografia em sílica gel 60 para obter o composto **8b** (88 mg, 0,14 mmol, 86%).

Dados. **4-(2-{1-[2-Hidroxi-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propil]-1H-[1,2,3]triazol-4-il}-fenilazo)-fenol (8a)**. Óleo laranja. 10% de rendimento. $R_f = 0,31$ (hexane/EtOAc, 7,5:2,5);

NMR de ^1H (300 MHz, DMSO- D_6). δ (ppm) 10,34 (s, 1H; OH-Ar); 8,44 (s, 1H; NCH=CNAr); 8,21 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,9$ Hz, 1H; Ar-H); 7,81 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8,8$ Hz, 2H; Ar-H), 7,61 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8,2$ Hz, 1H; Ar-H); 7,54 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6,8$ Hz, 1H; Ar-H); 7,42 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,6$ Hz, 1H; Ar-H); 7,12 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,2$ Hz, 1H; Ar-H); 6,91 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8,8$ Hz, 2H; Ar-H); 6,70 (m, 3H; Ar-H); 4,66 (dd, $^2J(\text{H,H}) = 14,0$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2,8$ Hz, 1H; OCH₂); 4,51 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 6,9$ Hz, $^2J(\text{H,H}) = 14,2$ Hz, 1H; OCH₂); 4,21 (m, 1H; CH-OH); 3,91 (m, 2H; CH₂N); 2,46 (m, 25H; CH₂); 1,47 (m, 2H; CH₂); 1,15 (m, 25H; CH₂); 0,78 (m, 3H; CH₃).

NMR de ^{13}C (75 MHz, DMSO- D_6). δ (ppm) 160,8; 158,3; 148,8; 144,7 (4x ArC); 130,3; 129,2; 128,3; 128,1; 127,2; 125,4 (2x); 121,4; 116,2 (2x); 115,7; 114,7; 111,6; 111,5 (2xArC, 1xAr-C=, 1xCH=, 10x ArC-H); 69,1 (O-CH₂); 68,8 (CH-OH); 53,2 (CH₂-N); 35,9 (Ar-CH₂); 33,7; 31,8; 31,3; 30,0; 29,6; 29,5; 29,3; 27,0; 22,6 (CH₂); 19,6 (CH₃).

HR-ESI-MS. m/z calculado para C₃₈H₅₂N₅O₃ 626,4063, encontrado 626,4065.

Dados. **4-(3-{1-[2-Hidroxi-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propil]-1H-[1,2,3]triazol-4-il}-fenilazo)-fenol (8b)**. Sólido laranja. 86% de rendimento. Pf: 60 - 70 °C. $R_f = 0,22$ (hexane/EtOAc, 7:3);

NMR de ^1H (300 MHz, DMSO- D_6). δ (ppm) 10,29 (s, 1H; OH-Ar); 8,64 (s, 1H; NCH=CNAr); 8,27 (s, 1H; Ar-H); 7,93 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,6$ Hz, 1H; Ar-H); 7,81 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8,7$ Hz, 2H; Ar-H); 7,74 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,8$ Hz, 1H; Ar-H); 7,57 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, 1H; Ar-H); 7,12 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,8$ Hz, 1H; Ar-H); 6,92 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8,8$ Hz, 2H; Ar-H); 6,71 (m, 3H; ArH); 4,63 (dd, $^2J(\text{H,H}) = 13,7$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 3,6$ Hz, 1H; OCH₂); 4,47

(dd, $^3J(\text{H,H}) = 7,4$ Hz; $^2J(\text{H,H}) = 13,7$ Hz, 1H; OCH₂); 4,27 (m, 1H; CH-OH); 3,92 (m, 2H; CH₂N); 2,46 (m, 2H; CH₂); 1,47 (m, 2H; CH₂); 1,15 (m, 25H; CH₂); 0,78 (m, 3H; CH₃).

NMR de ^{13}C (75 MHz, DMSO- D_6). δ (ppm) 161,6; 158,8; 153,0; 145,9; 145,7; 144,4; 132,5 (6x ArC and 1x Ar-C=); 130,2; 129,6; 127,4; 125,3 (2x); 123,3; 122,1; 121,2; 118,7; 116,4 (2X); 115,0; 112,0 (12x ArC-H and 1x CH=); 69,8 (O-CH₂); 68,3 (CH-OH); 53,4 (CH₂-N); 35,7 (Ar-CH₂); 31,8; 31,3; 29,5; 29,3; 29,2; 22,5 (CH₂); 14,3 (CH₃).

HR-ESI-MS. m/z calculado para C₃₈H₅₂N₅O₃ 626,4066, encontrado 626,4065.

Dados. **4-(4-{1-[2-Hidroxi-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propil]-1H-[1,2,3]triazol-4-il}-fenilazo)-fenol (8c)**. Sólido laranja. 62% de rendimento. Pf: 140-145 °C. R_f = 0,30 (Hexane/EtOAc. 6,5:3,5);

NMR de ^1H (300 MHz, DMSO- D_6). δ (ppm) 10,39 (s, 1H; OH-Ar); 8,67 (s, 1H; CH=CNAr); 8,03 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8,5$ Hz, 1H; Ar-H); 7,89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8,5$ Hz, 1H; Ar-H); 7,80 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8,8$ Hz, 1H; Ar-H); 7,17 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,5$ Hz, 1H; Ar-H); 6,94 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8,8$ Hz, 1H; Ar-H); 6,75 (m, 3H; Ar-H); 4,65 (dd, $^2J(\text{H,H}) = 14,5$ Hz; $^3J(\text{H,H}) = 3,9$ Hz, 1H; OCH₂); 4,49 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, $^2J(\text{H,H}) = 14,0$ Hz, 1H; OCH₂); 4,27 (m, 1H, CH-OH); 3,95 (m, 2H; CH₂N); 2,50 (m, 2H, CH₂); 1,22 (m, 2H; CH₂); 1,20 (m, 25H, CH₂); 0,83 (m, 3H, CH₃).

NMR de ^{13}C (75 MHz, DMSO- D_6). δ (ppm) 161,0; 158,4; 151,4; 145,4; 145,4; 144,1; 132,80 (6x ArC e 1x Ar-C=); 129,3; 125,9 (2H); 124,9 (2H); 123,2; 122,9 (2H); 120,9; 116,0 (2H); 114,6; 111,7; (12x ArC-H e 1x CH=); 69,4 (O-CH₂); 67,9 (CH-OH); 53,0 (CH₂-N); 35,2 (Ar-CH₂); 33,7; 31,8; 31,3; 29,1; 28,7; 28,6; 28,5; 22,1 (CH₂); 14,00 (CH₃).

HR-ESI-MS. m/z calculado para C₃₈H₅₂N₅O₃ 626,4049, encontrado 626,4065.

4.8 Reação 6

A uma solução do composto **7b** (138 mg; 0,26 mmol) em éter dietílico foi adicionado gota a gota em um balão de fundo redondo contendo uma solução de anidrido maleico (31,18 mg. 0,32 mmol) e éter dietílico em agitação. Após adicionar toda a solução, a mistura reacional foi mantida em agitação por 30 minutos. Após o

termino da reação, acetato de sódio (8,2 mg. 0,1 mmol) e anidrido acético (94,7 mg; 0,93 mmol) foram adicionados ao balão. Este foi acoplado a um condensador e a reação foi mantida em refluxo por uma hora. A mistura reacional foi lavada 3 x com água (10 mL) e uma vez com salmoura (10 mL), seca com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado em evaporador rotativo. O resíduo foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel 60 e os produtos separados.

Dados. **1-(3-{1-[2-Hidroxi-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propil]-1H-[1,2,3]triazol-4-il}-fenil)-pirrol-2,5-diona (9ba).**

NMR de ^1H (300 MHz, CDCl_3). δ (ppm) 7,96 (s, 1H; triazol); 7,74 (s, 1H; Ar-H); 7,70 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,9$ Hz, 1H; Ar-H); 7,43 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,9$ Hz, 1H; Ar-H); 7,26 (m, 1H; Ar-H); 7,14 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,8$ Hz, 1H; Ar-H); 6,85 (s, 1H; Ar-H); 6,79 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,5$ Hz, 1H; Ar-H); 6,72 (s, 1H; Ar-H); 6,69 (m, 1H; Ar-H); 4,73 (m, 1H; O-CH); 4,52 (m, 2H; O-CH₂); 4,00 (m, 2H; N-CH₂); 2,54 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, 2H; Ar-CH₂); 1,61 (m, 2H; C-CH₂-C); 1,29 (m, 24H, C-CH₂-C); 0,85 (m, 3H; C-CH₃).

HR-ESI-MS. m/z calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_2$ 601,3755, encontrado 601,3754.

Dados. **1-{4-[3-(2,5-dioxo-2,5-dihidro-pirrol-1-il)-fenil]-[1,2,3]triazol-1-ilmetil}-2-(3-pentadecil-fenoxi)-etil ester (9bb).**

NMR de ^1H (300 MHz, CDCl_3). δ (ppm) 7,81 (s, 1H; triazol); 7,76 (m, 1H; Ar-H); 7,76 (m, 1H; Ar-H); 7,49 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,84$ Hz, 1H; Ar-H); 7,29 (d, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 7,9$ Hz; Ar-H); 7,17 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, 1H; Ar-H); 6,85 (s, 1H; Ar-H); 6,79 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7,5$ Hz, 1H; Ar-H); 6,72 (s, 1H; Ar-H); 6,69 (m, 1H; Ar-H); 5,50 (qt, 1H; O-CH); 4,79 (m, 2H; O-CH₂); 4,08 (m, 2H; N-CH₂); 2,54 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, 2H; Ar-CH₂); 2,06 (s, 3H; O=C-CH₃); 1,63 (m, 2H; C-CH₂-C); 1,29 (m, 24H, C-CH₂-C); 0,85 (m, 3H; C-CH₃).

HR-ESI-MS. m/z calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_2$ 643,3862, encontrado 643,3666.

Conclusões

5 Conclusões

Neste trabalho é apresentada uma alternativa para usar cardanol e glicerol como blocos de síntese para produzir seis moléculas anfifílicas inéditas (**7a-c** e **8a-c**).

Os resultados fotofísicos mostraram que as triazoanilinas sintetizadas (**7a-c**) apresentaram boas características fluorescentes e são bons pontos de partida para pesquisa, usando-as como possíveis marcadores fluorescentes em meios apolares ou meios que exigem especificidade polar. Vale a pena ressaltar que **7b** apresentou um alto sinal de fluorescência em baixas concentrações (4 ppm) e, conseqüentemente, é o melhor candidato a ser aplicado como um marcador. Além disso, a emissão na região do espectro da luz visível azul observada para **7c** pode ser usada em aplicações onde uma emissão na região do visível é requerida.

Considerando que nenhum dos triazóis apresentou bandas de emissão na região onde as impurezas do biodiesel de óleo de soja geralmente apresentam (CAIRES *et al.*, 2012), os compostos **7a-c** oferecem uma interessante alternativa aos marcadores de biodiesel convencionais. Por outro lado, os azobenzenos **8a-c** possuem pobres propriedades fluorescentes, tornando-os inaptos como marcadores “invisíveis”.

Referências

Bibliográficas

6 Bibliografia

ATTANASIB, O. A.; CICCARELLAA, G.; FILIPPONEB, P.; SPADAVECCHIAA, J. G. M.; VASAPOLLO, G. Novel phthalocyanines containing cardanol derivatives. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 3, p. 52-57, 2003.

BALACHANDRAN, V. S.; JADHAV, S. R.; VEMULA, P. K. Recent advances in cardanol chemistry in a nutshell: from a nut to nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 427-438, 2013.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-309, 2011.

CAI, Y.; LIA, M.; LI, Z.; MENG, Q. Enantioselective α -hydroxylation of β -keto esters catalyzed by chiral S-timolol derivatives. **Tetrahedron**, v. 68, p. 7973-7977, 2012.

CAIRES, A. R. L.; LIMA, V. S.; OLIVEIRA, S. L. Quantification of biodiesel content in diesel/biodiesel blends by fluorescence spectroscopy: Evaluation of the dependence on biodiesel feedstock. **Renewable Energy**, v. 46, p. 137-140, 2012.

CALÓ, E.; MAFFEZZOLI, A.; MELE, G.; MARTINA, F.; MAZZETTO, S. E; TARZIAC, A.; STIFANI, C. Synthesis of a novel cardanol-based benzoxazine monomer and environmentally sustainable production of polymers and bio-composites. **Green Chemistry**, v. 9, p. 754-759, 2007.

CIAVATTA, L.; FERRI, D.; PALOMBARI, R. On the equilibrium $\text{Cu(II)} + \text{Cu(s)} = 2\text{Cu(I)}$. **Jornal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 42, p. 593-598, 1980.

CLAYDEN, J.; GREEVS, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. **Organic Chemistry**. 2. ed. Oxford University Press, 2012.

COGAN, S.; ZILBERG, S.; HAAS, Y. The Electronic Origin of the Dual Fluorescence in Donor-Acceptor Substituted Benzene Derivatives. **Jornal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 3335-3345, 2006.

CRIVELARO, F.; OLIVEIRA, M. R. S.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C.; CASAGRANDE, G. A.; RAMINELLI, C.; CAIRES, A. R. L. Fluorescence analysis of iodinated acetophenone derivatives. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 139, p. 63-67, 2015.

DAS, B.; REDDY, V. S.; TEHSEEN, F.; KRISHNAIAH, M. Catalyst-Free Highly Regio- and Stereoselective Ring Opening of Epoxides and Aziridines with Sodium Azide Using Poly(ethylene glycol) as an Efficient Reaction Medium. **Synthesis**, v. 5, p. 666-668, 2007.

DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. **Jornal of the American Chemical Society**, v. 107, p. 3902-3909, 1985.

DIECKELMANN, G.; HEINZ, H. J. The Basics of Industrial Oleochemistry. Publisher P, 1988. p. 123.

FIGUEIRA, A. C. B.; OLIVEIRA, K. T.; SERRA, O. A. New porphyrins tailored as biodiesel fluorescent markers. **Dyes and Pigments**, v. 91, p. 383-388, 2011.

FRISWELL, M. R.; RICHARD, B. O. **Silent Markers for Petroleum**: Method of Tagging and Method of detection. 5 156 653, 1992.

HAMON, F. et al. Azobenzenes - synthesis and carbohydrate applications. **Tetrahedron**, v. 65, p. 10105-10123, 2009.

HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and Spectroscopy, An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy**. New York: Dover Publications, Inc., 1989.

HIMO, F. et al. Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. **Jornal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 210-216, 2005.

JUNG, J. H. et al. alfa-CD/Crown-Appended Diazophenol for Selective Sensing of Amines. **Organic Letters**, v. 8, p. 3009-30012, 2006.

KIMURA, K.; TSUBOMURA, H.; NAGAKURA, S. The Vacuum Ultraviolet Absorption Spectra of Aniline and Some of its N-Derivatives. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 37, p. 1336-1346, 1964.

KOLB, H. C.; FINN, M. G.; SHARPLESS, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, p. 2004-2021, 2001.

- KUMAR, P. P.; PARAMASHIVAPPA, R.; VITHAYATHIL, P. J.; RAO, P. V. S.; RAO, D. A. S. Process for Isolation of Cardanol from Technical Cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid. **Journal of agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 4705-4708, 2002.
- LISINGER, T.; KOOMEN, G.; EMTEBORG, H.; KRAMER, G. R. G; LAMBERTY, A. Validation of the European Union's Reference Method for the Determination of Solvent Yellow 124 in Gas Oil and Kerosene. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 1851-1854, 2004.
- LUBI, M. C.; THACHIL, E. T. Cashew nut shell liquid (CNSL) – a versatile monomer for polymer synthesis. **Monomers and polymers**, v. 3, p. 123-153, 2000.
- MATOS, J. E. X.; ARAÚJO DA SILVA, F. J.; VIEIRA, P. B. **Revista Tecnologia**, v. 29, p. 101-109, 2008.
- MITCHEL, J. D.; MORI, S. A. The cashew and its relatives (Anacardium: Anacardeaceae). **The New York Botanical Garden**, v. 42, p. 1-76, 1987.
- NAKANISHI, K.; SOLOMON, P. H. **Infrared Absorption Spectroscopy**. 2. ed. 1977.
- PARAMASHIVAPPA, R.; KUMARP, P. P.; VITHAYATHIL, P. Novel Method for Isolation of Major Phenolic Constituents from Cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid. **Jornal of Agricultural Food Chemistry**, v. 49, p. 2548-2551, 2001.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 5. ed. Cengage Learning, 2016.
- PUANGMALEE, S.; PETSOM, A.; THAMYONGKIT, P. A porphyrin derivative from cardanol as a diesel fluorescent marker. **Dyes and Pigments**, v. 82, p. 26-30, 2009.
- RISFAHERI, T.T.I.; NUR, M. A.; SAILAH, I. Isolation of cardanol from cashew nut shell liquid using **Indonesian Journal of Agriculture**, v. 2, p. 11-20, 2009.
- RIVALDI, J. D.; SARROUH, B. F.; FIORILO, R.; SILVA, S. S. Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, p. 44-51, 2007.
- ROSTOVTSEV, V.; GREEN, L. G.; FOKIN, V. V.; SHARPLESS, K. B. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of

Azides and Terminal Alkynes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, p. 2596-2599, 2002.

SAMPATHKUMARAN, P. H. G. A. P. S. Cashew nut shell liquid: extraction, chemistry and applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 14, p. 115-157, 1984.

SCHRÖDER, F.; KRAHL, J. Analysis of diesel fuels/biodiesel blends and identification of biodiesel using time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). **Applied Agriculture and Forestry Research**, v. 65, p. 1, 2015.

SERGEEVICH, G. D.; NIKOLAEVICH, L. Z. Hydrochlorination of Glycerol--The Role of the Water on the Process. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 5, p. 1179-1182, 2011.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6. ed. Thomson Brooks/Cole, 2007.

SLETZINGER, M.; DAWSON, C. R. CASHEW NUT SHELL LIQUID. IV. ON THE HETEROGENEOUS NATURE OF THE MONOPHENOLIC FRACTION OF CASHEW NUT SHELL LIQUID. THE STRUCTURE OF THE MONO-OLEFINIC COMPONENT. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 14, p. 849, 1949.

TORNØE, C. W.; CHRISTENSEN, C.; MEDAL, M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. **Journal of Organic Chemistry**, v. 67, p. 3057-3064, 2002.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. New York: Wiley-VCH, 2001.

VASCONCELOS, Y. Resíduos bem-vindos. **Pesquisa Fapesp**, n. 196, p. 58-63, 2012.

WORRELL, B. T.; MALIK, J. A.; FOKIN, V. V. Direct Evidence of a Dinuclear Copper Intermediate in Cu(I)-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloadditions. **Science**, v. 340, p. 457-460, 2013.

YEDAGE, S. L.; BHANAGE, M. Ru(II)/PEG-400 as a Highly Efficient and Recyclable Catalytic Media for Annulation and Olefination Reactions via C-H Bond Activation. **Green Chemistry**, v. 18, p. 5635-5642, 2016.

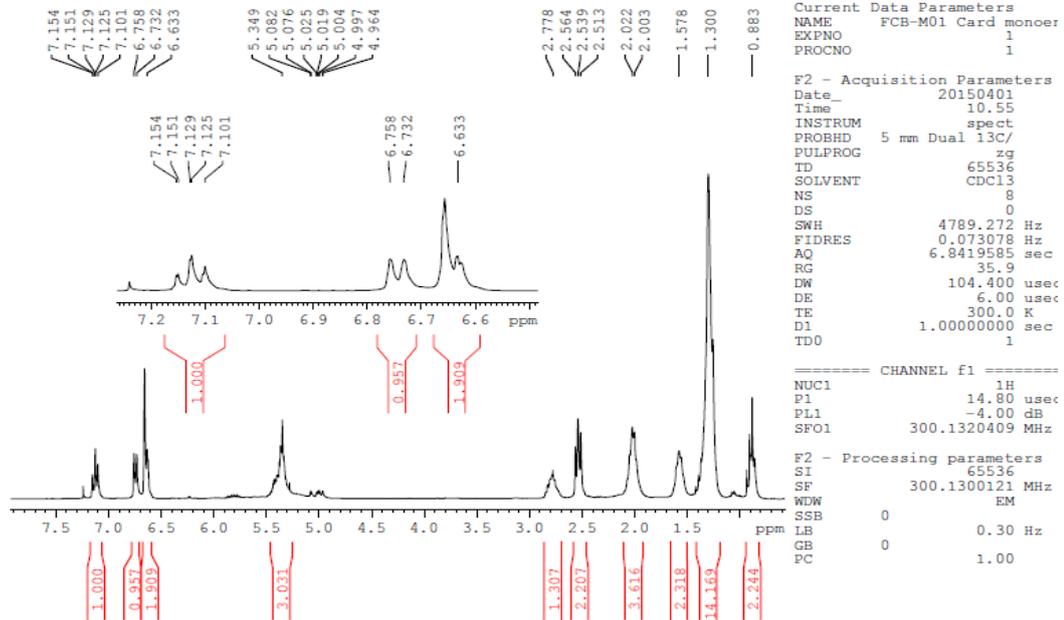
YOSHINO, J.; KANO, N.; KAWASHIMA, T. Fluorescent azobenzenes and aromatic aldimines featuring an N–B interaction. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 15826-15834, 2013.

ZERNER, M. C.; REIDLINGER, C.; FABIAN, W. M. F.; JUNEK, H. Push-Pull dyes containing malononitrile as acceptor: synthesis, spectroscopy and quantum chemical calculations. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 543, p. 129-156, 2001.

Anexos

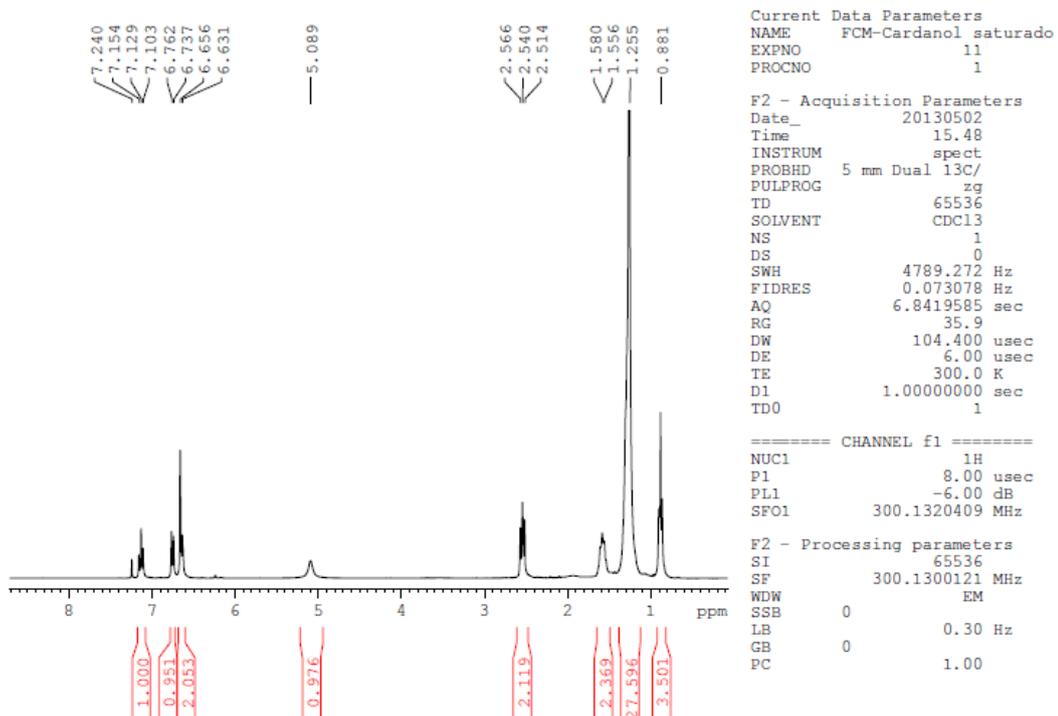
7 Anexos

7.1 Cardanol destilado

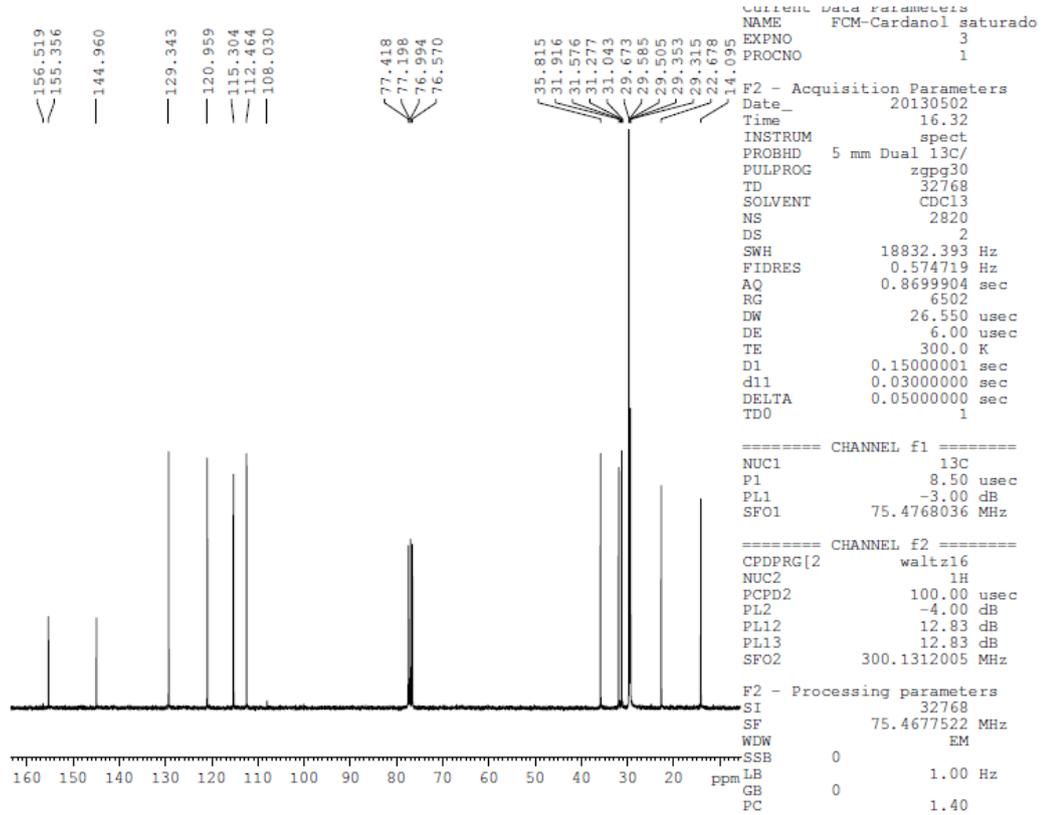


Espectro 14 - Espectro de RMN de ^1H da mistura de cardanóis em CDCl_3 .

7.2 Composto 1 (3-Pentadecil-fenol)

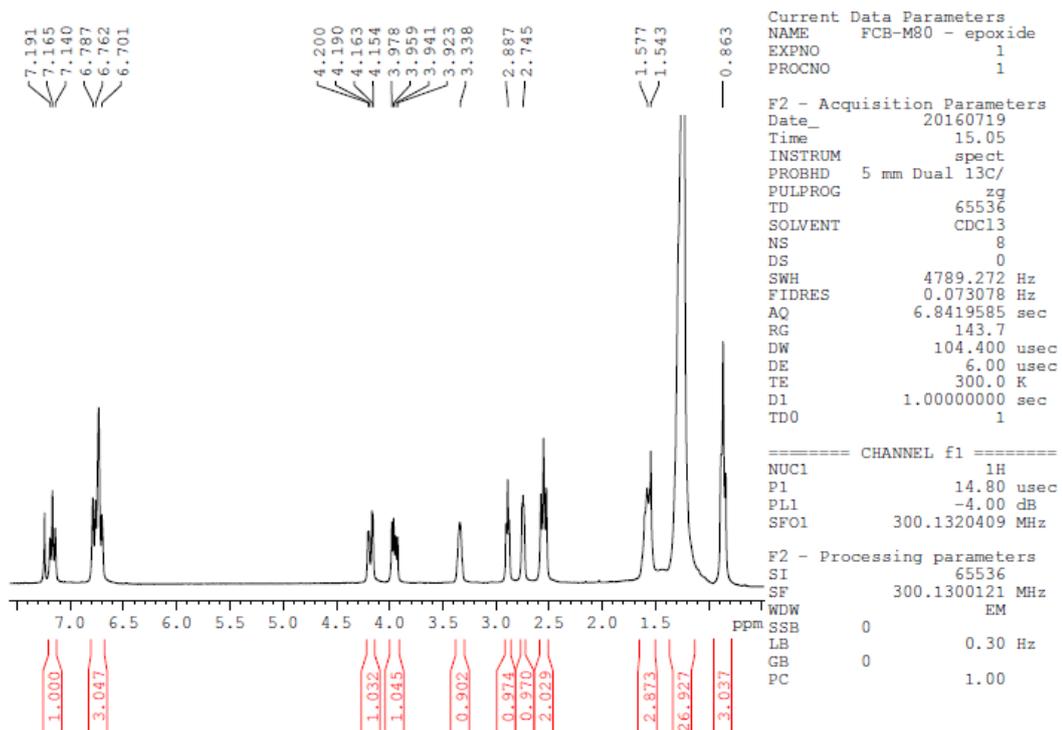


Espectro 15 - Espectro de RMN de ^1H do composto 1 em CDCl_3 .

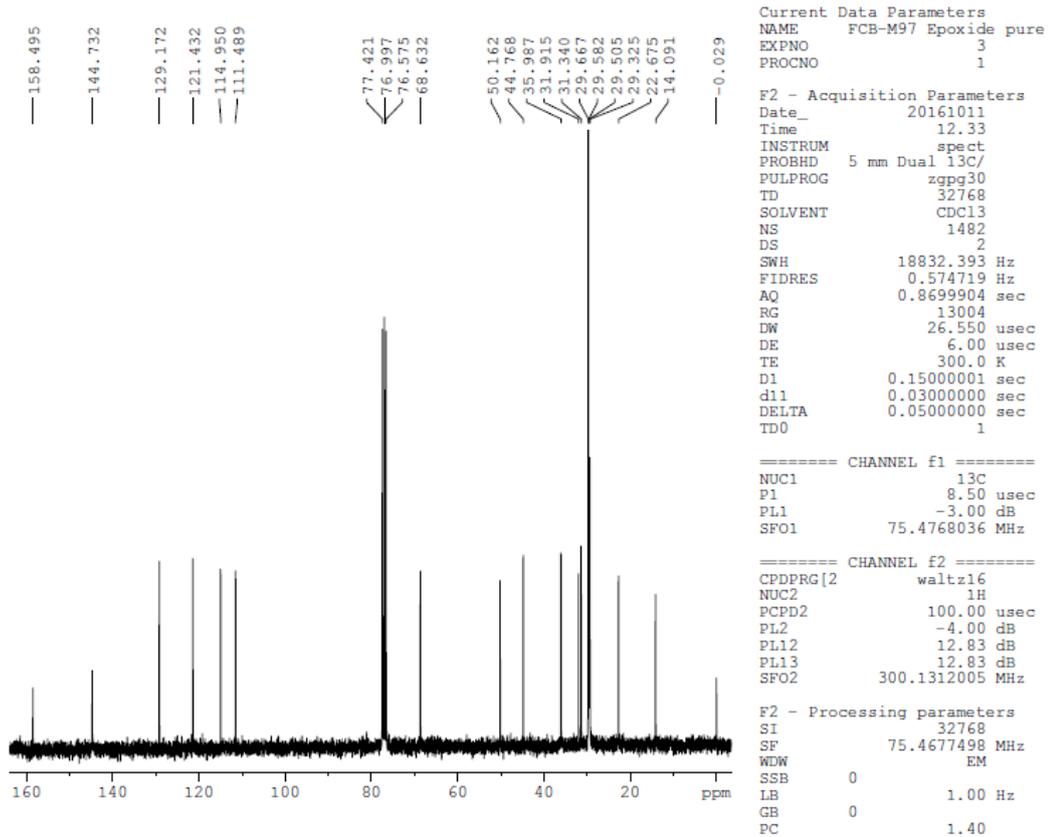
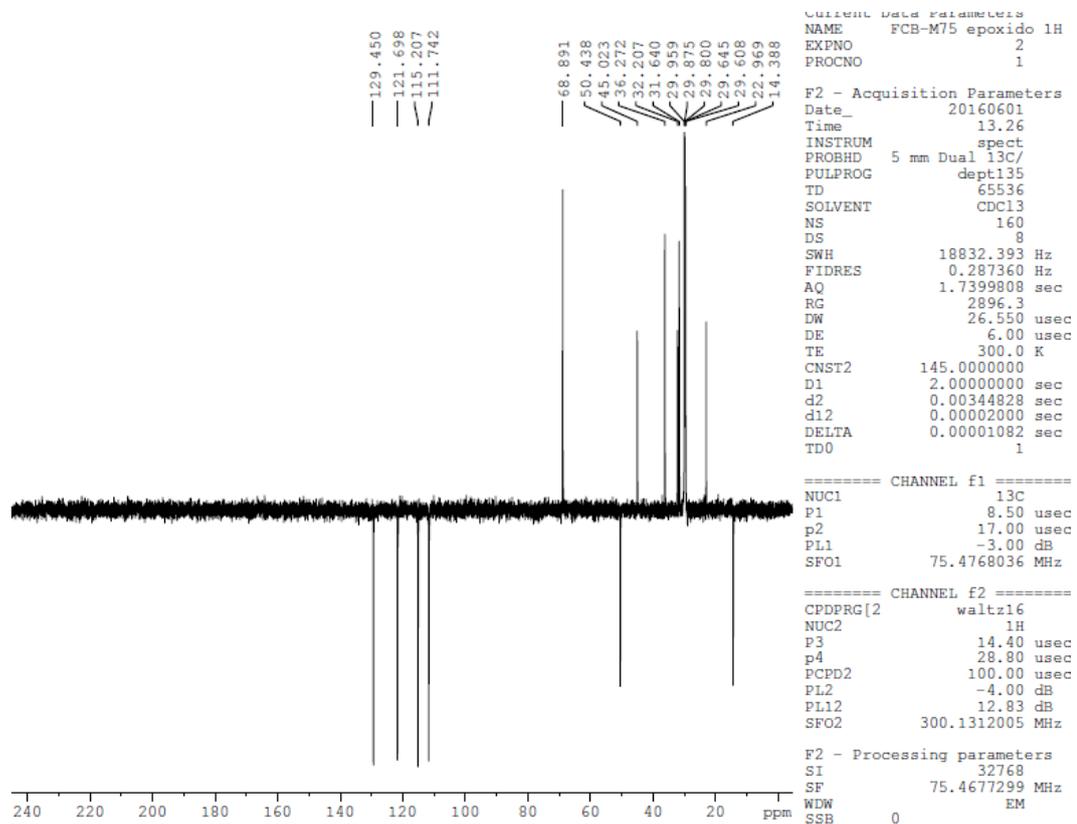


Espectro 16 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 1 em CDCl_3 .

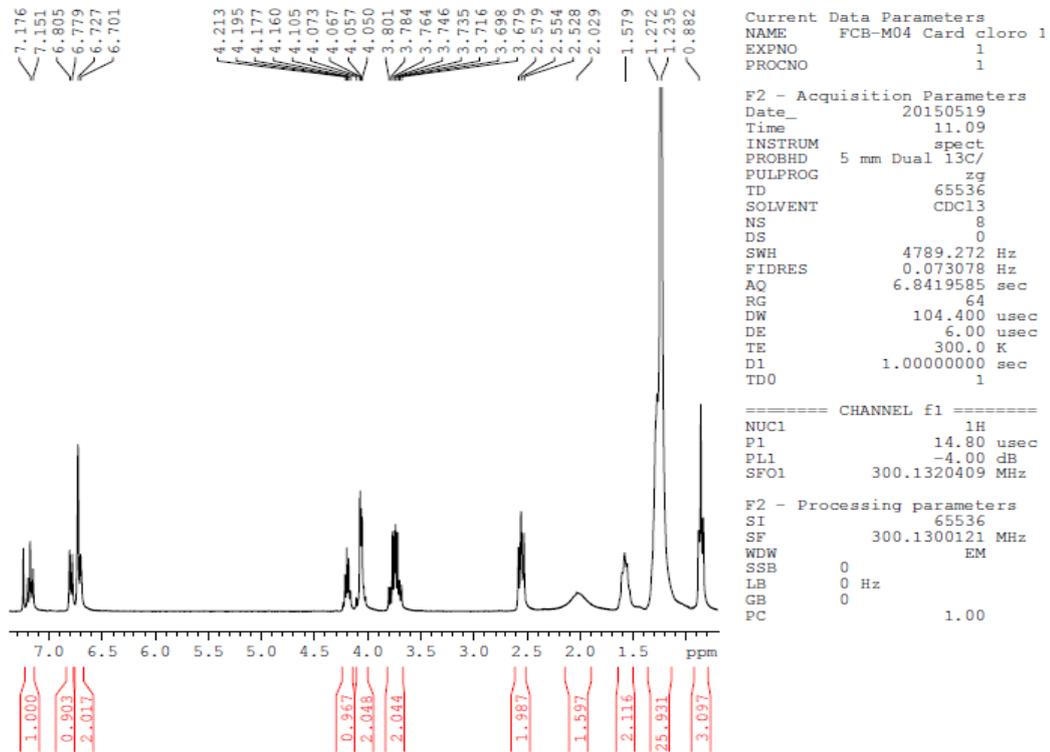
7.3 Composto 4a (2-(3-Pentadecil-fenoximetil)-oxirano)



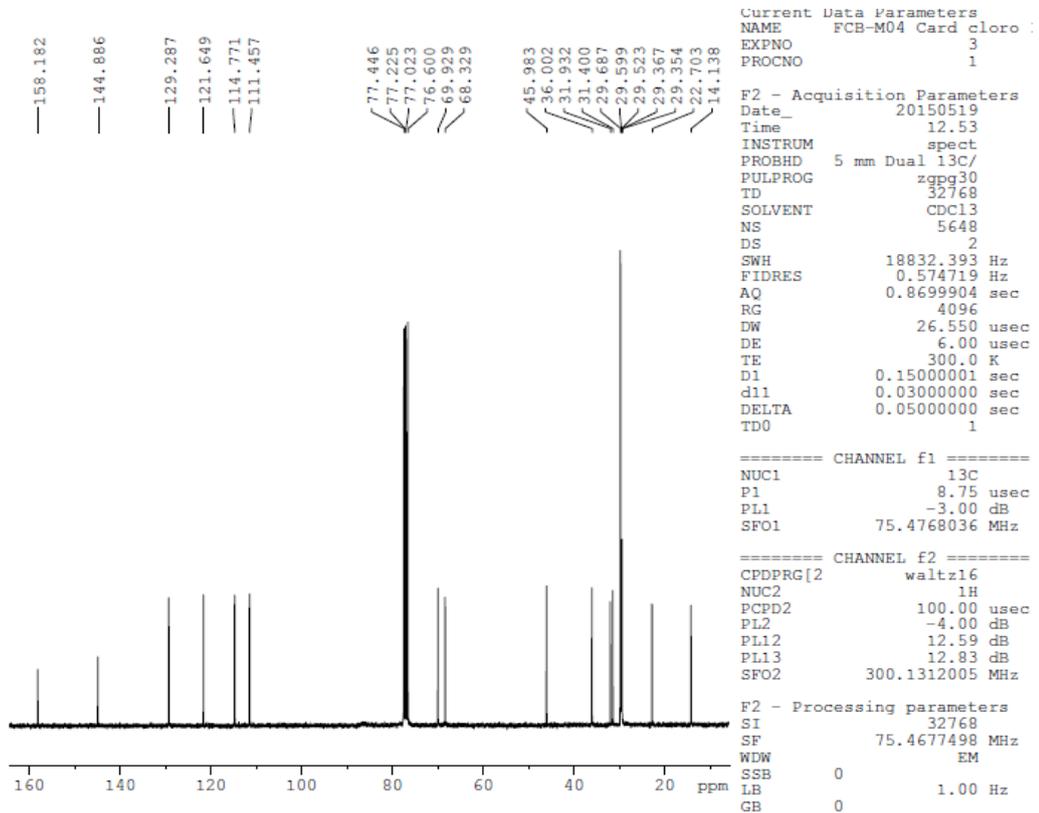
Espectro 17 - Espectro de RMN de ^1H do composto 4a em CDCl_3 .

Espectro 18 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 4a em CDCl_3 .Espectro 19 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 4a em CDCl_3 .

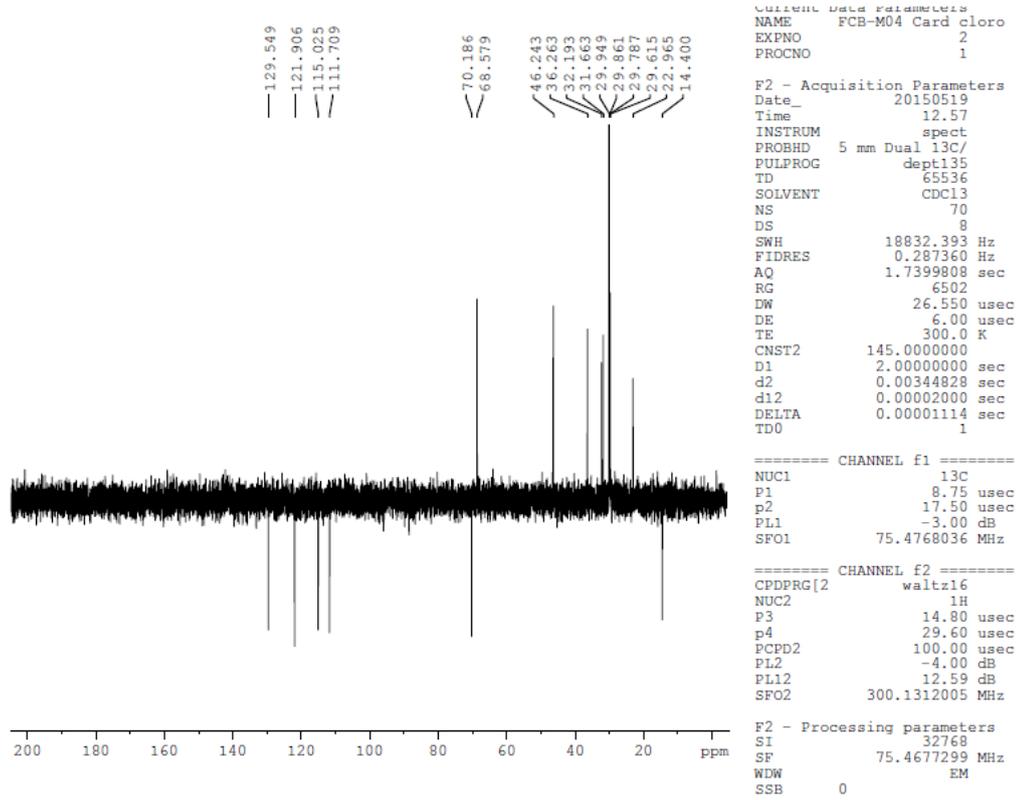
7.4 Composto 4b (1-Cloro-3-(3-pentadecil-phenoxi)-propan-2-ol)



Espectro 20 - Espectro de RMN de ^1H do composto 4b em CDCl_3

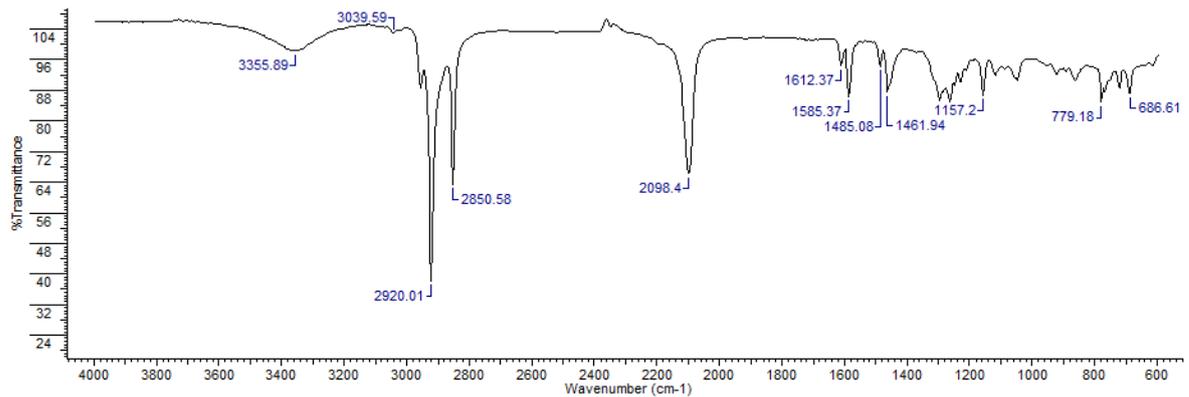


Espectro 21 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 4b em CDCl_3

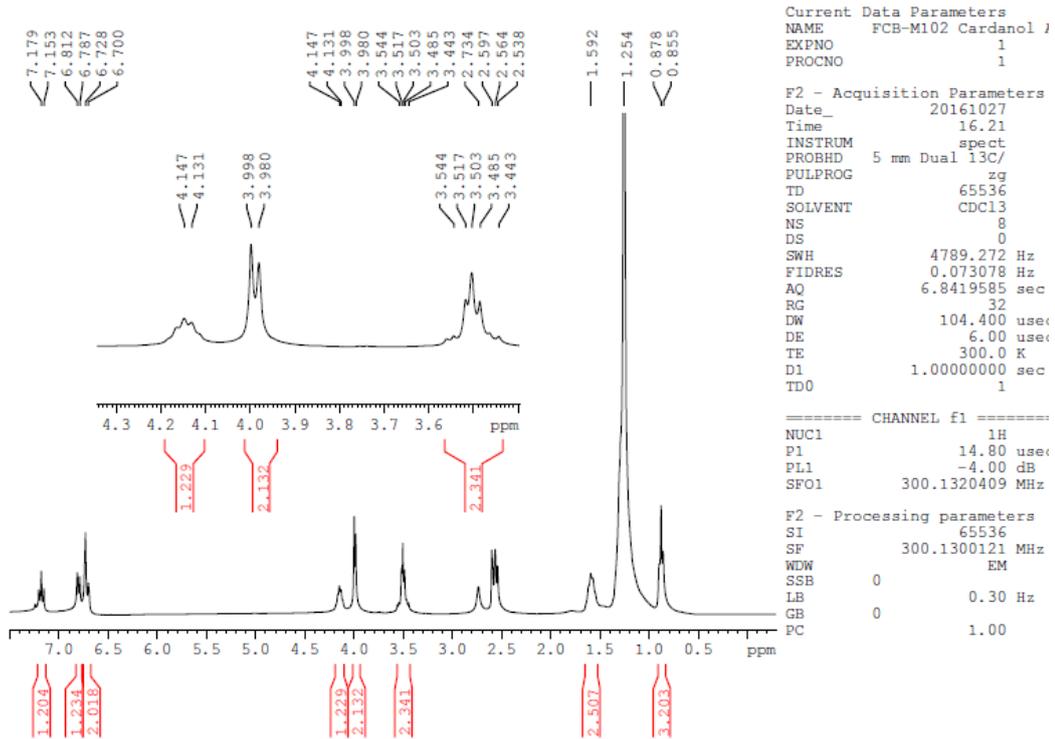
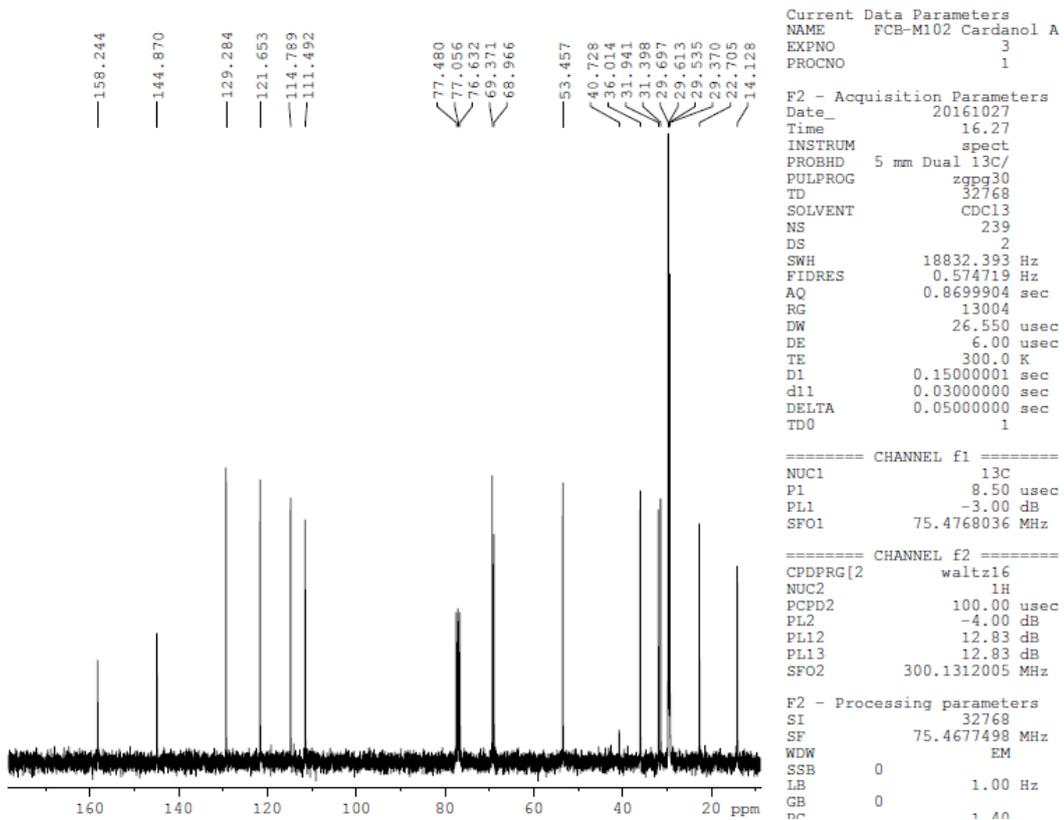


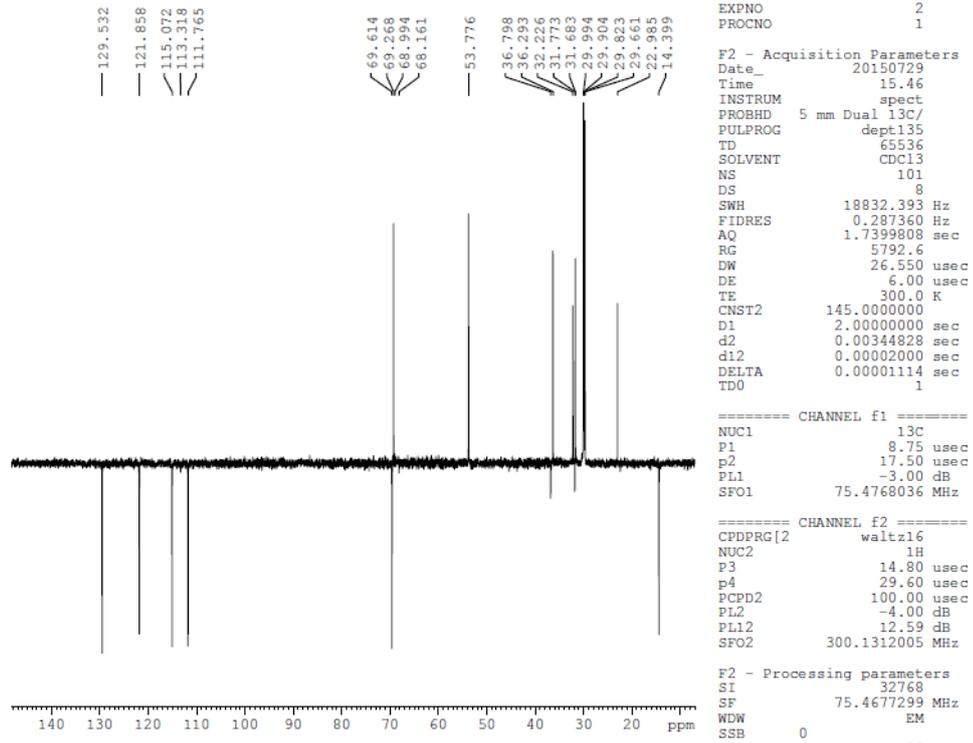
Espectro 22 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 4b em CDCl_3 .

7.5 Composto 5 (1-Azido-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propan-2-ol)



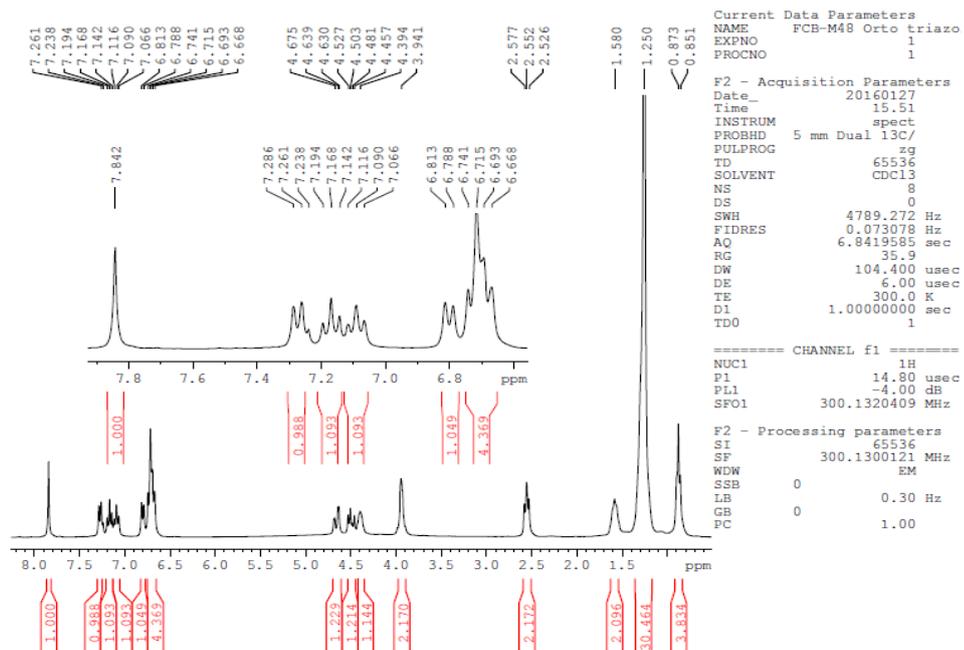
Espectro 23 - Espectro de Infravermelho do composto 5 (líquido puro, placas de KBr).

Espectro 24 - Espectro de RMN de ^1H do composto 5 em CDCl_3 .Espectro 25 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 5 em CDCl_3 .

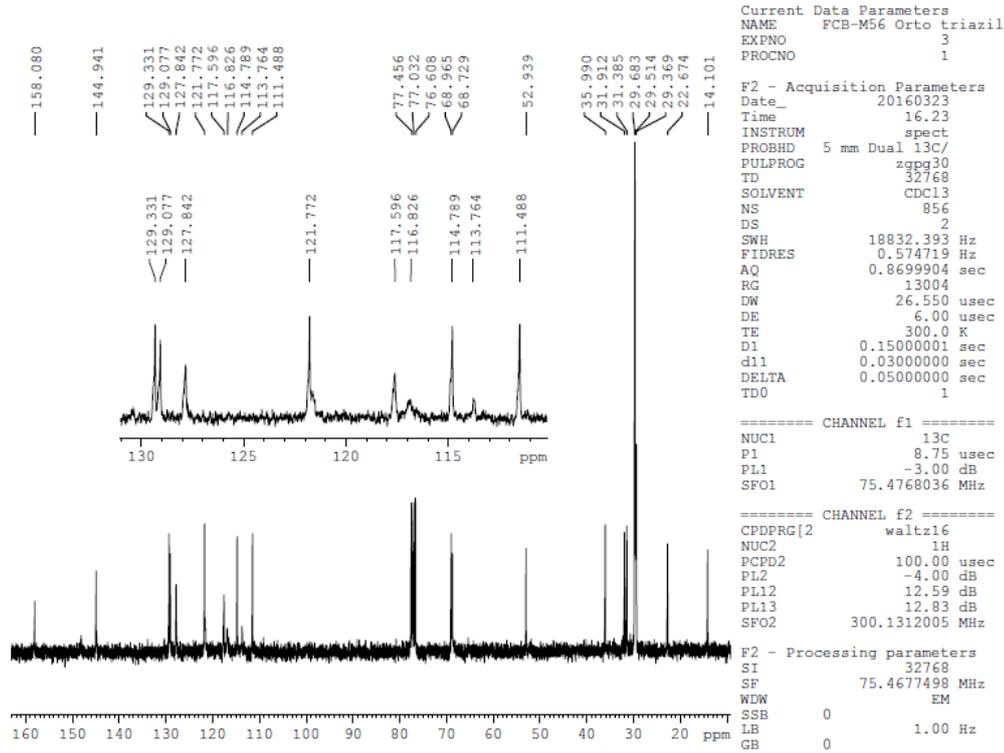
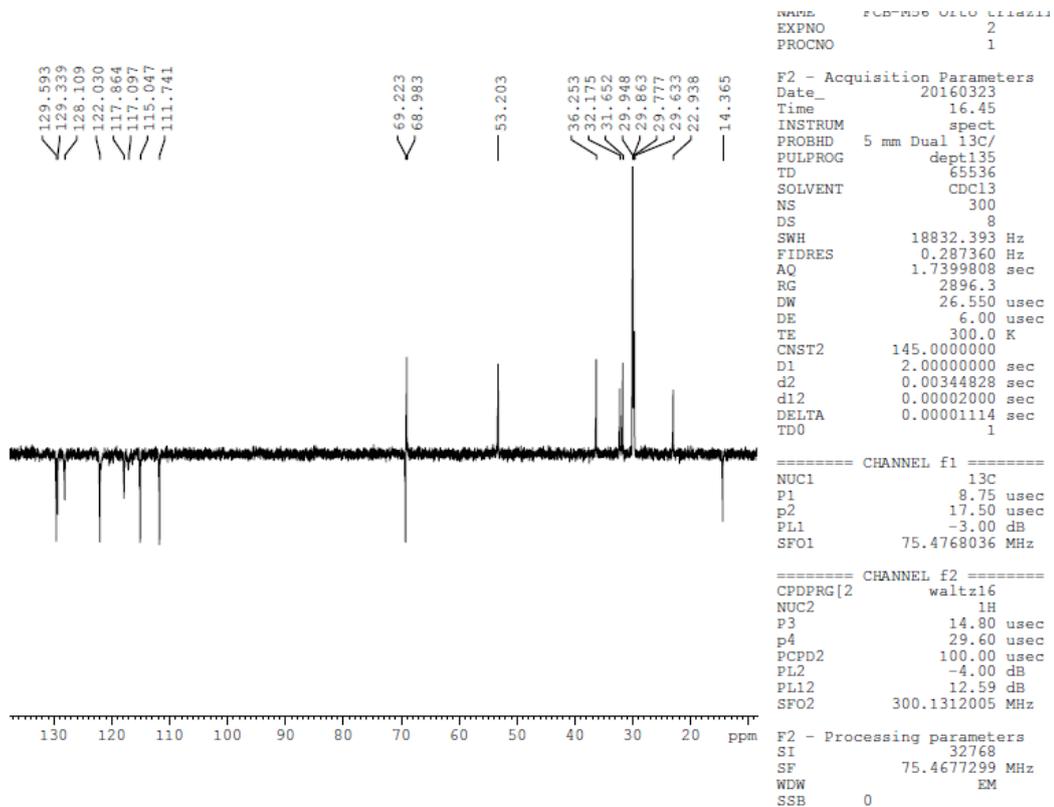


Espectro 26 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 5 em CDCl_3 .

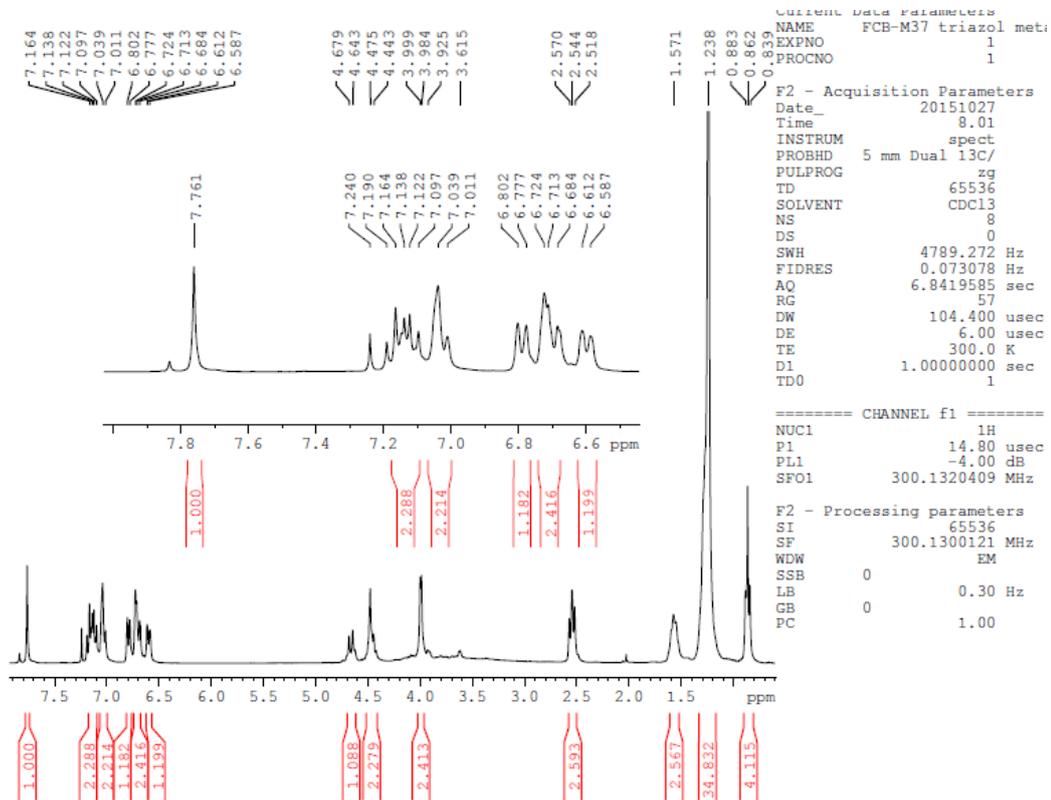
7.6 Composit 7a (1-[4-(2-Amino-phenil)-[1,2,3]triazol-1-il]-3-(3-pentadecil-phenoxi)-propan-2-ol)



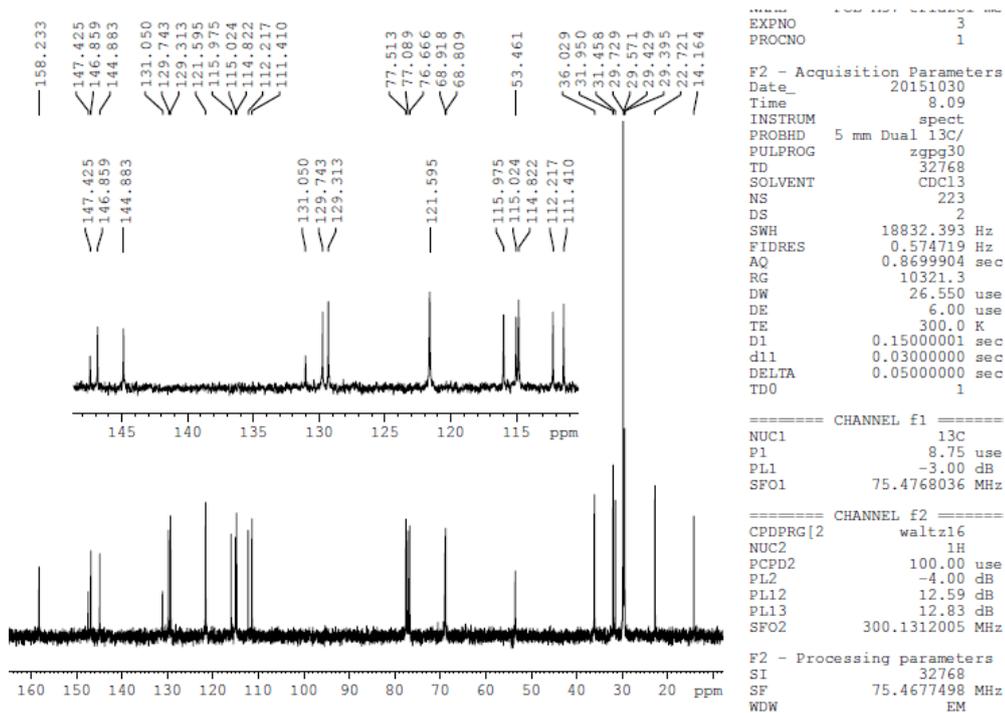
Espectro 27 - Espectro de RMN de ^1H do composto 7a em CDCl_3 .

Espectro 28 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 7a em CDCl_3 .Espectro 29 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 7a em CDCl_3 .

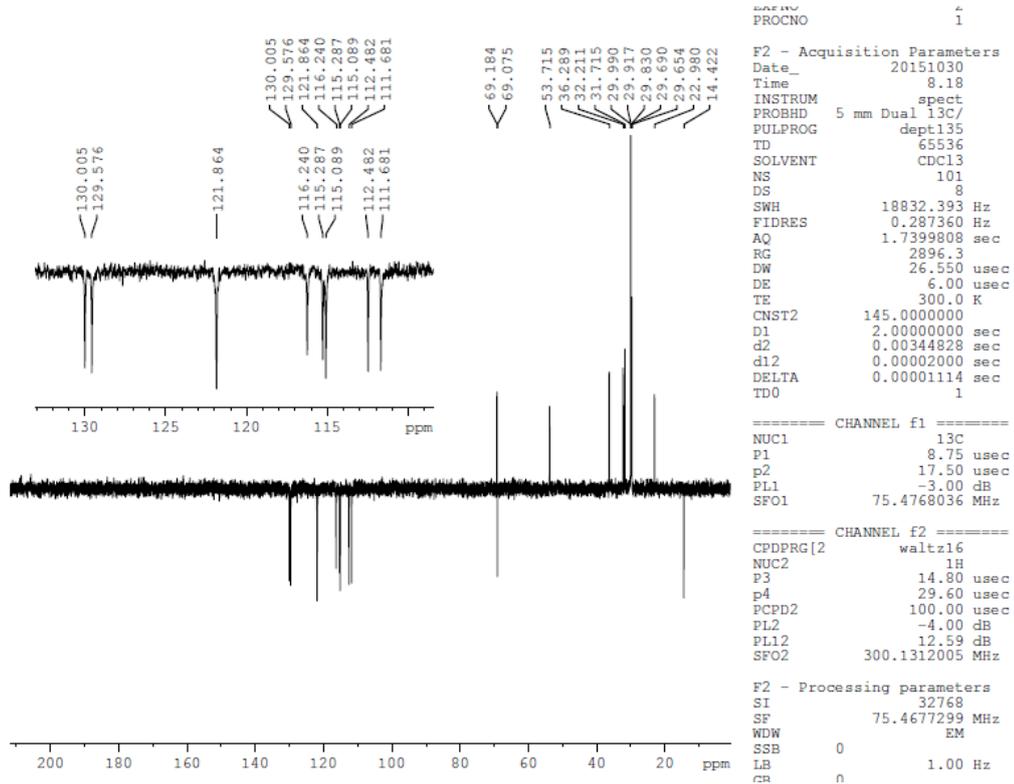
7.7 Composto 7b (1-[4-(3-Amino-fenil)-[1,2,3]triazol-1-il]-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propan-2-ol)



Espectro 3012 - Espectro de RMN de ^1H do composto 7b em CDCl_3 .

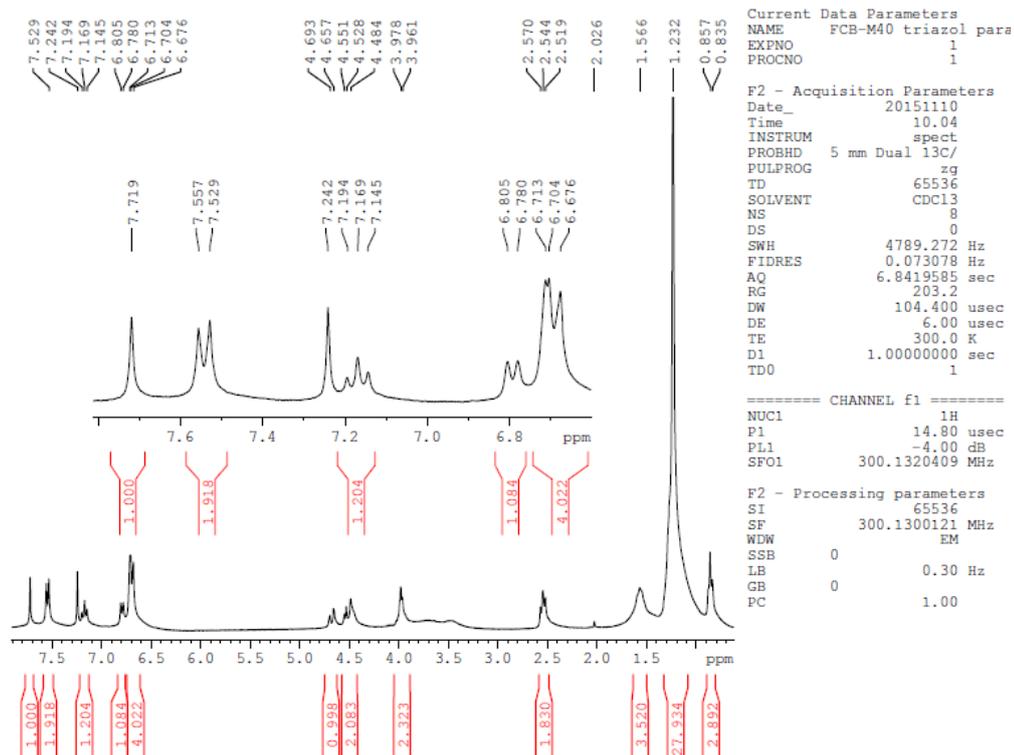


Espectro 31 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 7b em CDCl_3 .

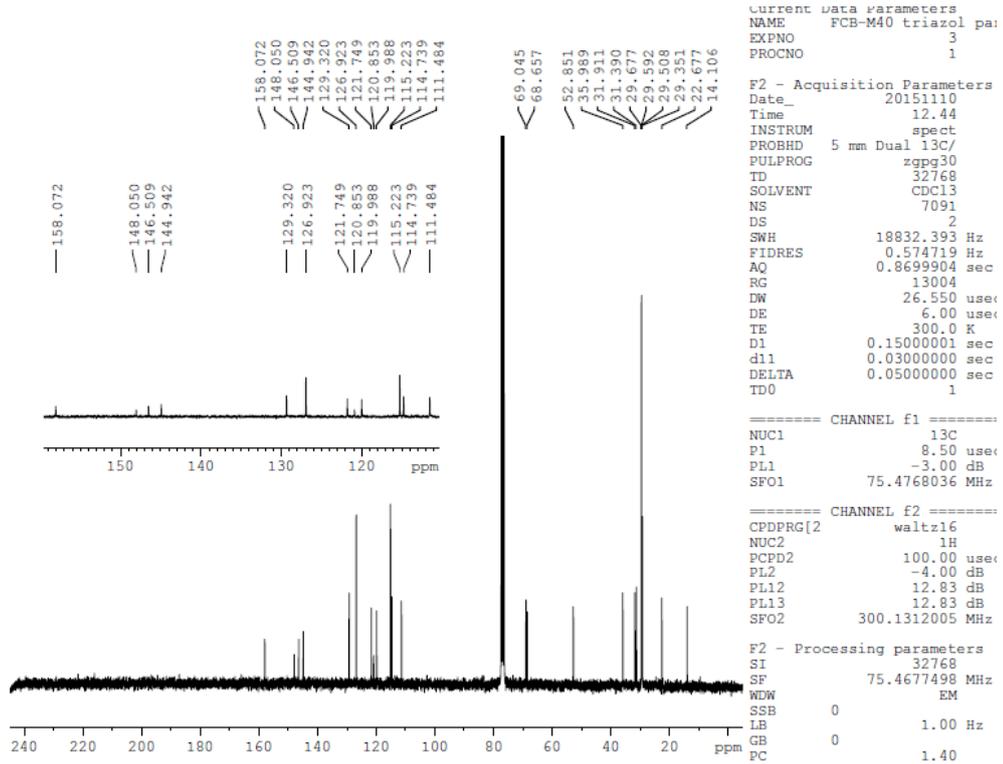
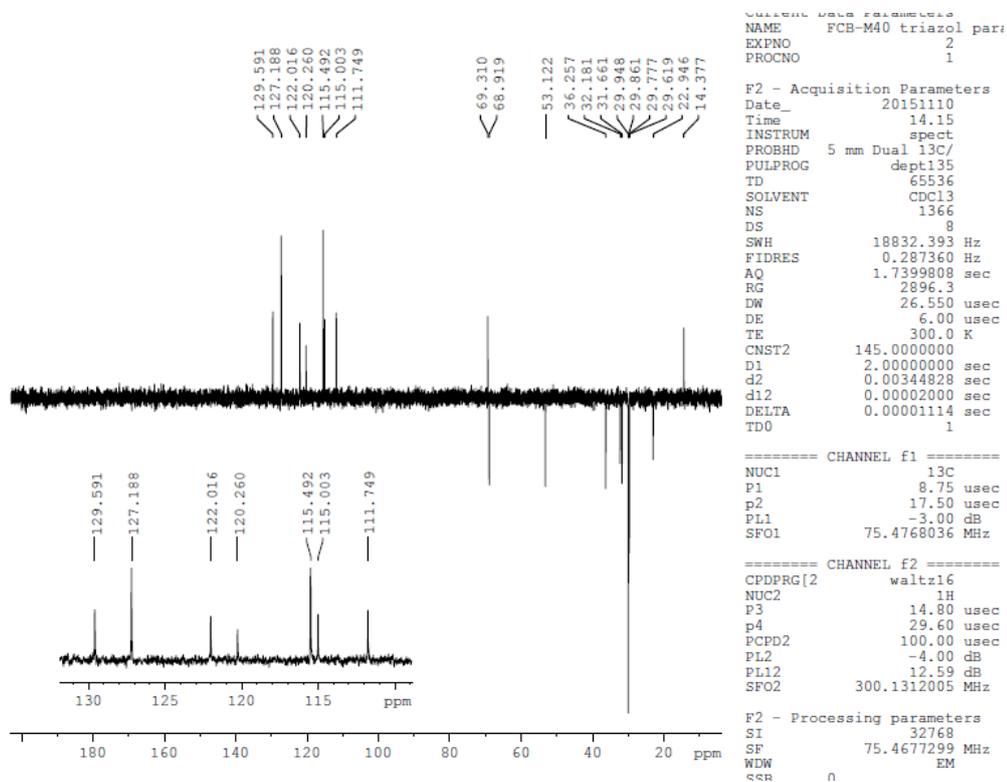


Espectro 32 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 7b em CDCl_3 .

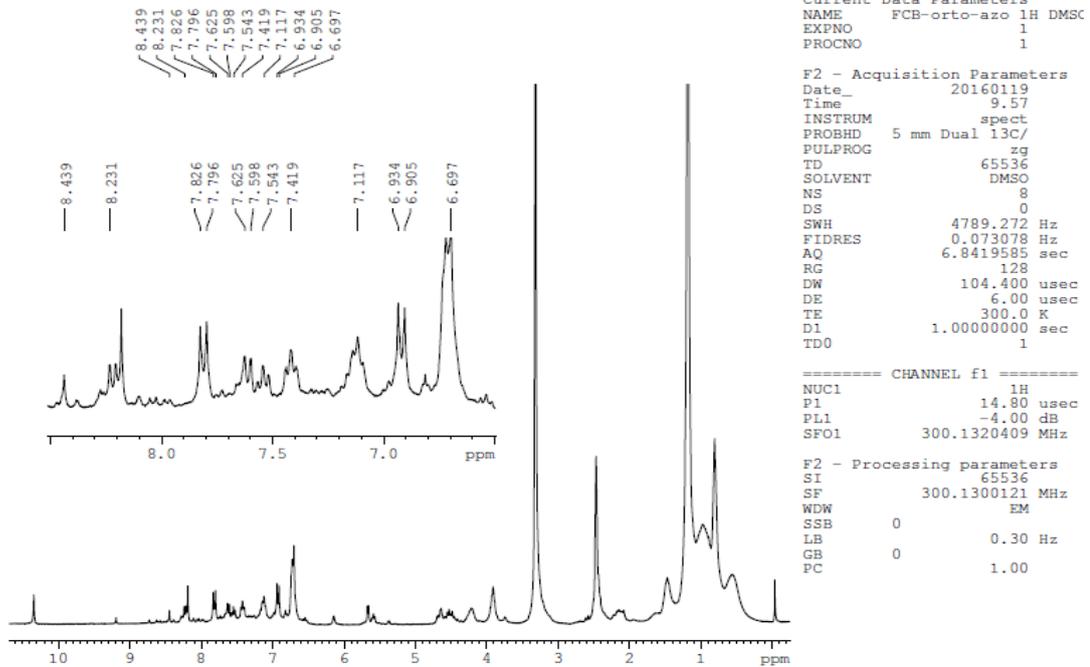
7.8 Composto 7c (1-[4-(4-Amino-fenil)-[1,2,3]triazol-1-il]-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propan-2-ol



Espectro 33 - Espectro de RMN de ^1H do composto 7c em CDCl_3 .

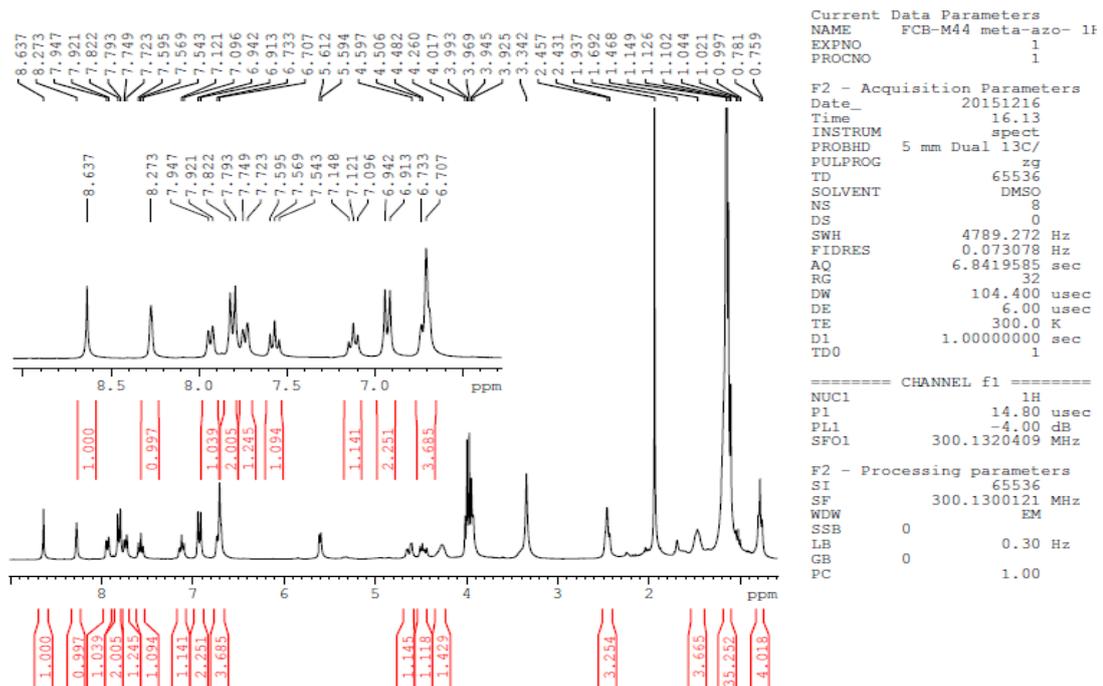
Espectro 34 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 7c em CDCl_3 .Espectro 35 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 7c em CDCl_3 .

7.9 Composto 8a (4-(2-{1-[2-Hidroxi-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propil]-1H-[1,2,3]triazol-4-il}-fenilazo)-fenol)

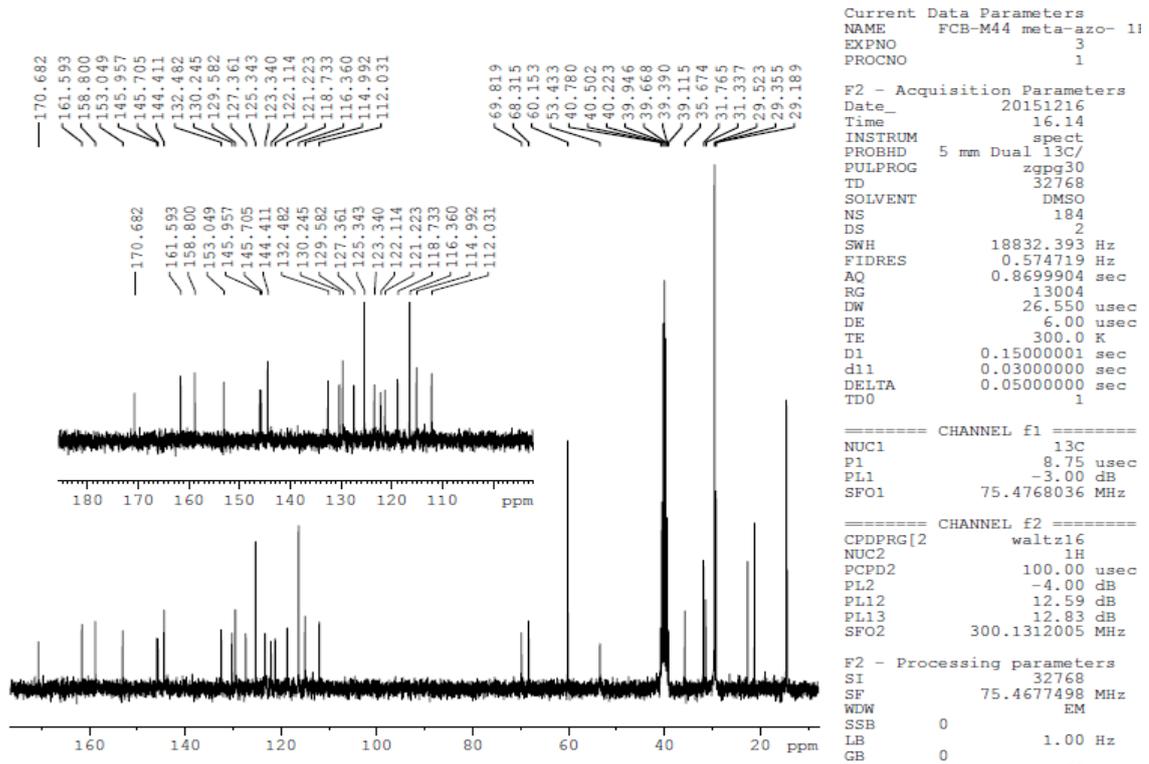
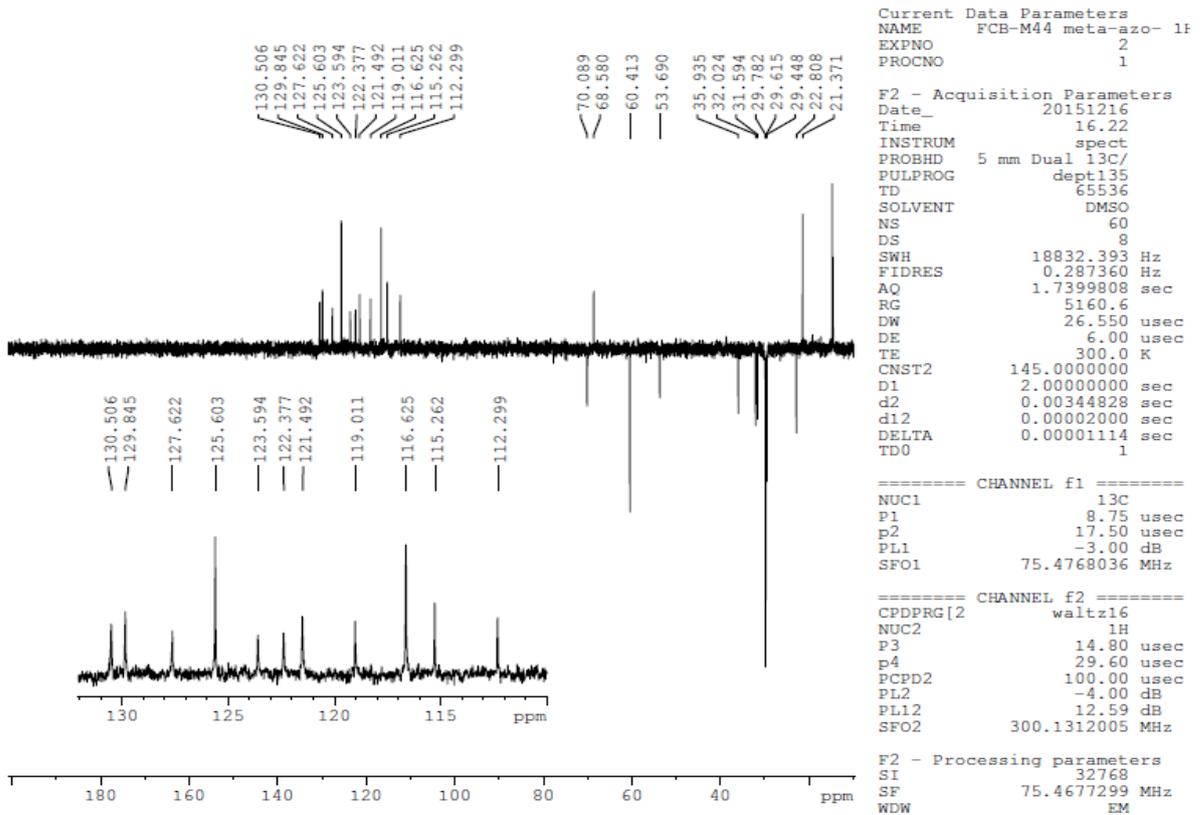


Espectro 36 - Espectro de RMN de ^1H do composto 8a em CDCl_3 .

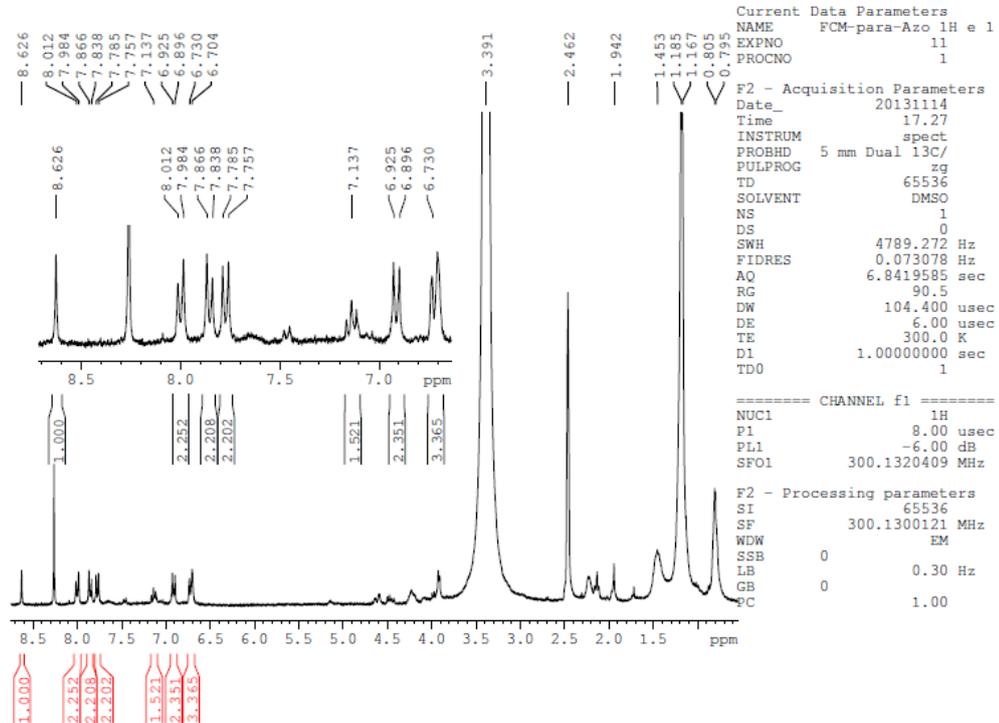
7.10 Composto 8b (4-(3-{1-[2-Hidroxi-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propil]-1H-[1,2,3]triazol-4-il}-fenilazo)-fenol)



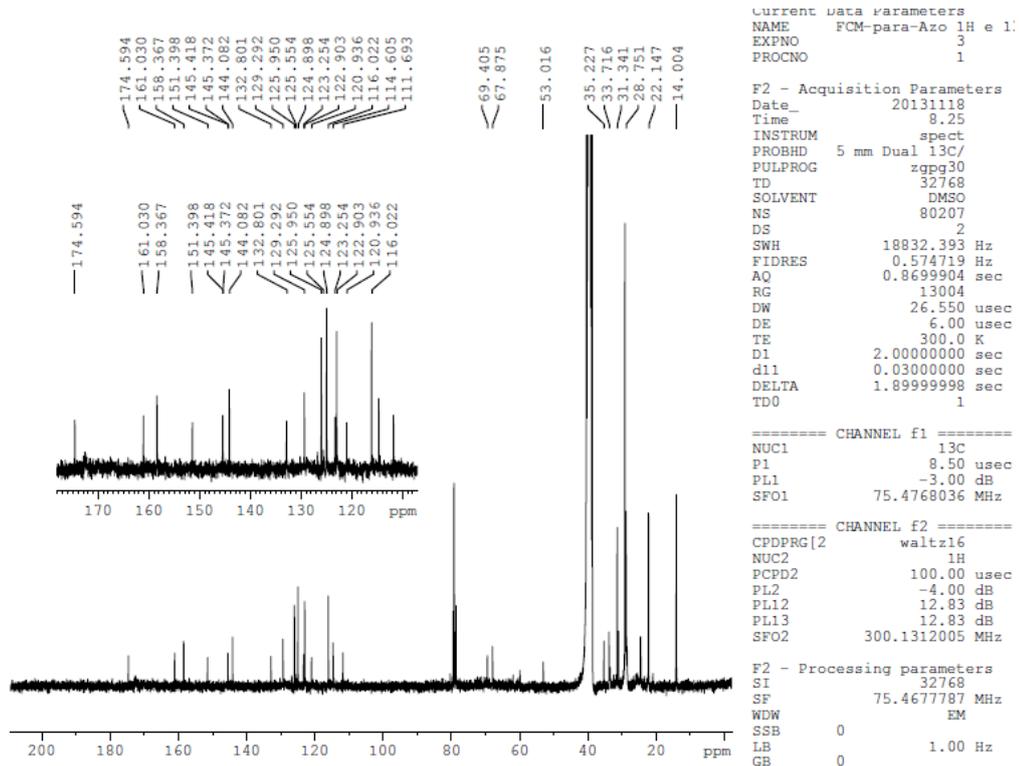
Espectro 37 - Espectro de RMN de ^1H do composto 8b em CDCl_3 .

Espectro 38 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 8b em CDCl_3 .Espectro 39 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 8b em CDCl_3 .

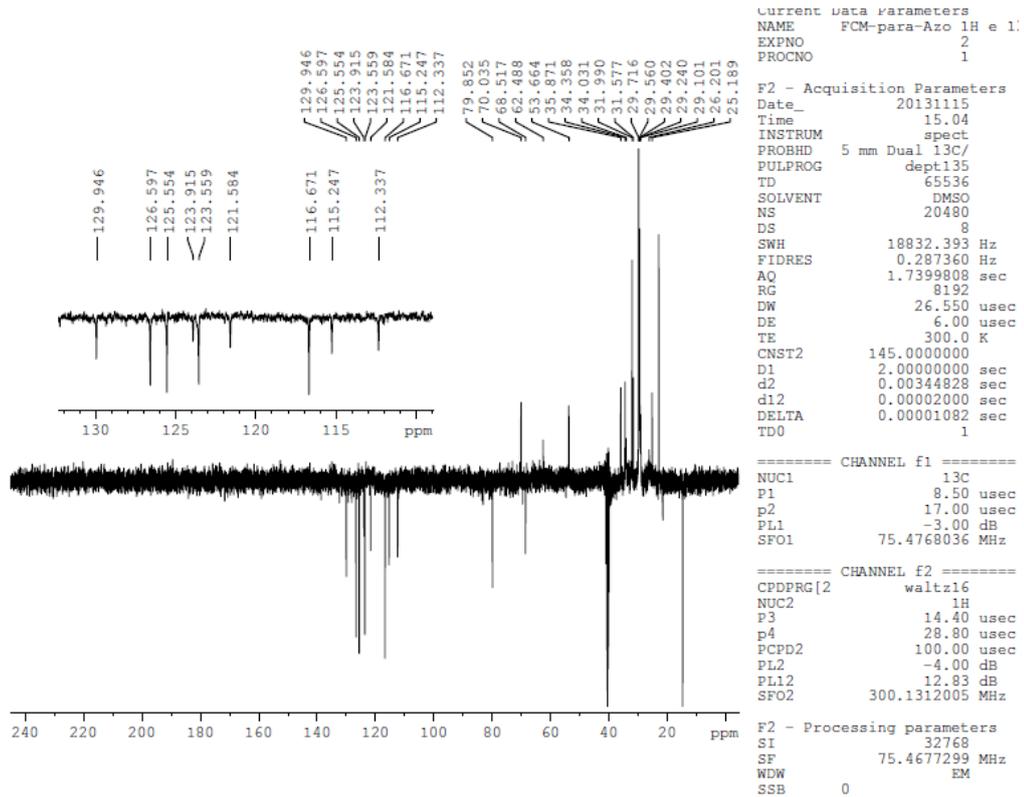
7.11 Compostos 8c (4-(4-{1-[2-Hidroxi-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propil]-1H-[1,2,3]triazol-4-il}-fenilazo)-fenol)



Espectro 40 - Espectro de RMN de ^1H do composto 8c em DMSO-D_6 .

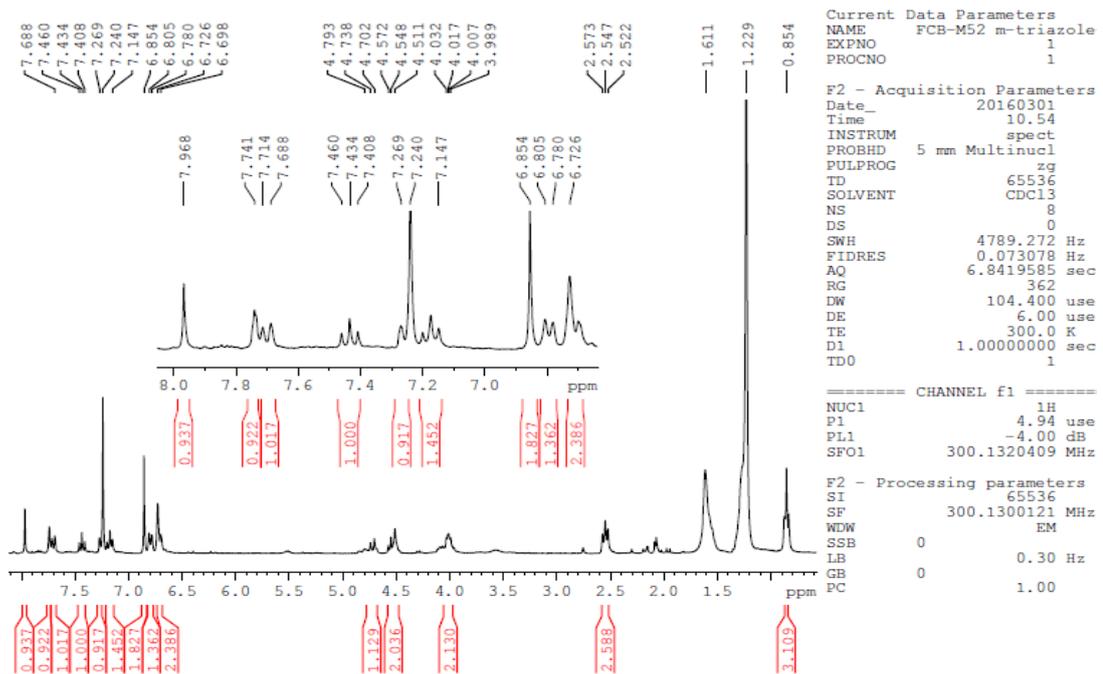


Espectro 41 - Espectro de RMN de ^{13}C do composto 8c em DMSO-D_6 .



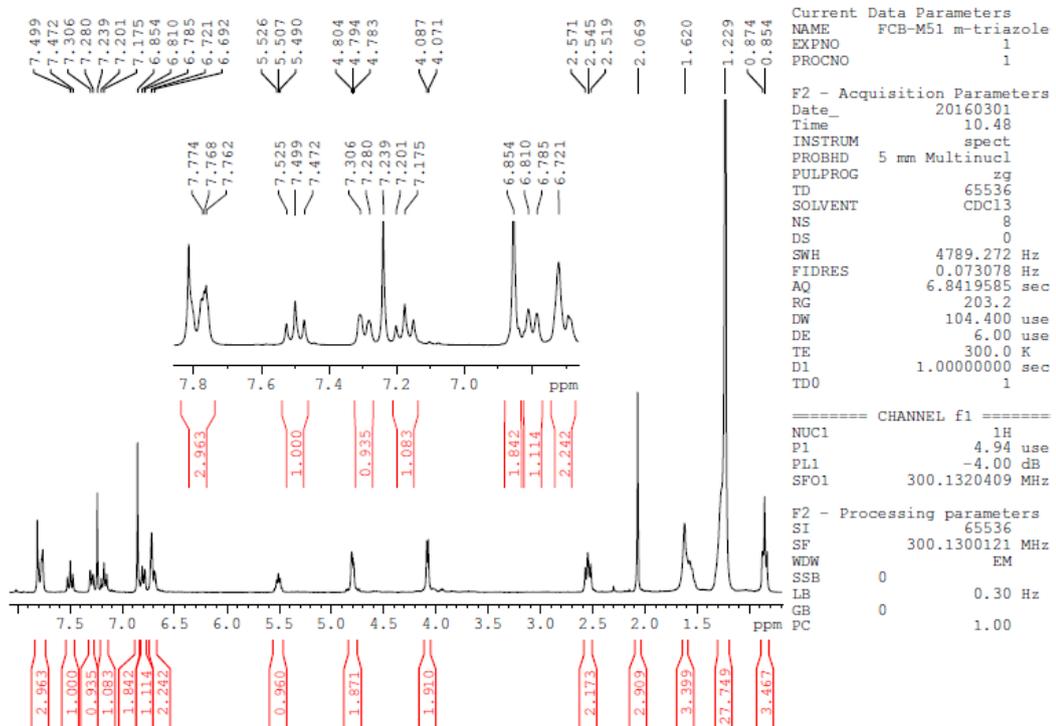
Espectro 42 - Espectro de RMN DEPT 135 do composto 8c em DMSO-D₆.

7.12 Composto 9ba (1-(3-{1-[2-Hidroxi-3-(3-pentadecil-fenoxi)-propil]-1H-[1,2,3]triazol-4-il}-fenil)-pirrol-2,5-diona)



Espectro 43 - Espectro de RMN de ¹H do composto 9ba em CDCl₃.

7.13 Composto 9bb (1-{4-[3-(2,5-dioxo-2,5-dihidro-pirrol-1-il)-fenil]-[1,2,3]triazol-1-ilmetil}-2-(3-pentadecil-fenoxi)-etil ester



Espectro 44 - Espectro de RMN de ^1H do composto 9bb em CDCl_3 .