



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JÉSSICA RIBEIRO DE OLIVEIRA**

**SÍNTESE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E CARACTERIZAÇÃO  
ESTRUTURAL DE NOVAS RESINAS TERMORRÍGIDAS**

**FORTALEZA**

**2018**

JÉSSICA RIBEIRO DE OLIVEIRA

SÍNTESE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E CARACTERIZAÇÃO  
ESTRUTURAL DE NOVAS RESINAS TERMORRÍGIDAS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

O47s Oliveira, Jéssica Ribeiro de.

Síntese assistida por micro-ondas e caracterização estrutural de novas resinas termorrígidas / Jéssica Ribeiro de Oliveira. – 2018.  
67 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.

1. Benzoxazinas. 2. Química verde. 3. Síntese orgânica assistida por micro-ondas. 4. Guaiacol. I. Título.

CDD 540

---

JÉSSICA RIBEIRO DE OLIVEIRA

SÍNTESE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E CARACTERIZAÇÃO  
ESTRUTURAL DE NOVAS RESINAS TERMORRÍGIDAS

Tese ou Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em: 06/02/2018.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Marcos Carlos de Mattos  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, Antonio e Vanda.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família, pelo amor incondicional, pelo exemplo e incentivo desde o início.

Ao meu orientador, Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira, pelo aprendizado, confiança, paciência e amizade.

Aos professores, Marcos Carlos de Mattos e Selma Elaine Mazzetto, pelas contribuições dadas ao trabalho, e a minha formação acadêmica e pessoal.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelo apoio financeiro e bolsas concedidas.

Ao CENAUREMN pelas análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), que enriqueceram este trabalho.

Ao Laboratório ThoMSON de Espectrometria de Massas, IQ-UNICAMP, Campinas/SP, onde foram realizadas as análises de massas.

Aos amigos que fizeram parte dessa caminhada: Francisco Wanderson, Joyce Ellen, Francisco Avelino, Fernando Luiz, Lucas Renan e Lloyd Ryan, pelo apoio, por todo o aprendizado, e principalmente, pela amizade.

A todos os amigos e professores que fazem ou fizeram parte do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT) e do curso de pós-graduação em Química da UFC, pela troca de experiências e companheirismo.

## RESUMO

As benzoxazinas são uma classe relativamente recente de resinas termorrígidas de alto desempenho. Estes compostos benzo-heterocíclicos têm sido amplamente estudados e revistos pela comunidade científica devido às suas aplicações, especialmente nos campos da química de polímeros e ciência dos materiais. Uma limitação na síntese de benzoxazinas é a duração dos processos de reação, onde normalmente levam várias horas para obter-se os produtos desejados. A síntese orgânica assistida por microondas (*microwave-assited organic synthesis*, MAOS) é uma técnica bem estabelecida que tem sido utilizada com sucesso na otimização de uma série de reações químicas. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo explorar a versatilidade da irradiação por microondas para a síntese de novas benzoxazinas. O guaiacol, juntamente com paraformaldeído e diferentes aminas, conjugadas e não conjugadas, foram combinados com sucesso em seis derivados da classe das 4-diidro-2*H*-1,3-benzoxazinas. As reações conduzidas sob MAOS são completadas muito mais rapidamente do que aquelas sob aquecimento convencional, mantendo, ou mesmo melhorando, o rendimento total. As estruturas químicas das novas benzoxazinas foram confirmadas por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , FT-IR e HR-MS, e o comportamento térmico desses materiais foi avaliado por DSC e por TGA, onde observou-se que esses compostos possuem boa estabilidade térmica e ampla janela de processamento, com temperaturas de início de polimerização acima de 230 °C. Estes resultados indicam uma melhoria significativa em relação às metodologias tradicionais para a produção dessa classe de resinas. Portanto, com bases nos resultados obtidos, o MAOS pode ser considerado uma estratégia verde e eficiente para a síntese de benzoxazines ecologicamente corretas.

**Palavras-chave:** Benzoxazinas. Síntese orgânica assistida por micro-ondas. Guaiacol. Química verde.

## ABSTRACT

Benzoxazines are a relative recent class of high performance thermosetting resins. These benzo-heterocyclic compounds have been extensively studied and reviewed to scientific community due to their applications, especially in the fields of polymer chemistry and materials science. A limitation in the synthesis of benzoxazines is the duration of the reaction processes, where it normally takes several hours to obtain the desired products. The microwave-assisted organic synthesis (MAOS) is a well-established technique that has been used in the enhancement of chemical reactions. In this sense, this work aims to explore the versatility of microwave irradiation for a synthesis of new bio-based benzoxazines. The guaiacol, along with paraformaldehyde and different conjugated and non-conjugated amines are successfully fused into guaiacol-derived 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazines. The reactions conducted under microwave irradiation are completed much faster than those under traditional heating, preserving or even improving, total yields. The chemical structures of novel benzoxazines are confirmed by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, FT-IR, and HR-MS. The thermal behavior of the resins are evaluated by DSC and TGA, where it was observed that these compounds have good thermal stability and wide processing-window, with onset temperature of polymerization above 230 °C. These results indicate dramatic improvement over the traditional methodologies for the production of this class of resins. Therefore, MAOS can be considered a green and efficient strategy for the synthesis of eco-friendly benzoxazines.

**Keywords:** Benzoxazines. Microwave-assisted organic synthesis. Guaiacol. Green chemistry.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Esquema geral da síntese das novas benzoxazinas a partir do guaiacol. .....	16
<b>Figura 2</b> – Estrutura química das 1,3-benzoxazinas.....	17
<b>Figura 3</b> – Mecanismo de síntese das benzoxazinas e polibenzoxazinas.....	18
<b>Figura 4</b> – Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e seringila (S).....	21
<b>Figura 5</b> – Estrutura do Guaiacol.....	21
<b>Figura 6</b> – Resumo dos tempos de reação e rendimento, comparando micro-ondas e aquecimento convencional.....	32
<b>Figura 7</b> – Mecanismo proposto de formação das benzoxazinas.....	33
<b>Figura 8</b> – Mecanismo proposto para a formação de produto lateral amino(bisfenol) observado durante experiências preliminares.....	36
<b>Figura 9</b> – Equação de Arrhenius.....	37
<b>Figura 10</b> – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de GU-a.....	40
<b>Figura 11</b> – Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de GU-a.....	40
<b>Figura 12</b> – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de GU-pt.....	41
<b>Figura 13</b> – Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de GU-pt.....	42
<b>Figura 14</b> – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de GU-ot.....	43
<b>Figura 15</b> – Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de GU-ot.....	44
<b>Figura 16</b> – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de GU-cy.....	44
<b>Figura 17</b> – Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de GU-cy.....	45
<b>Figura 18</b> – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de GU-fu.....	46
<b>Figura 19</b> – Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de GU-fu.....	47
<b>Figura 20</b> – Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de GU-thf.....	47
<b>Figura 21</b> – Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de GU-thf.....	48
<b>Figura 22</b> – Espectro FT-IR das novas benzoxazinas.....	51
<b>Figura 23</b> – Espectros de massas das benzoxazinas derivadas do guaiacol.....	52
<b>Figura 24</b> – Termogramas do DSC de benzoxazinas à base de guaiacol.....	55
<b>Figura 25</b> – Termogramas de TGA das polibenzoxazinas.....	57
<b>Figura 26</b> – Espectro FTIR de polibenzoxazinas.....	58
<b>Figura 27</b> – Estrutura do subproduto do tipo amino(bisfenol).....	65
<b>Figura 28</b> – Espectro de FTIR da estrutura do subproduto do tipo amino(bisfenol). 65	
<b>Figura 29</b> – Espectro de massas da estrutura do subproduto do tipo amino(bisfenol). .....	66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Deslocamentos químicos de núcleos de átomos de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ no anel de oxazina observado por RMN. ....	49
<b>Tabela 2</b> – Massas molares das novas benzoxazinas derivadas do guaiacol. ....	53
<b>Tabela 3</b> – Propriedades térmicas de benzoxazinas à base de guaiacol obtidas a partir de análises DSC.....	55
<b>Tabela 4</b> – Propriedades térmicas das polibenzoxazinas. ....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>CENAUREMN</b>	Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear
<b>DSC</b>	Calorimetria Exploratória de Varredura
<b>DQOI</b>	Departamento de Química Orgânica e Inorgânica
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>HPLC</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência
<b>HR-MS</b>	Espectrometria de massas de alta resolução
<b>MAOS</b>	Microwave-assited organic synthesis
<b>RMN-<sup>13</sup>C</b>	Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C
<b>RMN-<sup>1</sup>H</b>	Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H
<b>ROP</b>	Polimerização por abertura do anel
<b>TGA</b>	Análise Termogravimétrica
<b>TLC</b>	Cromatografia de camada fina

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	17
2.1	Benzoxazinas e Polibenzoxazinas.....	17
2.2	Química Verde.....	18
2.3	Lignina.....	20
2.4	Micro-ondas.....	21
3	OBJETIVOS.....	23
3.1	Geral.....	23
3.2	Específicos.....	23
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	24
4.1	Materiais.....	24
4.2	Métodos de Análise.....	24
4.2.1	<i>Síntese orgânica assistida por micro-ondas</i> .....	24
4.2.2	<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (RMN-<sup>1</sup>H e RMN-<sup>13</sup>C)</i> .....	24
4.2.3	<i>Espectroscopia no Infravermelho Transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	25
4.2.4	<i>Espectrometria de Massas de Alta Resolução (HR-MS)</i> .....	25
4.2.5	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i> .....	25
4.2.6	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	26
4.3	Síntese geral por aquecimento convencional das benzoxazinas a partir do guaiacol.....	26
4.4	Síntese geral por irradiação micro-ondas das benzoxazinas a partir do guaiacol.....	26
4.5	Polimerização das Benzoxazinas derivadas do guaiacol.....	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1	Eficiência da síntese de novas benzoxazinas assistida por micro-ondas.....	31
5.2	Caracterização estrutural das novas benzoxazinas.....	38
5.2.1	<i>Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (RMN-<sup>1</sup>H e RMN-<sup>13</sup>C)</i> ...	38
5.2.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	50

5.2.3	<i>Espectrometria de Massas de Alta Resolução (HR-MS)</i> .....	50
5.3	<b>Avaliação das propriedades térmicas das novas benzoxazinas derivadas do guaiacol</b> .....	53
5.3.1	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i> .....	53
5.4	<b>Avaliação das propriedades térmicas das novas polibenzoxazinas</b>	56
5.4.1	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	56
5.4.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) da polibenzoxazinas</i> .....	57
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	59
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	60
	<b>APÊNDICE A – ESTRUTURA QUÍMICA E ESPECTROS DO AMINO(BISFENOL)</b> .....	65
	<b>ANEXO B – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	67

## 1 INTRODUÇÃO

As benzoxazinas são uma classe relativamente nova de resinas termorrígidas de alto desempenho. Quimicamente são descritas como 3,4-diidro-2*H*-1,3-benzoxazinas que, ao serem polimerizadas, originam as polibenzoxazinas, substâncias que têm atraído a atenção dos setores industriais e acadêmicos devido às suas propriedades físicas singulares, tais como: temperatura de transição vítrea elevada ( $T_g$ ), baixa absorção de umidade, boa resistência química, propriedades mecânicas e térmicas melhoradas, além de baixa contração (DUMAS et al., 2016).

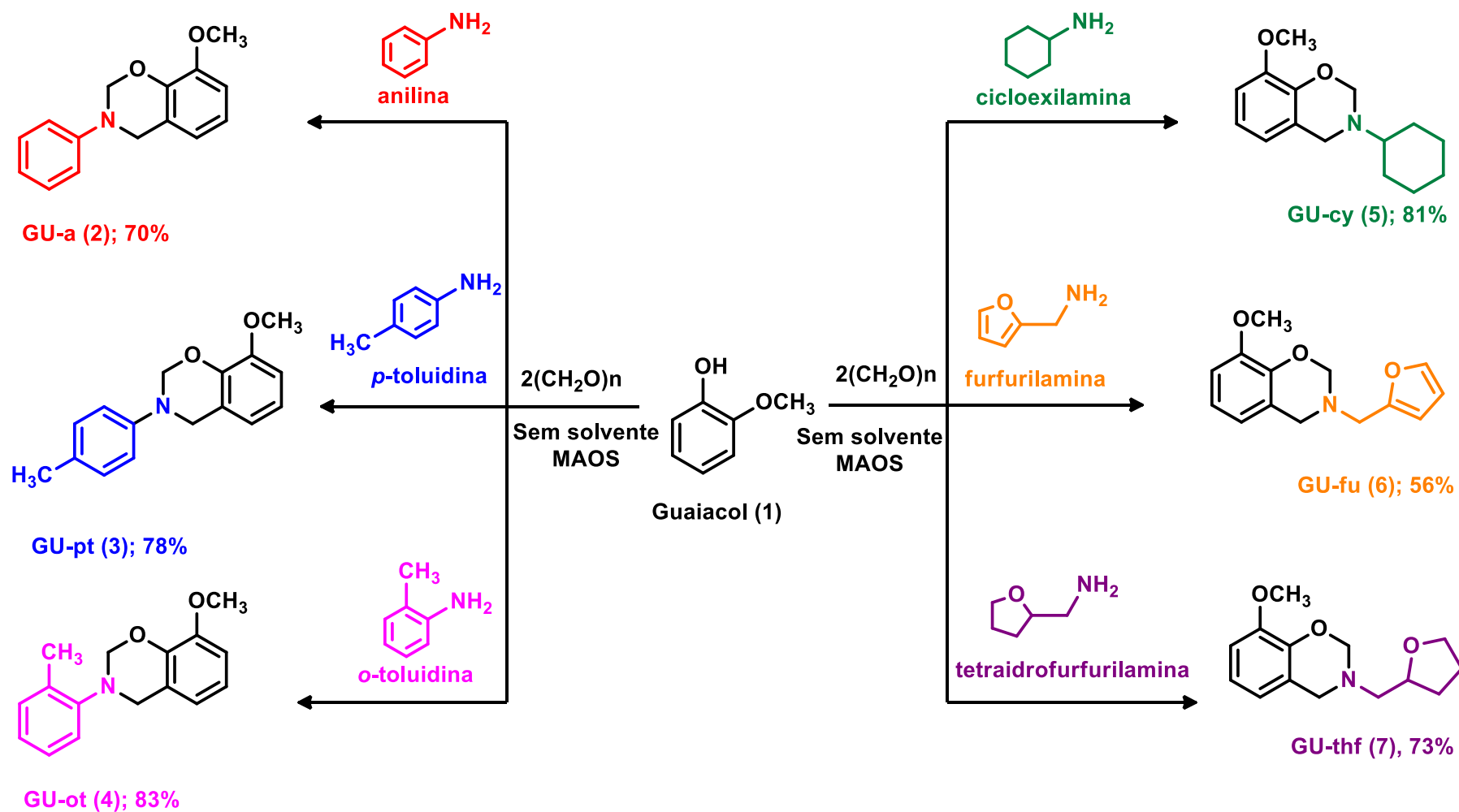
Nos últimos anos, um dos desafios para os químicos é fornecer à sociedade novos produtos, porém considerando os aspectos ambientais. Analisando essa preocupação foram propostos os princípios da química verde por Anastas e Warner, dentre os quais a utilização da matéria-prima renovável faz parte, e é estabelecido como um grande objetivo para aqueles que trabalham no desenvolvimento de novas estruturas químicas (ANASTAS; WARNER, 1998). Nesse sentido, numerosos artigos foram publicados com foco na aplicação de matérias-primas renováveis na síntese de novas benzoxazinas, como por exemplo, aminas derivadas da biomassa já foram exploradas com esse objetivo, como por exemplo a furfurilamina (WANG et al., 2012) e seu derivado hidrogenado, a tetraidrofurfurilamina (KOTZEBUE et al., 2016). Fenóis também são compostos químicos amplamente disponíveis na natureza, e são os materiais de partida mais estudados e descritos na literatura para a síntese de monômeros de benzoxazinas ecologicamente corretos. O cardanol (KOTZEBUE et al., 2016), (CALO et al., 2007), (ATTANASI et al., 2012), cumarinas (KISKAN; TAGCI, 2007) e urushiol (XU et al., 2013) são exemplos desses fenóis, assim como os derivados da lignina, vanilina (SINI; BIJWE; VARMA, 2014), guaiacol (WANG et al., 2012) e eugenol (DUMA et al., 2015).

A lignina é classificada como um polímero amorfo, formado naturalmente pela polimerização de álcoois *p*-cumarílicos, coniferílicos e sinapílicos, conferindo na sua estrutura, respectivamente, unidades *p*-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S). Recentemente, a lignina tem atraindo muita atenção devido ao seu potencial como recurso renovável na produção de fenóis para a síntese de benzoxazinas (CONSTANT et al., 2016), (XU et al., 2014).

Uma limitação na síntese de benzoxazinas é a duração dos processos de reação, onde normalmente levam dezenas de minutos ou até horas para obter-se os produtos desejados. Uma das ferramentas mais eficientes disponíveis na química orgânica, a fim de melhorar as condições de reação, é a utilização da irradiação de micro-ondas. As reações em micro-ondas são fundamentadas no aquecimento rápido e eficiente dos materiais pelo atrito entre as moléculas dos reagentes (aquecimento dielétrico) (KAPPE; DALLINGER; MURPHREE, 2009). O micro-ondas tem sido usado para o estudo de benzoxazinas, principalmente, para o propósito da polimerização rápida (RIIMDUSIT, et al., 2006) (JUSILP et al., 2009), (INAN; KARACA; DOGAN, 2013), e quando usado na síntese, não são encontrados relatos na literatura sobre o monitoramento das condições aplicadas ao método, como por exemplo a temperatura e a potência aplicada durante a reação (MANIKANNAN; MUTHUSUBRAMANIAN, 2010). Portanto, a síntese eficiente de monômero de benzoxazinas, assistida por micro-ondas, é um campo aberto e promissor a ser explorado.

Por fim, de acordo com o exposto, este trabalho tem como objetivo estudar a aplicação de um método simples e conveniente do uso da irradiação de micro-ondas na síntese de novas benzoxazinas a partir do guaiacol. Para avaliar a eficiência da irradiação por micro-ondas como uma ferramenta ecologicamente correta, utilizaram-se seis aminas distintas (conjugadas e não conjugadas) (Figura 1). As moléculas obtidas tiveram suas estruturas químicas confirmadas por espectroscopia na região Infravermelho com Transformação de Fourier (FT-IR), Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (RMN) e também por espectrometria de Massas de Alta Resolução (HR-MS). E considerando as enormes aplicações das benzoxazinas no campo de polímeros e ciências dos materiais, os comportamentos térmicos desses novos materiais também foram investigados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA).

Figura 1 – Esquema geral da síntese das novas benzoxazinas a partir do guaiacol.



Fonte: Próprio autor.



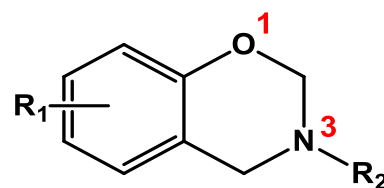
## 2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

### 2.1 Benzoxazinas e Polibenzoxazinas

As resinas de benzoxazina são uma classe relativamente recente de termorrígidos de alto desempenho e são quimicamente descritos como 3,4-diidro-2*H*-1,3-benzoxazinas. Estes compostos benzo-heterocíclicos foram primeiramente preparados por Holly e Cope, (1944) e têm sido, desde o trabalho pioneiro de Ning e Ishida, (1994) amplamente estudados e revistos pela comunidade científica devido às suas aplicações interessantes, especialmente nos campos da química dos polímeros e da ciência dos materiais (GHOSH; KISKAN; YAGCI, 2007), (LLIGADAS, et al., 2014), (ISHIDA; AGAG, 2011).

Possuindo um anel heterocíclico (oxazínico) de seis membros contendo átomos de oxigênio e nitrogênio, as 1,3-benzoxazinas (Figura 2) começam a polimerizar através de um processo de polimerização por abertura do anel (ROP), em polibenzoxazinas, quando expostas a altas temperaturas (ARSLAN; KISKAN; YAGCI, 2015).

**Figura 2** – Estrutura química das 1,3-benzoxazinas.



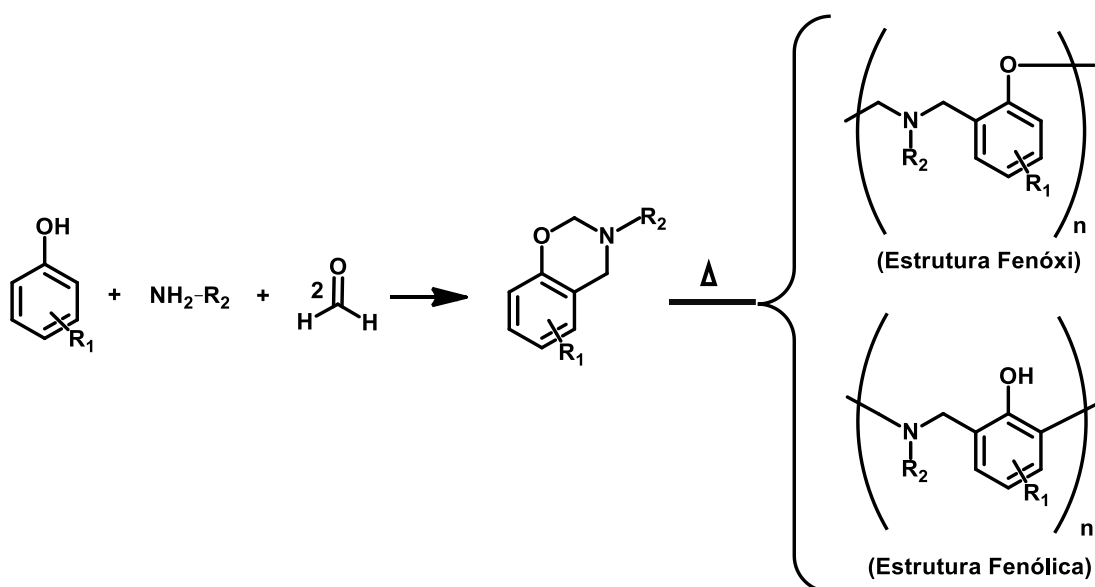
Fonte: Próprio autor.

As polibenzoxazinas têm atraído a atenção de setores industriais e acadêmicos devido suas propriedades peculiares já conhecidas, tais como: fácil cura térmica através de polimerização por abertura de anel, na qual não é necessária a utilização de catalisadores ou endurecedores, baixa expansão térmica, temperatura de transição vítrea elevada ( $T_g$ ), baixa absorção de umidade, boa resistência química,

propriedades mecânicas e térmicas melhoradas (YAGCI; KISKAN; GHOSH, 2009), (FROIMOWICZ; ZHANG; ISHIDA, 2016), (DUMAS, et al., 2016).

Uma característica bastante atrativa das benzoxazinas e polibenzoxazinas é a grande flexibilidade de design molecular, uma vez que a síntese desses monômeros ocorre por meio de um composto fenólico, uma amina primária e formaldeído. Esse tipo de composto acaba tornando-se altamente versátil do ponto de vista sintético, além de seu processo de polimerização ocorrer por via térmica, sem a necessidade de reagentes auxiliares (Figura 3). Isso possibilita obter resinas com os mais diferentes tipos de comportamentos térmicos e mecânicos. Moléculas como fenol, cresol, resorcinol e bisfenol-A (BPA) foram transformadas com sucesso em benzoxazinas e seus polímeros (ISHIDA; AGAG, 2011).

**Figura 3** – Mecanismo de síntese das benzoxazinas e polibenzoxazinas.



Fonte: Próprio autor.

## 2.2 Química Verde

Tendo em vista as desvantagens da utilização dos combustíveis fósseis para o meio ambiente, como o aumento da liberação de gases monóxido e dióxido de carbono na atmosfera, e o impacto na vida aquática, como também o fato desse ser um recurso não renovável, tem sido considerado necessário o desenvolvimento de

novos materiais que proporcionem o desenvolvimento de uma economia, com a geração cada vez menor de resíduos e efluentes tóxicos (BOSHEN; LENOIR; SCHERINGER, 2003).

Uma vertente da química, a fim de tornar produtos e processos químicos mais sustentáveis à saúde humana e ao meio ambiente é conhecida como Química Verde. E as principais diretrizes para a prática química voltada à sustentabilidade constituem os chamados 12 princípios da Química Verde (ANASTAS; WARNER, 1998), que são:

- 1) Prevenção
- 2) Economia de átomos
- 3) Reação com compostos de menor toxicidade
- 4) Desenvolvimento de compostos seguros
- 5) Diminuição do uso de solventes e auxiliares
- 6) Eficiência energética
- 7) Uso de substâncias renováveis
- 8) Evitar a formação de derivados
- 9) Catálise
- 10) Desenvolvimento de compostos degradáveis
- 11) Análise em tempo real para prevenção de acidentes
- 12) Química segura para a prevenção de acidentes

Ressaltando o quinto princípio, percebe-se que um enorme esforço tem sido feito para projetar metodologias de reações orgânicas ecologicamente corretas, que se concentram principalmente na eliminação de resíduos, especialmente catalisadores, reagentes e solventes (GAWANDE, et al., 2014)

O sexto princípio, onde ressalta-se a eficiência energética, tem-se que o microondas se tornou uma tecnologia muito utilizada na química orgânica, uma vez que, as reações poderão ser completadas muito mais rapidamente do que aquelas sob aquecimento convencional, reduzindo o tempo, proporcionando por muitas vezes, um menor gasto de energia. Diversas publicações descrevem essas acelerações importantes para uma ampla gama de reações, especialmente quando realizadas em condições sem solvente (PERREUX; LOUPY, 2001).

E para o sétimo princípio, tem-se o uso de substâncias renováveis, e pode-se destacar que recentemente, tem sido dada atenção crescente aos materiais obtidos a partir de produtos químicos derivados da biomassa que podem competir, ou até mesmo superar, materiais a base de petróleo em custo e desempenho, e com altos valores de sustentabilidade (RAQUEZ et al., 2010), (GANDINI, 2011), (BU et al., 2011), (WU et al., 2009).

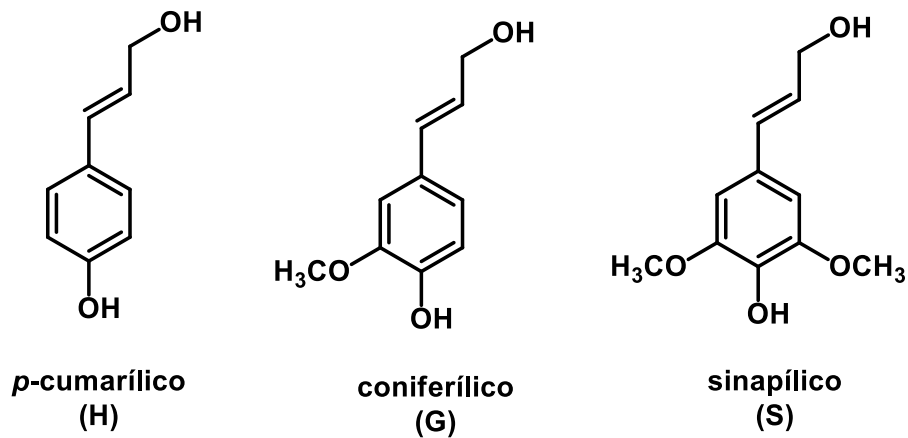
### 2.3 Lignina

A atual preocupação pelos problemas ambientais tem despertado interesse por recursos renováveis em vários campos industriais. A lignina é a segunda macromolécula mais abundante existente no reino vegetal, após a celulose (LIU; JIANG; YU, 2015), e tem atraído muito interesse devido ao seu potencial como um recurso renovável para a produção de resinas, combustíveis e produtos químicos, particularmente aromáticos.

A lignina possui uma estrutura molecular amorfa, de natureza aromática e muito complexa, que faz parte da parede celular dos vegetais. É formada naturalmente pela polimerização do álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, contendo unidades de *p*-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S), respectivamente (Figura 4). As propriedades e o conteúdo de lignina variam de acordo com a fonte de biomassa, idade da planta, processo de extração, ambiente e condições do solo. Em uma classificação inicial de ligninas, segundo a presença dessas unidades, tem-se que: ligninas de madeira latifoliadas são formadas principalmente de unidades G e S e ligninas de madeira coníferas são formadas fundamentalmente de unidades G e H (DENCE; LIN, 1992), (SAHOO et al., 2011).

Nota-se que a unidade G apresenta-se em todas as espécies de lignina, tornando os fenóis derivados dessa unidade, como o guaiacol, catecol, eugenol e vanilina, matérias-primas promissoras, uma vez que pode ser obtido através dos mais diversos métodos de despolimerização da lignina (XU et al., 2014).

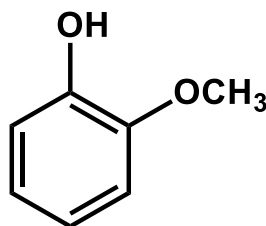
**Figura 4** – Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides *p*-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S).



Fonte: Próprio autor.

O guaiacol é um composto orgânico, quimicamente descrito como 2-metoxifenol, de ocorrência natural com a fórmula molecular C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (Figura 5). Encontra-se disponível como um óleo amarelado, que escurece por exposição ao ar e a luz, por isso é utilizado como indicador de oxidação. Esse fenol de origem natural e amplamente disponíveis já foi estudado na síntese de monômeros de benzoxazinas ecologicamente corretas através do método de aquecimento convencional (WANG et al., 2012).

**Figura 5** – Estrutura do Guaiacol.



Fonte: Próprio autor.

## 2.4 Micro-ondas

Desde os primeiros relatos publicados em 1986 (GEDYE et al., 1986), (GIGUERE et al., 1986) sobre o uso da irradiação por micro-ondas para “acelerar” as

reações orgânicas, houve considerável especulação sobre esse efeito. Grande parte dos debates centraram-se em saber se os efeitos observados no micro-ondas poderiam ser racionalizados apenas por fenômenos puramente térmicos e cinéticos, ou aos chamados efeitos de micro-ondas específicos (não térmicos). Infelizmente, as definições do que constitui um efeito de micro-ondas específico, ou não térmico, são um tanto vagas, e diferentes comunidades científicas podem, de fato ter definições diferentes (KAPPE et al., 2013).

As micro-ondas são uma forma de energia eletromagnética que se encontram na região de 0.3 a 300 GHz do espectro eletromagnético. As reações por micro-ondas são fundamentadas no aquecimento rápido e eficiente dos materiais pelo atrito entre as moléculas dos reagentes (aquecimento dielétrico). Este fenômeno depende da capacidade de um material específico (solvente ou reagente) absorver a energia das microondas e convertê-la em calor. O componente elétrico de um campo eletromagnético causa aquecimento por dois mecanismos principais: polarização dipolar e condução iônica (KAPPE, 2004).

Uma das principais diferenças entre uma reação efetuada em aquecimento convencional e em micro-ondas consiste na forma em que os reagentes são aquecidos. Em um sistema convencional, a energia proveniente de uma fonte externa de calor atravessa as paredes do frasco atingindo, em seguida, o solvente e os reagentes. Este método de transferência de energia, além de ser lento, pode não ser eficiente, pois depende da condutividade térmica dos materiais empregados. Por outro lado, o aquecimento por micro-ondas é um processo diferente, pois as micro-ondas incidem diretamente sobre os reagentes e solventes, resultando em um rápido aumento de temperatura. Como o processo não depende da condutividade térmica do frasco reacional, o resultado é um superaquecimento rápido de qualquer substância capaz de interagir com as micro-ondas (KAPPE, 2008).

Por fim, o uso do micro-ondas, como fonte de aquecimento, representa um avanço significativo, pois na maioria dos casos, as reações são efetuadas em tempos muito menores e, portanto, a economia energética envolvida se torna uma das principais vantagens.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Geral

Sintetizar e caracterizar novas benzoxazinas e polibenzoxazinas a partir do guaiacol através do uso de irradiação por micro-ondas e estudar suas propriedades térmicas.

#### 3.2 Específicos

Sintetizar seis benzoxazinas a partir do guaiacol pelo método sem solvente utilizando seis aminas distintas (conjugadas e não conjugadas);

Estudar a aplicação de um método simples e conveniente de síntese de benzoxazinas através da irradiação por micro-ondas;

Caracterizar estruturalmente as benzoxazinas por técnicas espectroscópicas como Ressonância Magnética Nuclear (RMN-<sup>1</sup>H e RMN-<sup>13</sup>C) e absorção na região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), e por espectrometria de Massas de Alta Resolução (HR-MS);

Analisar as propriedades térmicas das novas benzoxazinas por meio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);

Estudar as propriedades térmicas das novas polibenzoxazinas por Análise Termogravimétrica (TGA) e FT-IR.

## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

Anilina (99%), cicloexilamina (99%), furfurilamina (99%), guaiacol (98%), paraformaldeído (95%), tetraidrofurfurilamina (97%), *p*-toluidina (99%), *o*-toluidina (99%) e gel de sílica (SiO<sub>2</sub>, 60Å, 70-230 mesh) foram usados como recebidos por Sigma-Aldrich (EUA). Acetato de etila, clorofórmio, hexano, metanol, hidróxido de sódio e sulfato de sódio anidro foram usados como recebidos por LabSynth (Brasil).

### 4.2 Métodos de Análise

#### 4.2.1 Síntese orgânica assistida por micro-ondas

As sínteses orgânicas assistidas por micro-ondas foram realizadas em um reator de micro-ondas Milestone, modelo Start SYNTH, pertencente ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (DQOI/UFC), sob pressão atmosférica. A temperatura de cada reação foi controlada por um sensor de infravermelho e a potência aplicada foi limitada em 1000 W.

#### 4.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (RMN-<sup>1</sup>H e RMN-<sup>13</sup>C)

Os espectros de RMN-<sup>1</sup>H e RMN-<sup>13</sup>C foram obtidos em espectrômetro BRUKER, modelo Avance DPX, pertencente ao CENAUREMN (Centro Nordestino de Aplicação e uso da Ressonância Magnética Nuclear), operado em uma frequência de 300 MHz para o <sup>1</sup>H, e de 75 MHz para <sup>13</sup>C. Clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) foi usado para dissolver as amostras.



#### **4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho Transformada de Fourier (FT-IR)**

Os espectros de FT-IR foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer, modelo FT-IR/NIR FRONTIER, pertencente ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (DQOI/UFC), usando acessório de refletância total atenuada (ATR) com superfície de cristal de seleneto de zinco (ZnSe), e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  usando a média aritmética de quatro varreduras, na faixa de número de ondas de 4000-550  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.2.4 Espectrometria de Massas de Alta Resolução (HR-MS)**

A determinação da massa molecular dos compostos foi realizada utilizando-se um sistema HPLC (Agilent 1290 Infinity Sistema LC), acoplado com o espectrômetro de massas qTOF-MS (6550 iFunnel, Agilent Technologies). As massas dos compostos foram obtidas por ionização por eletrospray em modo positivo, ESI (+). A fonte de ESI foi operada segundo os seguintes parâmetros: modo centróide a uma taxa de 1,0 espectro por segundo (2 GHz), voltagem do capilar +2,8 kV, voltagem do fragmentador foi ajustado em 70 V, vazão de fluxo de gás de secagem ( $\text{N}_2$ ) 6  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  a  $300^\circ\text{C}$  e gás nebulizador em 30 psi. A calibração interna foi realizada durante as análises utilizando uma solução de calibração, contendo o íon de referência  $m/z$  922,009798 (HP-0921, hexaquis (1H, 1H, 3H tetrafluoropropoxiphosphazine). A aquisição de dados foi realizada ao longo do intervalo de  $m/z$  100 - 1500. As análises foram realizadas no Laboratório ThoMSon de Espectrometria de Massas, IQ-UNICAMP, Campinas/SP.

#### **4.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As análises de DSC foram realizados em um equipamento da Mettler-Toledo DSC 823<sup>e</sup>, pertencente ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (DQOI/UFC), usando 10 mg de amostras em cadinhos de alumínio. Foram conduzidas com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , em uma temperatura de 30 a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de inerte ( $\text{N}_2$ ), com fluxo de 50  $\text{mL}/\text{min}$ .

#### **4.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento da Mettler-Toledo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>, pertencente ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (DQOI/UFC), usando 10 mg de amostra em cadinhos de alumina. Foram conduzidas sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura de 30 a 700 °C.

#### **4.3 Síntese geral por aquecimento convencional das benzoxazinas a partir do guaiacol**

Em um balão de fundo redondo de 25 mL, sob agitação magnética e acoplado a um condensador, foram adicionados guaiacol (2g, 16 mmol), paraformaldeído (1,10g, 35,4 mmol) e uma amina primária (16 mmol). O balão foi aquecido, em diferentes temperaturas e tempos: 140 °C por 90 minutos (GU-a (2)); 120 °C por 180 minutos (GU-pt (3) e GU-ot (4)); 100 °C por 90 minutos (GU-cy (5)); 100 °C por 120 minutos (GU-fu (6)); e 100 °C por 150 minutos (GU-thf (7)). Ao término das reações, o material foi resfriado a temperatura ambiente e acetato de etila (70 mL) foi adicionado ao balão. A solução orgânica foi lavada, em um funil de separação (250 mL), com solução aquosa de 2 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH (2 X 35 mL). A fase orgânica foi coletada, seca com sulfato de sódio, filtrada, concentrada sob pressão reduzida e finalmente filtrada em uma pequena coluna de gel de sílica (2,5 cm x Ø 4,0 cm) usando 100 mL de CHCl<sub>3</sub>/hexano (2:1). Por fim, o solvente foi removido, os produtos foram coletados, suas estruturas químicas foram caracterizadas por FT-IR, RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C e HR-MS, e suas propriedades térmicas analisadas por meio de DSC.

#### **4.4 Síntese geral por irradiação micro-ondas das benzoxazinas a partir do guaiacol**

Em um balão de fundo redondo de 25 mL, sob agitação magnética, foram adicionados guaiacol (2g, 16 mmol), paraformaldeído (1,10g, 35,4 mmol) e uma amina primária (16 mmol). O balão foi colocado na cavidade do micro-ondas, equipado com

um condensador de Vigreux de 50 cm, e cabeça de destilação. O micro-ondas foi ajustado para uma potência máxima de 1000 W e foi programado para aumentar da temperatura ambiente até as seguintes temperaturas: 140 °C (GU-a (2)); ou 120 °C (GU-pt (3) e GU-ot (4)); ou 100 °C (GU-cy (5), GU-fu (6) e GU-thf (7)) em um período de 2 minutos, até estabilização da temperatura, e mantendo-a por mais 4 minutos, totalizando 6 minutos de reação sob irradiação de micro-ondas. Ao término das reações, o material foi tratado e caracterizado com o mesmo método previamente descrito na síntese geral por aquecimento convencional.

#### 4.5 Polimerização das Benzoxazinas derivadas do guaiacol

Os monômeros benzoxazínicos contendo aminas primárias conjugadas [Poly(GU-a), Poly(GU-pt) e Poly(GU-ot)] foram polimerizados num forno de aquecimento a 90 °C durante 1 h, 120 °C durante 1 h, 200 °C por 1 h e 220 °C por 2 h. Por outro lado, o monômero benzoxazínico contendo a amina primária não conjugadas [Poly(GU-fu)] foi curado em um forno de aquecimento a 90 °C durante 1 h, 120 °C durante 1 h, 180 °C durante 1 h e 200 °C para 2 h. A massa de amostra utilizada na polimerização foi de aproximadamente 500 mg. Todas as amostras curadas foram caracterizadas por TGA e FT-IR.

##### GU-a (2)

##### 3-fenil-8-metoxi-3,4-diidro-2H-1,3-benzoxazina

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,25 (t,  $J$  = 7,8 Hz, 2H), 7,12 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 2H), 6,91 (t,  $J$  = 7,2 Hz, 1H), 6,83 (t,  $J$  = 7,3 Hz, 1H), 6,72 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 1H), 6,63 (d,  $J$  = 7,6 Hz, 1H), 5,43 (s, 2H), 4,62 (s, 2H), 3,84 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 148,3, 148,2, 143,9, 129,2, 121,5, 121,4, 120,3, 118,5, 118,3, 109,7, 79,8, 55,8, 50,2.

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 2953, 1599, 1583, 1485, 1437, 1368, 1320, 1265, 1254, 1222, 1185, 1167, 1108, 1073, 1028, 973, 927, 751, 728, 692.

**$m/z$  [M+H]<sup>+</sup> (amu):** 242,1181 (esperado)/ 242,1179 (observado).

Erro: 0,03 ppm.

**GU-pt (3)**

**8-metoxi-3-(*p*-toluil)-3,4-diidro-2*H*-1,3-benzoxazina**

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,05 (m, 4H), 6,84 (t,  $J$  = 7,8 Hz, 1H), 6,73 (d,  $J$  = 8,1 Hz, 1H), 6,63 (d,  $J$  = 7,6 Hz, 1H), 5,42 (s, 2H), 4,61 (s, 2H), 3,86 (s, 3H), 2,26 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 148,3, 146,2, 144,1, 131,2, 129,9, 121,7, 120,4, 118,8, 109,9, 80,4, 56,0, 50,7, 20,7.

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 2927, 1611, 1586, 1513, 1487, 1440, 1369, 1320, 1266, 1253, 1221, 1186, 1164, 1107, 1073, 1040, 971, 927, 809, 766, 740, 724, 685.

**$m/z$  [M+H]<sup>+</sup> (amu):** 256,1338 (esperado)/ 256,1335 (observado).

Erro: 0,04 ppm.

**GU-ot (4)**

**8-metoxi-3-(*o*-toluil)-3,4-diidro-2*H*-1,3-benzoxazina**

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,31 (d,  $J$  = 7,8 Hz, 1H), 7,20 (d,  $J$  = 7,3 Hz, 1H), 7,09 (t,  $J$  = 7,9 Hz, 1H), 7,02 (t,  $J$  = 7,3 Hz, 1H), 6,86 (t,  $J$  = 7,8 Hz, 1H), 6,78 (d,  $J$  = 8,1 Hz, 1H), 6,62 (d,  $J$  = 7,5 Hz, 1H), 5,29 (s, 2H), 4,44 (s, 2H), 3,91 (s, 3H), 2,40 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 148,5, 148,3, 144,0, 132,3, 131,2, 126,9, 124,4, 121,9, 121,8, 120,3, 118,7, 109,7, 81,5, 56,0, 50,8, 18,5.

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 2953, 1599, 1587, 1486, 1461, 1437, 1385, 1369, 1319, 1266, 1251, 1225, 1185, 1165, 1097, 1074, 1050, 971, 926, 761, 737, 724, 698, 677.

**$m/z$  [M+H]<sup>+</sup> (amu):** 256,1338 (esperado)/ 256,1334 (observado).

Erro: 0,06 ppm.

**GU-cy (5)****3-cicloexil-8-metoxi-3,4-diidro-2H-1,3-benzoxazina**

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 6,79 (t,  $J$  = 7,8 Hz, 1H), 6,72 (d,  $J$  = 6,5 Hz, 1H), 6,57 (d,  $J$  = 7,5 Hz, 1H), 5,07 (s, 2H), 4,09 (s, 2H), 3,86 (s, 3H), 2,74 (m, 1H), 1,97 (m, 2H), 1,75 (m, 2H), 1,58 (m, 1H), 1,25 (m, 5H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 148,0, 144,8, 122,6, 119,7, 119,0, 109,5, 81,0, 59,2, 56,0, 47,2, 31,8, 26,0, 25,7.

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3017, 2927, 2853, 1610, 1583, 1485, 1464, 1450, 1378, 1334, 1312, 1264, 1221, 1197, 1151, 1121, 1083, 1040, 993, 970, 915, 900, 878, 760, 728, 684.

**$m/z$  [M+H]<sup>+</sup> (amu):** 248,1651 (esperado)/ 248,1650 (observado).

Erro: 0,016 ppm.

**GU-fu (6)****3-furfuril-8-metoxi-3,4-diidro-2H-1,3-benzoxazina**

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,40 (d,  $J$  = 1,9 Hz, 1H), 6,84 (t,  $J$  = 7,8 Hz, 1H), 6,76 (d,  $J$  = 8,1 Hz, 1H), 6,58 (d,  $J$  = 7,5 Hz, 1H), 6,33 (dd,  $J$  = 3,2 Hz, 1H), 6,26 (d,  $J$  = 3,2 Hz, 1H), 4,98 (s, 2H), 4,02 (s, 2H), 3,96 (s, 2H), 3,88 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 151,7, 147,9, 143,5, 142,7, 120,4, 120,3, 119,6, 110,3, 109,9, 109,2, 82,5, 56,0, 49,3, 48,5.

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3124, 3090, 2998, 2969, 2835, 1604, 1583, 1506, 1481, 1440, 1388, 1362, 1338, 1315, 1293, 1266, 1220, 1199, 1189, 1147, 1123, 1071, 1017, 986, 940, 919, 877, 858, 832, 770, 734, 699, 680, 600.

**$m/z$  [M+H]<sup>+</sup> (amu):** 246,1130 (esperado)/ 246,1130 (observado).

Erro: 0,0ppm.

**GU-thf (7)****8-metoxi-3-tetraidrofurfuril-3,4-diidro-2H-1,3-benzoxazina**

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 6,80 (t,  $J$  = 8,1 Hz, 1H), 6,72 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 1H), 6,56 (d,  $J$  = 7,4 Hz, 1H), 4,98 (m, 2H), 4,08 (s, 2H), 4,08 (m, 1H), 3,86 (m, 1H), 3,85 (s, 3H), 3,75 (m, 1H), 2,93 (dd,  $J$  = 13,5 Hz,  $J$  = 3,5 Hz, 1H), 2,77 (dd,  $J$  = 13,5 Hz,  $J$  = 8,2 Hz, 1H), 1,89 (m, 2H), 1,48 (m, 1H).

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 147,82, 143,77, 120,92, 119,97, 119,60, 109,63, 83,88, 68,22, 56,18, 55,92, 50,77, 29,71, 25,62.

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 2942, 2863, 1610, 1584, 1484, 1439, 1335, 1315, 1262, 1217, 1187, 1166, 1136, 1075, 1028, 920, 867, 823, 749, 733, 684, 664.

**$m/z$  [M+H]<sup>+</sup> (amu):** 250,1443 (esperado)/ 250,1441(observado).

Erro: 0,03 ppm.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

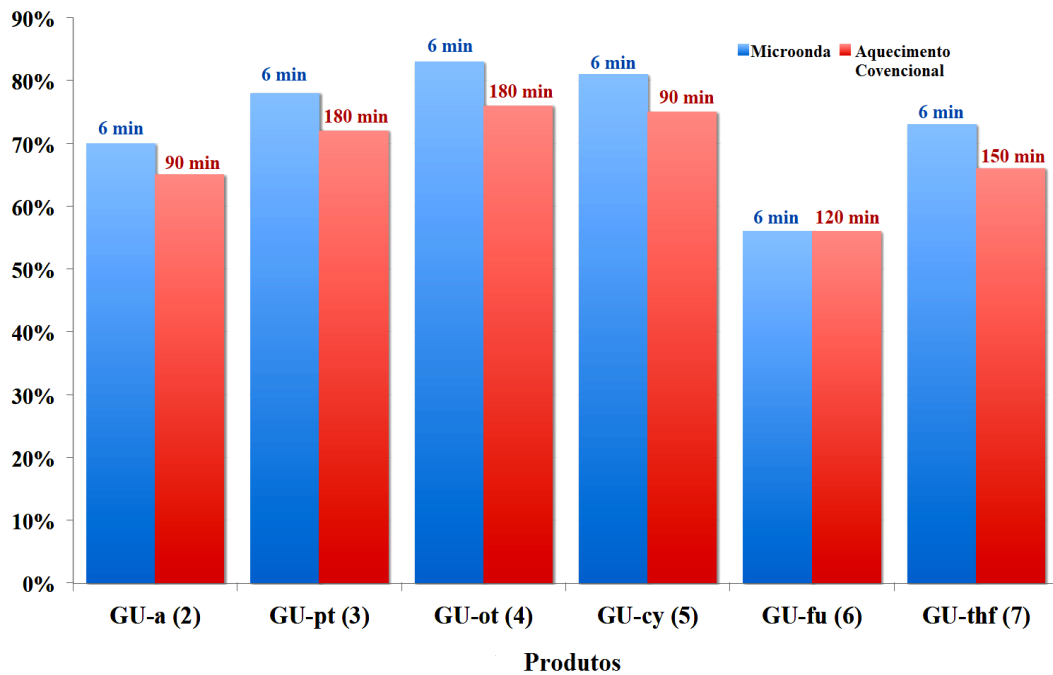
### 5.1 Eficiência da síntese de novas benzoxazinas assistida por micro-ondas

As sínteses das novas 1,3-benzoxazinas foram realizadas por meio de reações multicomponentes, sendo um processo que envolve três reagentes adicionados de forma *one pot* a um sistema reacional, formando um produto que agrega características estruturais de cada um dos reagentes. O guaiacol, paraformaldeído e aminas primárias (conjugadas e não conjugadas), na ausência total de solvente, foram utilizados para a obtenção das novas benzoxazinas (Figura 1, pág. 17).

As novas benzoxazinas foram sintetizadas por dois métodos distintos: sob irradiação por micro-ondas e sob aquecimento convencional (banho de silicone). Uma vez que, já foi relatado um trabalho utilizando irradiação por micro-ondas, porém sem monitoramento das condições do método aplicado, como por exemplo, temperatura e potência (MANIKANNAN; MUTHUSUBRAMANIAN, 2010). Neste trabalho, a aceleração promovida pela irradiação por micro-ondas nas sínteses orgânicas levantou o seguinte questionamento: se o efeito observado pode ser explicado pelo aquecimento rápido, obtido com o aquecimento dielétrico do micro-ondas (efeito térmico), ou se o efeito observado está conectado a efeitos específicos do micro-ondas (efeito não térmico) (KAPPE, et al., 2013). As temperaturas estabelecidas nos experimentos sob condições de micro-ondas também foram aplicadas nos experimentos sob aquecimento convencional.

Na Figura 6 são comparados os rendimentos obtidos nas sínteses dos monômeros sob irradiação por micro-ondas e aquecimento convencional, assim como os tempos reacionais utilizados.

**Figura 6** – Resumo dos tempos de reação e rendimento, comparando micro-ondas e aquecimento convencional.

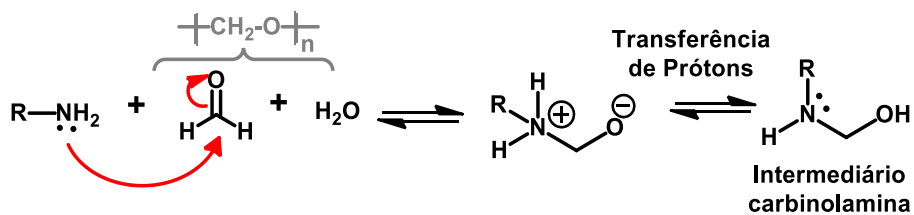


Fonte: Próprio autor.

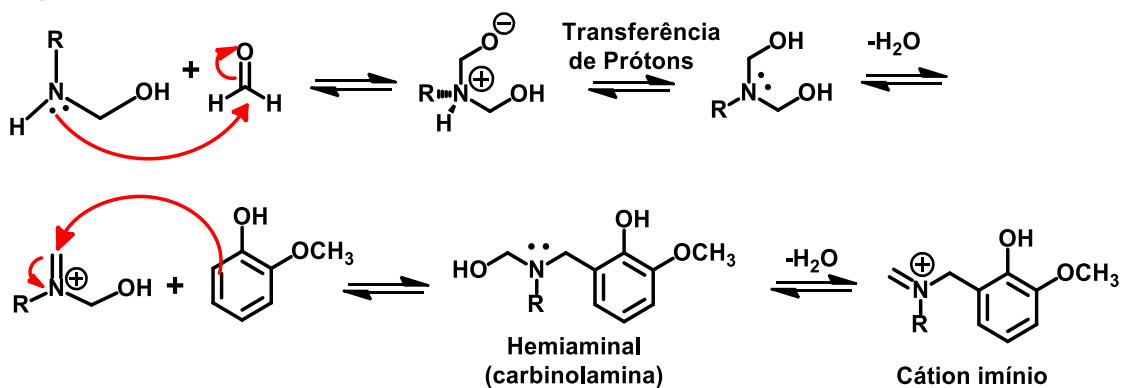
Considerando os aspectos mecanísticos da síntese de benzoxazinas, o primeiro passo é a formação de um intermediário, carbinolamina, que é gerado pela reação entre uma amina primária com formaldeído através de um processo de condensação. Devido as condições do presente trabalho, foi utilizado o paraformaldeído, que em temperaturas elevadas, decompõem-se em formaldeído e água. E na presença de um composto fenólico com uma posição *orto* não substituída, este intermediário pode ainda reagir, através de uma ciclização semelhante a Mannich, proporcionando a porção oxazina. (Figura 7) (ISHIDA; AGAG, 2011).



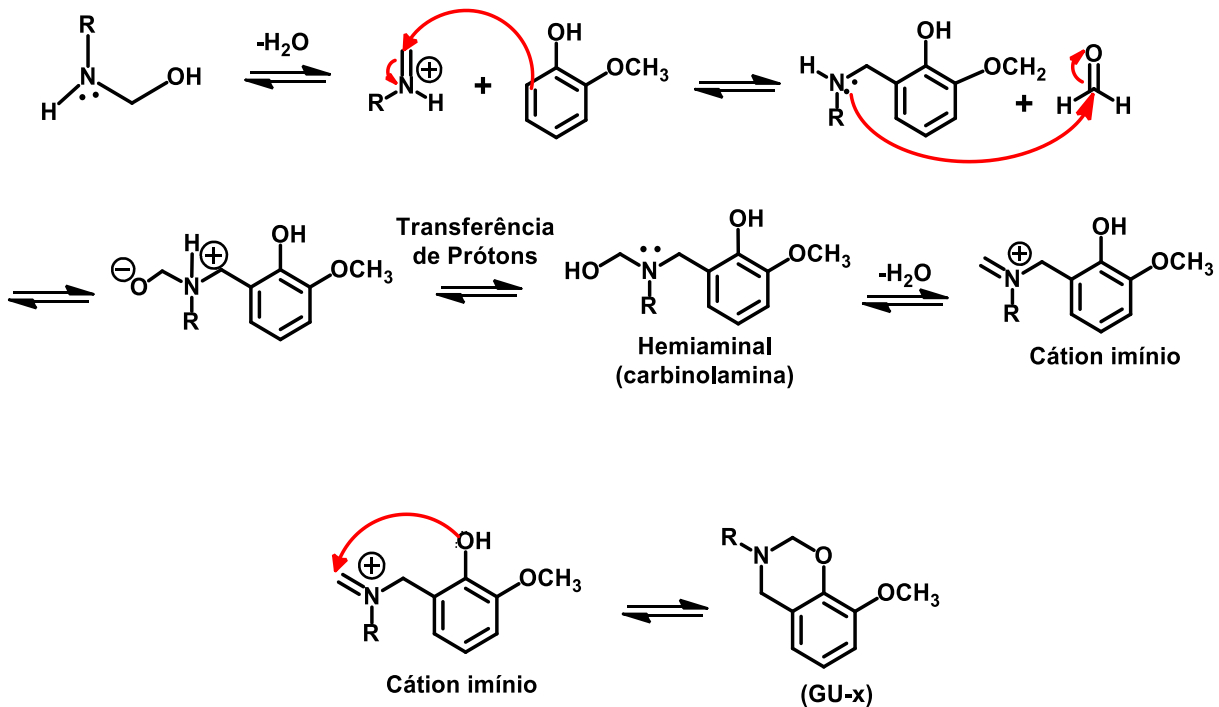
Figura 7 – Mecanismo proposto de formação das benzoxazinas.



### Proposta Mecanística 1



### Proposta Mecanística 2



Fonte: Próprio autor.

Habitualmente, as sínteses de benzoxazinas são realizadas sob aquecimento convencional, na presença de solventes orgânicos e com longos tempos de reação. Dependendo das propriedades químicas dos reagentes (como por exemplo, ponto de fusão elevado) é necessário a utilização de solventes (tipicamente tolueno) para homogeneizar o meio reacional. Neste trabalho em particular, com exceção do paraformaldeído, todos os reagentes utilizados são líquidos à temperatura ambiente, o que permitiu que as reações fossem realizadas sem solvente.

Como as sínteses de benzoxazinas são também normalmente realizadas *one pot*, um inconveniente esperado é a formação de produtos secundários, o que poderia reduzir o rendimento e interferir na etapa de purificação. Entre os produtos secundários descritos na literatura encontram-se os dímeros e oligômeros superiores (FROIMOWICZ, et al., 2016), mas outras estruturas químicas que não são normalmente caracterizadas também foram mencionadas (ZHANG, et al., 2015). A formação destes produtos secundários indesejáveis foi descrita como sendo favorecida principalmente pela presença da água, solventes polares, longos tempos reacionais e altas temperaturas. (COMI, et al., 2013), (AGAG; JIN; ISHIDA, 2009).

As condições descritas na seção experimental e utilizadas nas sínteses de benzoxazinas derivadas do guaiacol (2-7) foram obtidas a partir de estudos preliminares do presente trabalho de modo a obter as melhores condições de reação. Observou-se que quanto maior a temperatura empregada e/ou quanto maior o tempo de reação (especialmente em experimentos sob aquecimento convencional), menor o rendimento. Em ambos os casos, o monitoramento do processo da reação por cromatografia em camada fina (TLC) revelou a presença de produtos desconhecidos com o aumento da temperatura, do tempo de reação ou ambos.

Artigos relatam que as benzoxazinas reagem com as posições ativadas (*orto e para*) de um composto fenólico para dimerizar através da formação de uma ponte metileno (Mannich) através de um ataque nucleofílico sobre o carbono 2 do anel oxazina. Um produto lateral típico observado em benzoxazinas é um derivado amina (bisfenol), (Figura 8), (NING; ISHIDA, 1994), (ZHANG, et al., 2015), (BURKEE; GLENNIE; WEATHERBEE, 1964), (BARROSO, et al., 2010). Esse ataque nucleofílico é semelhante ao observado na polimerização por abertura de anel (ROP) das benzoxazinas e, por conseguinte, esta taxa de reação é dependente da estabilidade

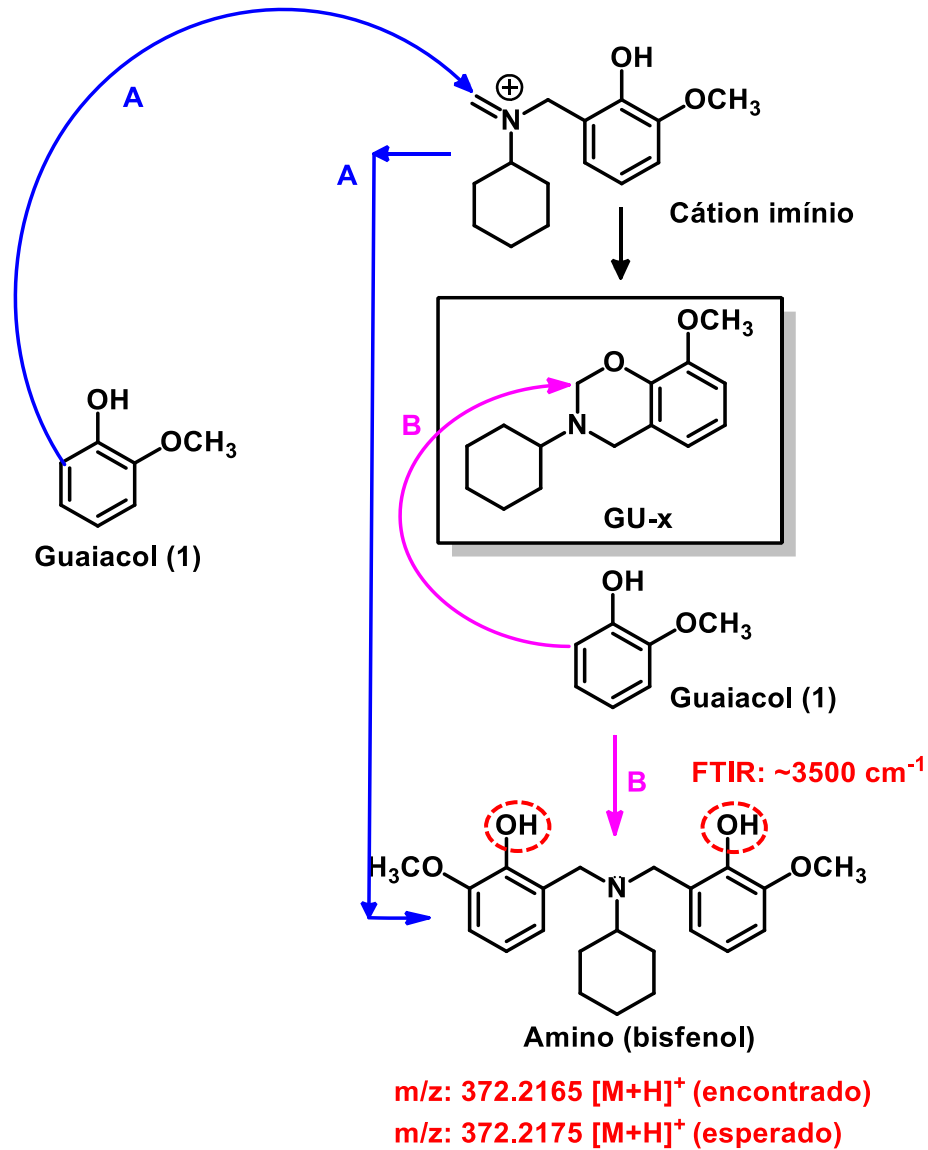
do anel oxazina, o qual, por sua vez, está relacionado com a basicidade do grupo amino (LIU, et al., 2011).

Considerando que as aminas não conjugadas possuem melhor capacidade de formar o cátion imínio, do que as conjugadas, devido principalmente à disponibilidade do par de elétrons que não está envolvido na ressonância com o anel aromático (FROIDEVAUX et al., 2016), a síntese dos compostos GU-cy (5), GU (6) e GU-thf (7) (Figura 1, pág. 17) são mais sensíveis a modificações nas condições de reação (tempos reacionais mais longos ou temperaturas mais elevadas) e, portanto, mais propensas a sofrer ataques nucleofílicos a partir de átomos de carbono posicionados *orto* (ou *para*) de uma segunda molécula de guaiacol.

Na Figura 8 pode-se observar as propostas de mecanismo para a formação de produtos secundários. Através de ambas as vias propostas, o produto secundário é uma estrutura de amino (bisfenol), que foi observada (por FT-IR e HR-MS, em anexo) como a impureza principal dos produtos obtidos a partir das experiências preliminares utilizando cicloexilamina e tetraidrofurfurilamina para a síntese de GU-cy (5) e GU-thf (7), respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os dados relatados por outros grupos, que também detectaram/isolaram este produto secundário durante diferentes sínteses de benzoxazina (ZHANG, et al., 2015), (BURKEE; GLENNIE; WEATHERBEE, 1964), (BARROSO, et al., 2010), (LIU, et al., 2011).

Conseqüentemente, as benzoxazinas GU-cy (5), GU-fu (6) e GU-thf (7), derivadas de aminas não conjugadas, foram obtidas em condições mais suaves (100 °C) quando comparadas com os compostos GU-a (2), GU-pt (3) e GU-ot (4), derivados de aminas conjugadas. Como a nucleofilicidade dos derivados da anilina depende dos efeitos eletrônicos dos substituintes ligados ao anel benzênico (suas capacidades de doação ou remoção da densidade eletrônica), também foram observadas diferenças na reatividade entre as aminas conjugadas utilizadas (ISHIDA; SANDERS, 2001). A presença de um grupo metila em *o*- e *p*- toluidina permitiram a formação de benzoxazinas (3 e 4) em temperatura mais baixa (120 °C) do que a necessária para obter o respectivo derivado de anilina (2) (140 °C).

**Figura 8** – Mecanismo proposto para a formação de produto lateral amino(bisfenol) observado durante experiências preliminares.



Fonte: Próprio autor.

Considerando as diferenças observadas nos rendimentos e tempos das reações sob irradiação por micro-ondas e aquecimento convencional, a expressiva melhora na síntese de monômeros de benzoxazina pode ser atribuída aos efeitos peculiares gerados pela interação entre micro-ondas e moléculas orgânicas. As vantagens da irradiação por microondas sobre o aquecimento convencional reside na

singularidade do fenômeno de aquecimento dielétrico do micro-ondas, que permite um aquecimento seletivo de reagentes (radiadores moleculares).

Este efeito térmico provém da capacidade que alguns compostos têm de transformar a energia eletromagnética em calor (aquecimento dielétrico), que é rápido e permite que todo o material seja aquecido simultaneamente. Geralmente, esta capacidade está relacionada com a permissividade, que também está relacionada com a polaridade dos reagentes.

Uma vez que o guaiacol é um composto orgânico relativamente polar ( $\epsilon = 11$ ), a eficácia observada na síntese de benzoxazinas, como aqui descrita, poderia ser atribuída ao aquecimento rápido proporcionado pela interação do guaiacol com a radiação eletromagnética (RODRIGUEZ, et al., 2015). Em contraste, no aquecimento convencional, o calor é transmitido de forma ineficaz ao meio reacional através da superfície do balão por condução e convecção (HOZ; DIAZ-ORTIZ; MORENO, 2005). O aquecimento rápido corrobora com os resultados de Agag e colaboradores, (2009) que observaram que quanto maior o tempo de reação, maior a quantidade de produtos secundários formados durante a síntese de benzoxazinas.

Finalmente, outro aspecto interessante que deve ser assinalado relacionado com a eficiência da irradiação por micro-ondas na síntese destas benzoxazinas é que o componente elétrico do micro-ondas leva a efeitos de orientação sobre moléculas dipolares (ou intermediários) e, portanto, pode alterar a energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ) da equação de Arrhenius (Figura 9), efeitos que são particularmente importantes em condições isentas de solventes (KAPPE, 2004).

**Figura 9 – Equação de Arrhenius**

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Fonte: Próprio autor.

K = constante de velocidade específica;

A = constante pré-exponencial (depende, dentre outros, da área de contato);

$E_a$  = Energia de ativação;

R = constante dos gases;

T = Temperatura;

Sabendo que os mecanismos para as sínteses de monômeros de benzoxazinas sugerem o envolvimento de um intermediário de imínio catiônico, uma espécie dipolar (Figura 8), a irradiação por micro-ondas também poderia ter um efeito importante no aumento da eficiência da reação. Uma vez que a polaridade relativa aumenta a partir do reagente para a estrutura de estado de transição, propõe-se que há uma aceleração da reatividade devido ao aumento na absorvância de micro-ondas do intermediário. (PERREUX; LOUPY, 2001)

Vale ressaltar que, como as benzoxazinas são utilizadas nos campos das ciências dos polímeros e dos materiais e, portanto, requerem grandes quantidades de matéria-prima para produzir amostras de diferentes tamanhos e formas, essa metodologia foi aplicada com sucesso às reações em escala maiores. Essa metodologia se mostrou bastante versátil e com potencial para ser explorada ainda mais com outros fenóis e aminas.

## **5.2 Caracterização estrutural das novas benzoxazinas**

Para confirmar a pureza e determinar a estrutura química das novas benzoxazinas à base de guaiacol, sintetizadas sob irradiação de microondas, os produtos obtidos foram investigados por  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN, análises FT-IR e HR-MS.

### **5.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ (RMN- $^1\text{H}$ e RMN- $^{13}\text{C}$ )**

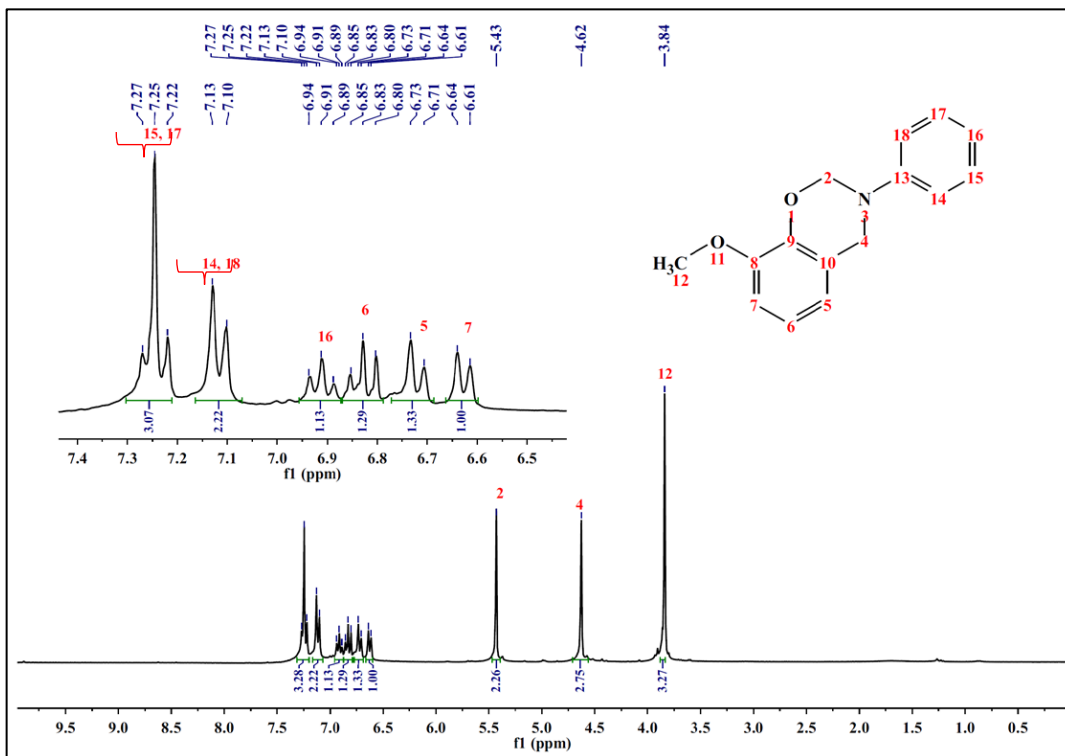
Na caracterização das benzoxazinas por RMN, dois sinais são os mais característicos, referentes aos metilenos do anel oxazínico. O deslocamento químico dos metilenos O- $\text{CH}_2\text{-N}$  e Ar- $\text{CH}_2\text{-N}$  são encontrados no RMN- $^1\text{H}$  na região de 5,5 a 3,8 ppm e no RMN- $^{13}\text{C}$  na região de 85 a 49 ppm (ISHIDA; AGAG, 2011).

## GU-a (2)

Através do espectro de RMN-<sup>1</sup>H da GU-a (2) (Figura 10), pode-se observar sinais de hidrogênio pelo tripleto em 7,25 ppm (1H, t,  $J = 7,8$  Hz), dubleto em 7,13 ppm (1H, d,  $J = 8,8$  Hz) e o tripleto em 6,91 ppm (1H, t,  $J = 7,2$  Hz), que foram atribuídos aos prótons do anel aromáticos do grupo amino 14/18, 15/17 e 16, respectivamente. A região aromática referente aos prótons originados do guaiacol 6, 5 e 7, compreendem o tripleto em 6,83 ppm (1H, t,  $J = 7,3$  Hz), o dubleto em 6,73 ppm (1H, d,  $J = 8,0$  Hz) e o dubleto em 6,64 ppm (1H, d,  $J = 7,6$  Hz). Essa sequência de sinais pode ser observada em todas as benzoxazinas derivadas do guaiacol, com pouca variação nos deslocamentos químicos. Os singletos em 5,43 e 4,62 ppm são referentes aos prótons das metilas O-CH<sub>2</sub>-N (2) e Ar-CH<sub>2</sub>-N (4), respectivamente. E por fim, um singlete em 3,84 ppm foi atribuído aos prótons 12, da metila, da metoxila originada do guaiacol, também encontrado em todas as benzoxazinas derivadas do guaiacol.

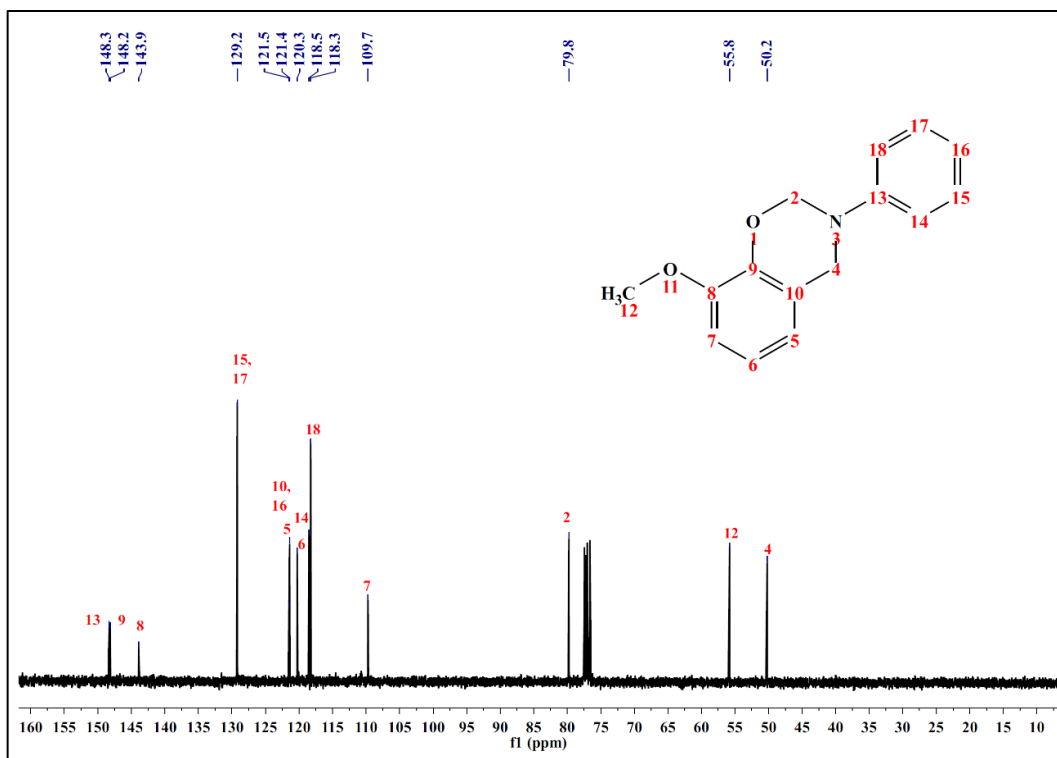
Para o espectro de RMN-<sup>13</sup>C da GU-a (2) (Figura 11), pode-se observar os carbonos oxigenados 9 e 8, referentes aos sinais 148,2 e 143,9 ppm, e o carbono 10 ao sinal 121,5 ppm. São carbonos que se apresentam de forma muito semelhante em todos os espectros de RMN-<sup>13</sup>C das benzoxazinas derivadas do guaiacol, pois não são afetados pela mudança do substituinte no anel oxazínico. Sinais em 120,3, 121,3 e 109,7 ppm são referentes aos carbonos aromáticos 5, 6 e 7 originados do guaiacol. Observou-se sinais de carbono dos grupos O-CH<sub>2</sub>-N (2) e Ar-CH<sub>2</sub>-N (4) em 79,8 e 50,2 ppm e o sinal em 55,8 ppm foi atribuído ao carbono 12 da metila, da metoxila, originado da porção guaiacol, presente também em todas as novas benzoxazinas. Sinais referentes ao grupo amino substituído apresentam sinais de carbono em 148,3 ppm referente ao carbono 13 ligado ao nitrogênio, e os sinais dos carbonos 14, 15, 16, 17 e 18 em 118,5, 129,3, 121,4, 129,3 e 118,3 ppm, respectivamente.

Figura 10 – Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de GU-a.



Fonte: Próprio autor.

Figura 11 – Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de GU-a.



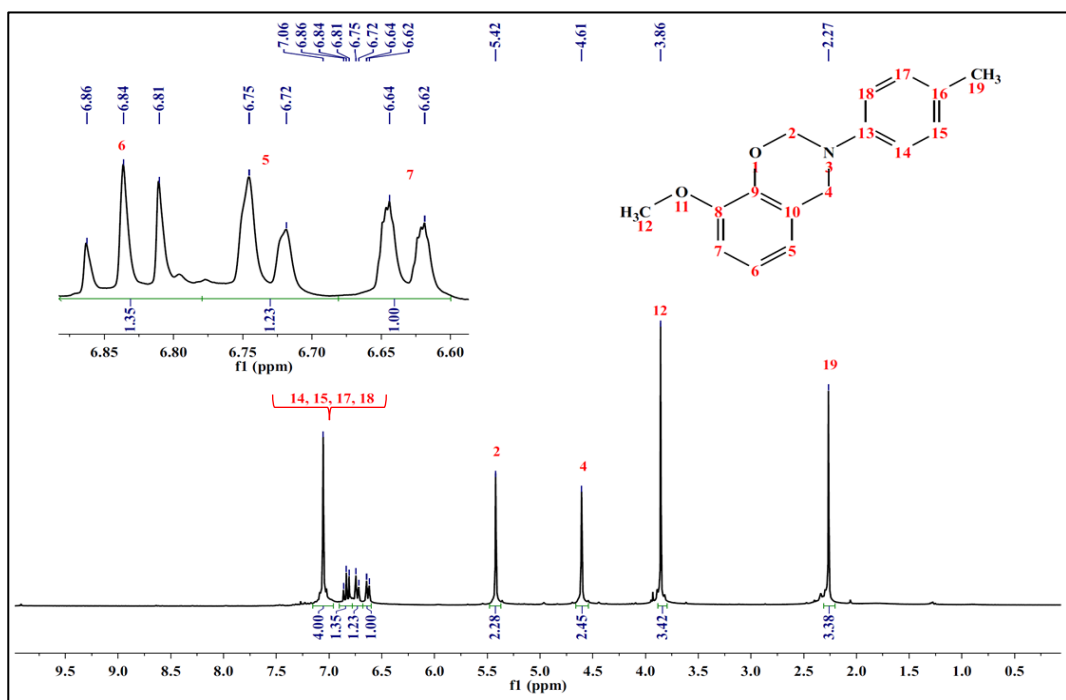
Fonte: Próprio autor.



### GU-pt (3)

No espectro de RMN-<sup>1</sup>H da GU-pt (3) (Figura 12) pode-se observar o multiplete em 7,06 ppm, atribuído ao acoplamento dos prótons 14, 15, 17 e 18 do anel aromático, referentes ao grupo amino. Singletos em 5,42 e 4,61 ppm, característicos das benzoxazinas, são referentes aos prótons das metilas O-CH<sub>2</sub>-N (2) e Ar-CH<sub>2</sub>-N (4), respectivamente. E o singlete em 2,27 ppm foi atribuído aos prótons da metila 19, ligada ao anel aromático do grupo amino na posição *para*.

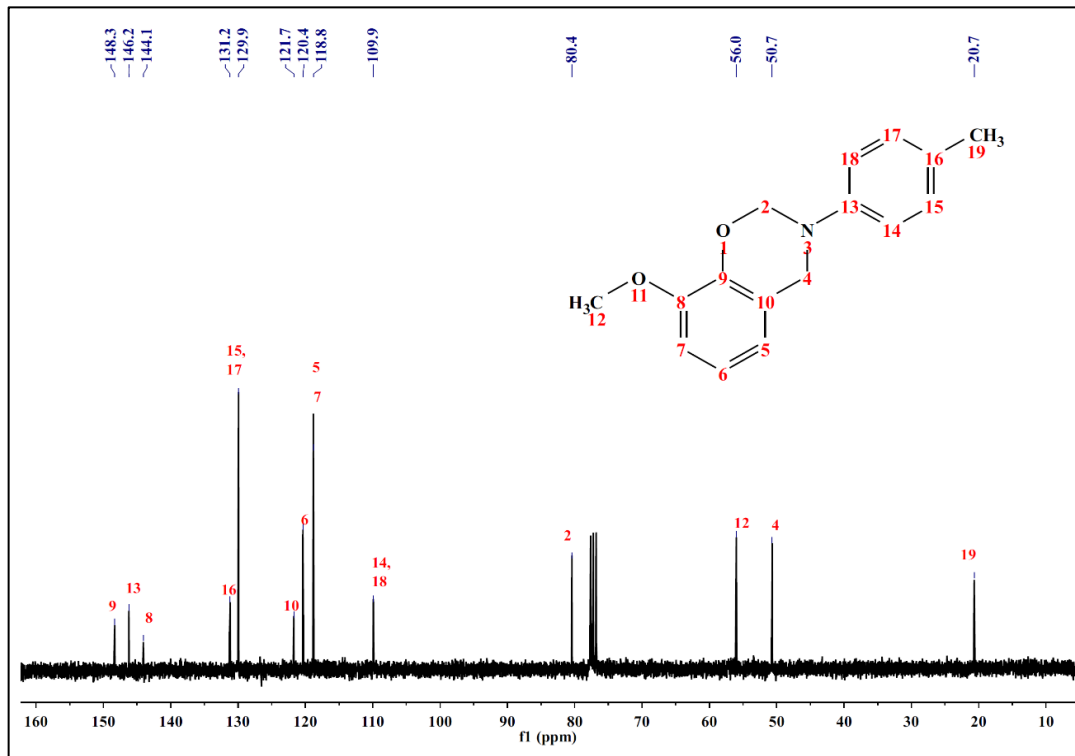
Figura 12 – Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de GU-pt.



Fonte: Próprio autor

E para o espectro de RMN-<sup>13</sup>C da GU-pt (3) (Figura 13) foram observados sinais de carbono dos grupos metila, O-CH<sub>2</sub>-N (2) e Ar-CH<sub>2</sub>-N (4), em 80,4 e 50,7 ppm, respectivamente. Os carbonos do grupo amino substituído no anel oxazínico possuem sinais em: 146,21 ppm referente ao carbono 13 ligado ao nitrogênio, e sinais dos carbonos aromáticos 14/ 18 e 15/ 17 foram observados em 129,92 e 109,90 ppm, respectivamente. O sinal do carbono aromático 16 foi encontrado em 131,2 ppm, enquanto que o sinal em 20,7 ppm foi atribuído ao carbono 19 da metila substituída no grupo amino, na posição *para* do anel aromático.

Figura 13 – Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de GU-pt.



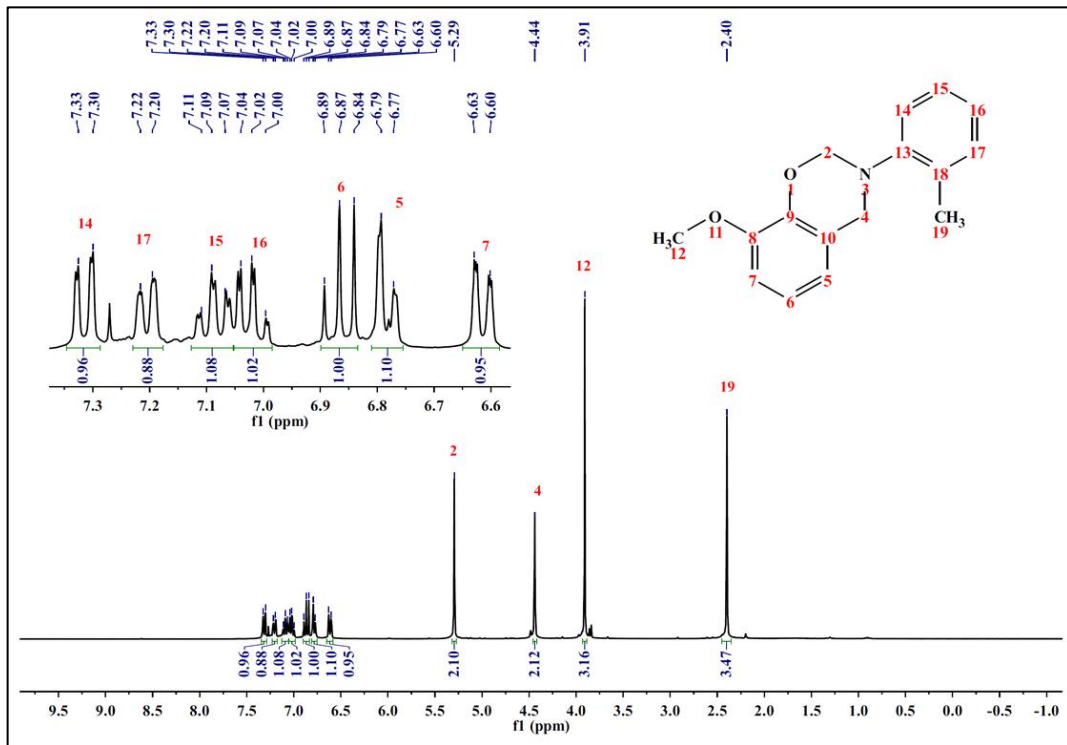
Fonte: Próprio autor

#### GU-ot (4)

No espectro de RMN-<sup>1</sup>H (Figura 14) da GU-ot (4), a região aromática que compreende o duplete em 7,33 ppm (1H, d,  $J = 7,8$  Hz), o duplete em 7,19 ppm (1H, d,  $J = 7,3$  Hz), o triplo em 7,09 ppm (1H, t,  $J = 7,9$  Hz) e o duplete em 7,02 (1H, d,  $J = 7,3$  Hz) foram atribuídos aos prótons 14, 17, 15 e 16, do anel aromáticos, referentes ao grupo amino. Os dois singletos em 5,29 e 4,44 ppm são aqueles referentes aos prótons das metilas, O-CH<sub>2</sub>-N (2) e Ar-CH<sub>2</sub>-N (4), respectivamente. E o singlete em 2,40 ppm foi atribuído aos prótons 19 da metila ligada ao anel aromático do grupo amino na posição *orto*.

Para espectro de RMN-<sup>13</sup>C (Figura 15) da GU-ot (3) os sinais dos carbonos das metilas O-CH<sub>2</sub>-N (2) e Ar-CH<sub>2</sub>-N (4) foram encontrados em 81,5 e 50,8 ppm, respectivamente. Os sinais de carbonos do grupo amino substituído no anel oxazínico foram encontrados em 146,3 ppm, referente ao carbono 13, ligado ao nitrogênio e os sinais dos carbonos aromáticos 14, 15, 16, 17 e 18 foram observados em 132,32, 131,18, 124,38, 126,85 e 109,73 ppm, respectivamente. E o sinal em 18,45 ppm foi atribuído ao carbono 19, da metila substituída na posição *orto* do anel aromático.

Figura 14 – Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de GU-ot.

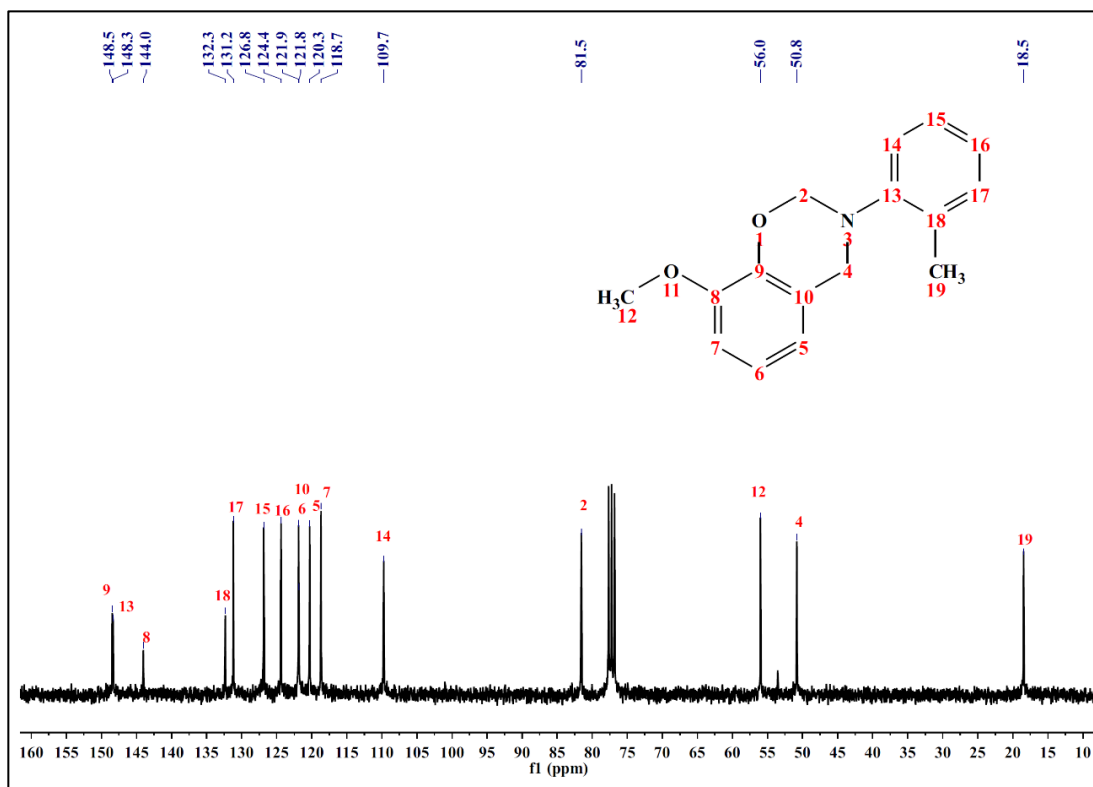


Fonte: Próprio autor.

### GU-cy (5)

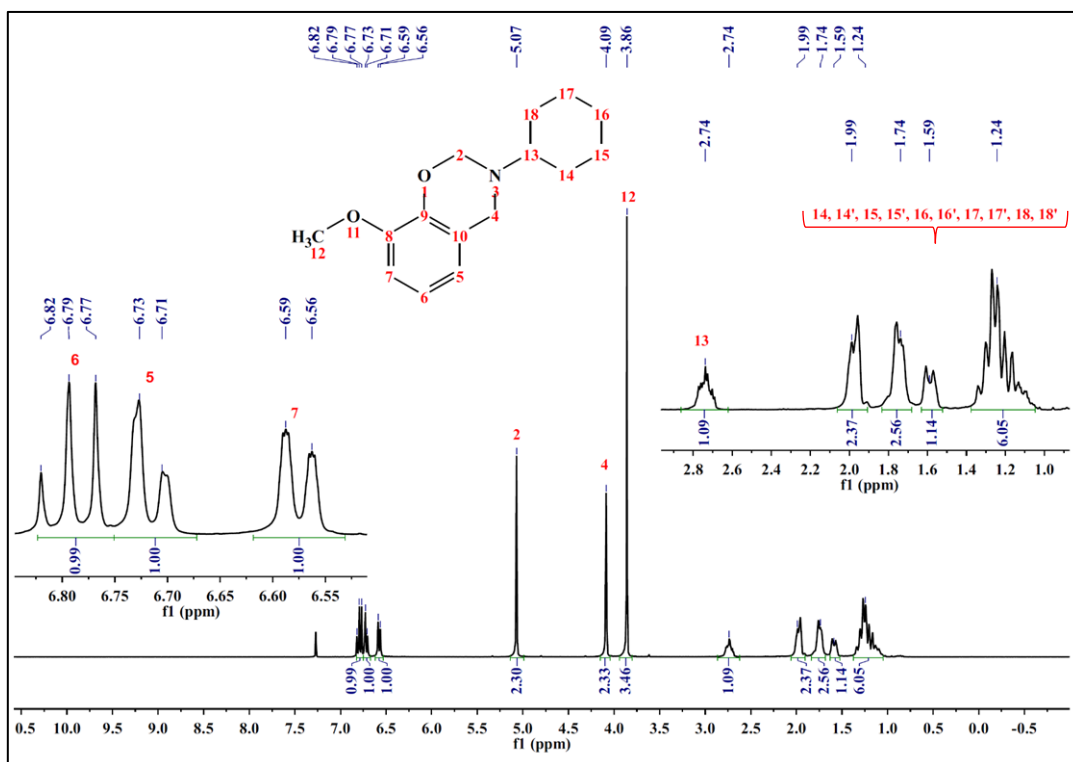
No espectro de RMN-<sup>1</sup>H (Figura 16) da GU-cy (4), os dois singletos característicos de benzoxazinas, O-CH<sub>2</sub>-N (2) e Ar-CH<sub>2</sub>-N (4), encontram-se em 5,07 e 4,09 ppm, respectivamente. A região mais protegida entre 2,90 e 1,00 ppm é referente aos prótons alifáticos encontrados no grupo amino, tendo em 2,74 ppm o multipletto referente ao próton 13 e de 2,10 a 1,00 ppm os prótons 14, 14', 15, 15', 16, 16', 17, 17', 18 e 18'.

Figura 15 – Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de GU-ot.



Fonte: Próprio autor.

Figura 16 – Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de GU-cy



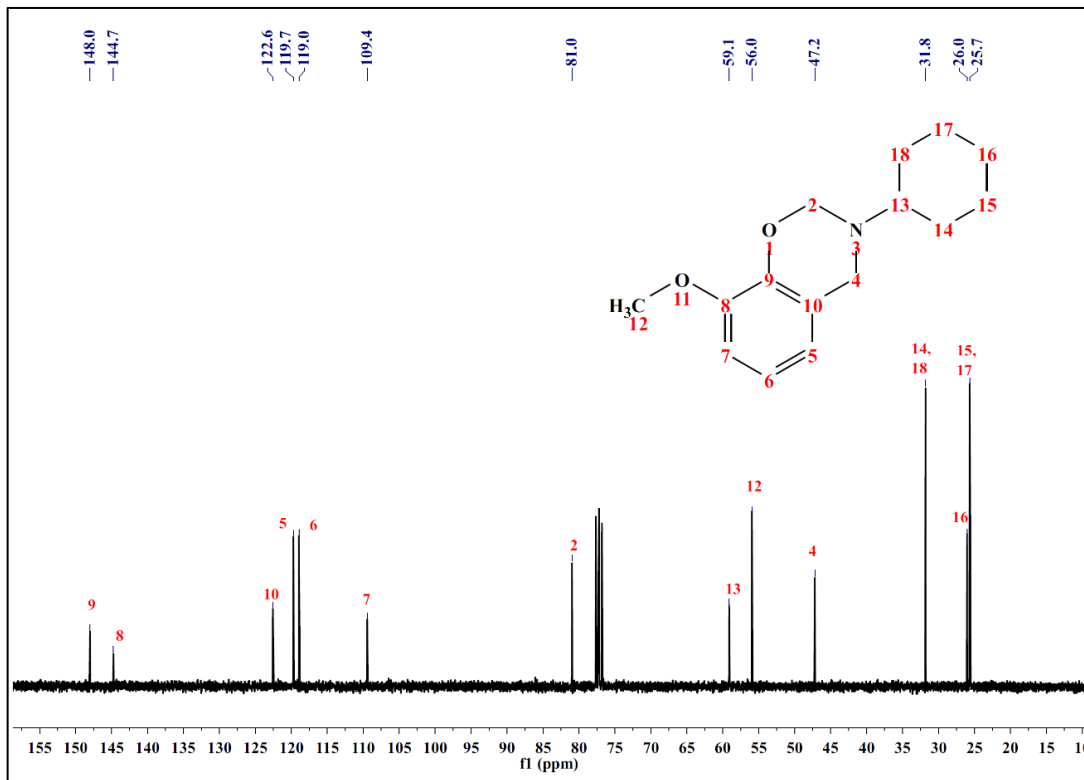
Fonte: Próprio autor.

No espectro de RMN-<sup>13</sup>C (Figura 17) da GU-cy (5), sinais de carbono das metilas, O-CH<sub>2</sub>-N (2) e Ar-CH<sub>2</sub>-N (4), foram encontrados em 81,0 e 47,2 ppm, respectivamente e os carbonos do grupo amino substituído no anel oxazínico apresentaram os seguintes sinais: o sinal em 59,1 ppm é referente ao carbono 13 ligado ao nitrogênio, e os sinais dos carbonos aromáticos 14/18, 15/17 e 16 foram encontrados em 31,8, 26,0 e 25,7 ppm, respectivamente.

### GU-fu (6)

Através do espectro de RMN-<sup>1</sup>H (Figura 18) da GU-fu (6), pode-se analisar o duplete em 7,40 ppm (1H, d,  $J = 1,9$  Hz) atribuído ao próton 17 do grupo amino. O duplete de duplete em 6,33 ppm (1H, dd,  $J = 3,2$  Hz) foi atribuído ao próton 16, enquanto que o duplete em 6,25 ppm (1H, d,  $J = 3,2$  Hz) foi atribuído ao próton 15 do grupo amino. O sinal em 4,02 ppm é referente aos prótons 13 e 13' da metila ligada ao nitrogênio do grupo amino substituído no anel oxazínico, e os dois singletos observados em 4,98 e 3,96 ppm são referentes as metilas, O-CH<sub>2</sub>-N (2) e Ar-CH<sub>2</sub>-N (4), respectivamente.

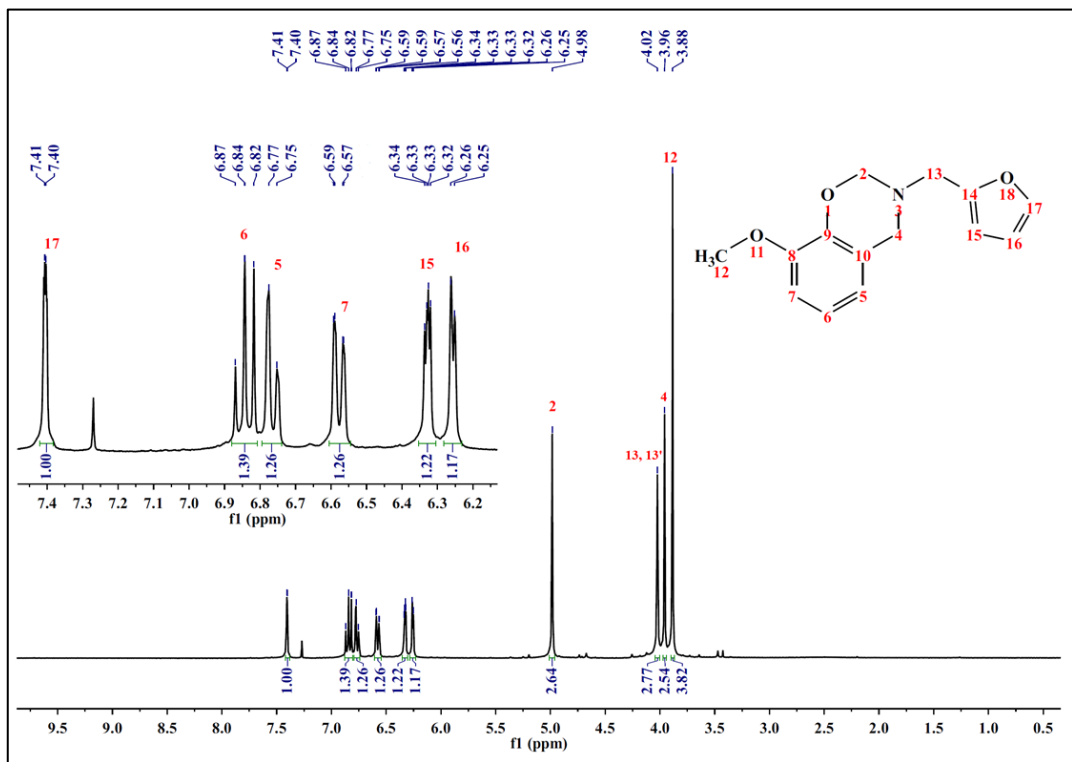
Figura 17 – Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de GU-cy.



Fonte: Próprio autor.

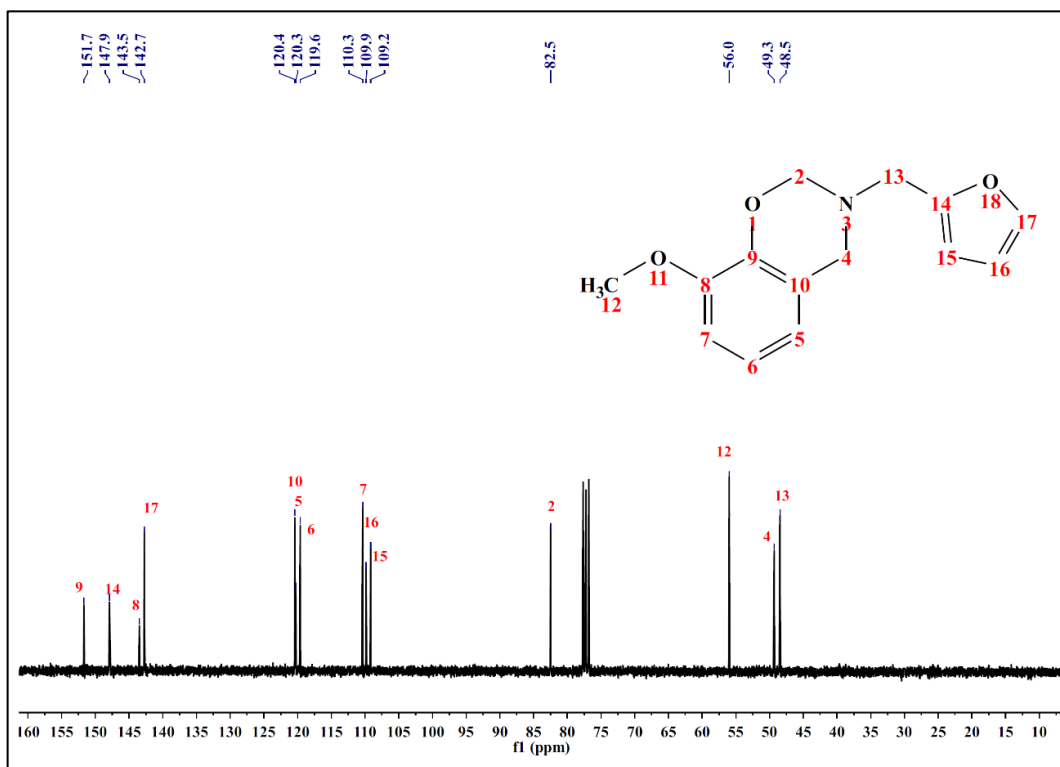
O espectro de RMN-<sup>13</sup>C (Figura 19) da GU-fu (6), entre os sinais referentes ao grupo amino substituído no anel oxazínico, encontram-se: o sinal do carbono 13, ligado diretamente ao nitrogênio foi encontrado em 48,5 ppm, enquanto que os sinais para os carbonos 14, 17, 15 e 16 foram atribuídos aos deslocamentos químicos 147,9, 142,7, 109,2 e 109,9 ppm, respectivamente. E por fim, foram observados os sinais dos carbonos das metilas, O-CH<sub>2</sub>-N (2) e Ar-CH<sub>2</sub>-N (4), em 82,5 e 49,3 ppm.

**Figura 18** – Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de GU-fu.



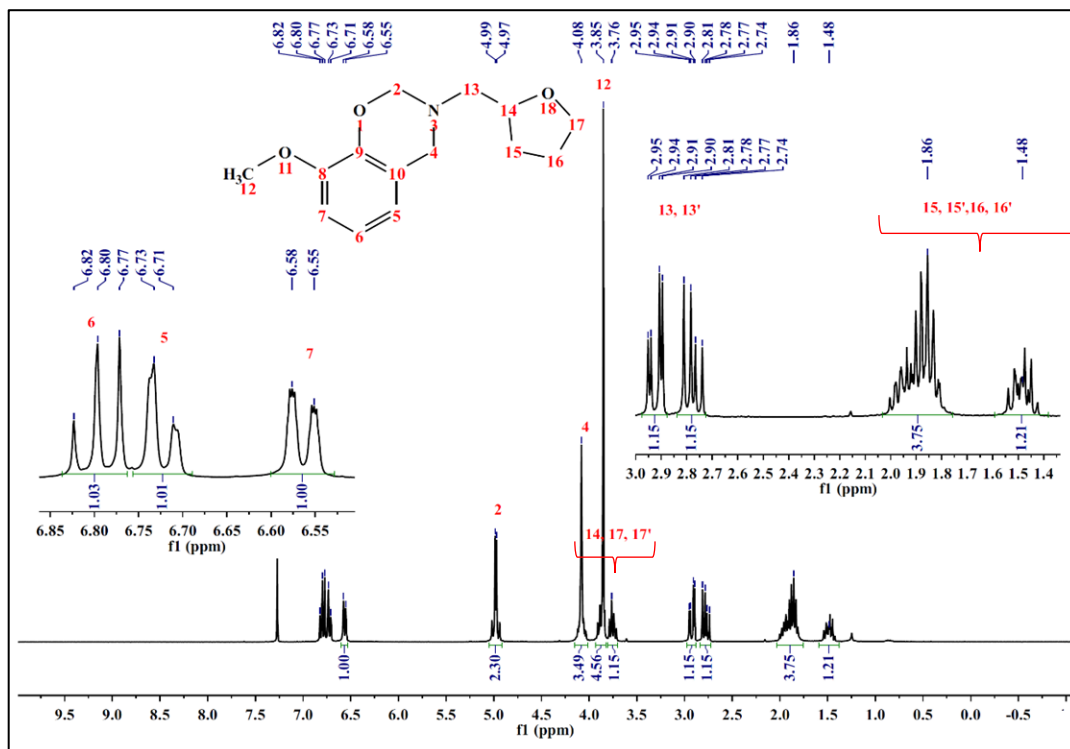
Fonte: Próprio autor.

Figura 19 – Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de GU-fu.



Fonte: Próprio autor.

Figura 20 – Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de GU-thf.



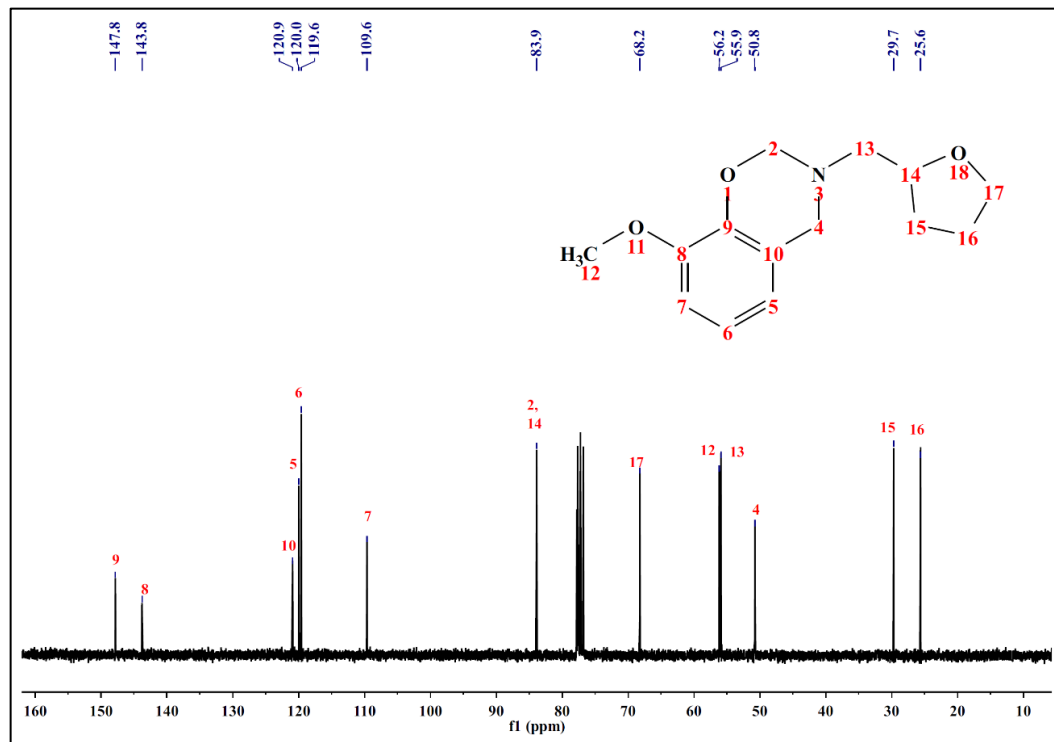
Fonte: Próprio autor.

## GU-thf (7)

Pode-se analisar através do espectro de RMN-<sup>1</sup>H (Figura 20) da GU-thf (7), que o multipletto em 4,98 ppm é referente aos prótons da metila O-CH<sub>2</sub>-N (2) e o sinal em 4,08 ppm é referente aos prótons da metila Ar-CH<sub>2</sub>-N (4). A região de multipletos entre 4,00 e 3,60 ppm foi atribuída aos prótons 14, 17 e 17' do grupo amino, e os sinais de dupletto de dupletto em 2,93 ppm (1H, dd,  $J = 13,5$  Hz e  $J = 3,5$  Hz) e 2,77 ppm (1H, dd,  $J = 13,5$  Hz e  $J = 8,2$  Hz) foram atribuídos aos prótons 13 e 13' referentes a metila do grupo amino. Por fim, a região de multipletos entre 2,05 e 1,40 ppm foi atribuída aos prótons 15, 15', 16 e 16', da metila referentes ao grupo amino.

Para o espectro de RMN-<sup>13</sup>C (Figura 21) da GU-thf (7), foram observados os sinais dos carbonos das metilas, O-CH<sub>2</sub>-N (2) e Ar-CH<sub>2</sub>-N (4), em 83,9 e 50,8 ppm, respectivamente. Sinais do grupo amino substituído na oxazina foram encontrados em 83,9, 68,2, 29,7 e 25,6 ppm, atribuídos aos carbonos 14, 17, 15 e 16, respectivamente. E o carbono 13, ligado diretamente ao nitrogênio foi encontrado em 55,9 ppm.

**Figura 21** – Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de GU-thf.



Fonte: Próprio autor.



Considerando as diferentes estruturas de aminas utilizadas para a síntese das benzoxazinas, era esperado que os prótons das metilas do anel de oxazina (posições 2 e 4) apresentassem deslocamentos químicos distintos. Os átomos de hidrogênio das metilas O-CH<sub>2</sub>-N (posição 2) e Ar-CH<sub>2</sub>-N (posição 4) de GU-cy (5), GU-fu (6) e GU-thf (7), derivados das aminas não conjugadas apresentaram absorções entre 5,06 e 4,91 (posição 2) e entre 4,08 e 4,01 (posição 4), conforme descrito na Tabela 1.

No caso das benzoxazinas GU-a (2), GU-pt (3) e GU-ot (4), obtidas a partir de aminas conjugadas, os sinais, atribuídos aos prótons das metilas, são observados com deslocamentos químicos mais elevados do que os observados para derivados das aminas não conjugadas. Estes dados estão de acordo com a basicidade mais baixa destes átomos de nitrogênio, uma vez que os elétrons não ligantes estão em ressonância com o anel aromático, reduzindo a densidade eletrônica em torno das posições 2 e 4, diminuindo assim o efeito de blindagem sobre esses núcleos.

As análises de RMN-<sup>13</sup>C também confirmaram as estruturas químicas das benzoxazinas sintetizadas. Um sinal observado em comum para todos os compostos foi detectado em aproximadamente 56,0 ppm, o qual é atribuído ao carbono do grupo metóxi, originado a partir do guaiacol. Os deslocamentos químicos dos carbonos das metilas na posição 2 de benzoxazinas, GU-a (2), GU-pt (3) e GU-ot (4) apresentaram valores menores do que os derivados de amina não conjugadas, GU-cy (5), GU-fu (6) e GU-thf (7). Em contraste com essa observação, os carbonos das metilas na posição 4, dos derivados de aminas não-conjugadas, mostraram desvios químicos mais baixos do que os atribuídos aos derivados de aminas conjugadas (Tabela 1).

**Tabela 1** – Deslocamentos químicos de núcleos de átomos de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C no anel de oxazina observado por RMN.

Núcleos atômicos	Deslocamentos químicos (ppm)					
	GU-a (2)	GU-pt (3)	GU-ot (4)	GU-cy (5)	GU-fu (6)	GU-thf (7)
O-CH <sub>2</sub> -N (2)	5,43	5,42	5,29	5,07	4,98	4,98
Ar-CH <sub>2</sub> -N (4)	4,63	4,61	4,44	4,09	3,96	4,08
O-CH <sub>2</sub> -N (2)	79,8	80,4	81,5	81,0	82,5	83,9
Ar-CH <sub>2</sub> -N (4)	50,2	50,7	50,8	47,2	49,3	50,8

Fonte: Próprio autor.

### **5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)**

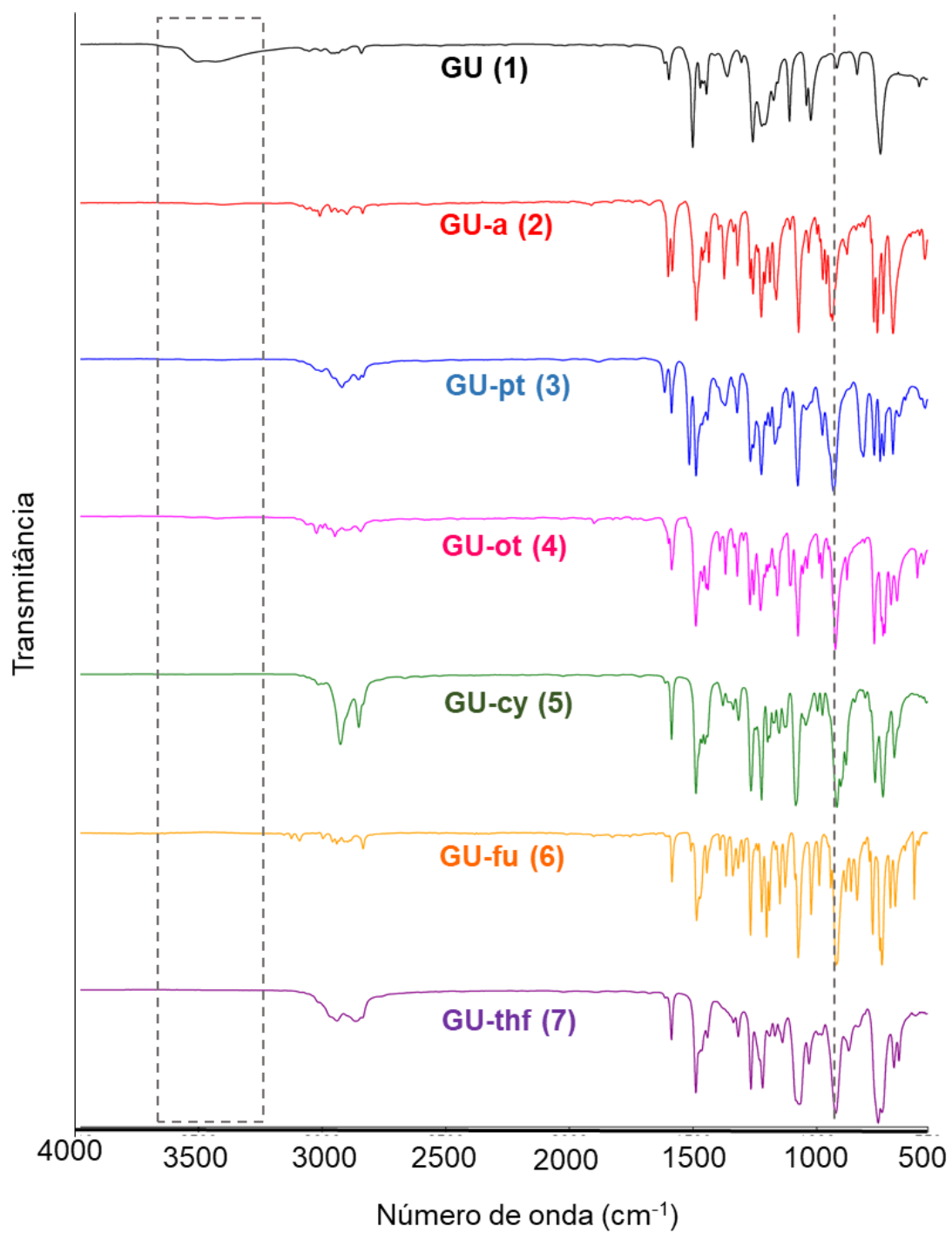
Na Figura 22 são comparados os espectros de FT-IR do guaiacol e das novas benzoxazinas. A banda larga característica em  $3509\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação O-H presente no espectro do guaiacol, está completamente ausente nos espectros das benzoxazinas (2-7), indicando a transformação do grupo hidroxilo. As bandas em  $1600$  e  $1583\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento C=C do anel de benzeno e a banda de absorção em  $1485\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com o modo vibracional característico da ligação C-H no plano do anel de benzeno tri-substituído. A presença do grupo metoxila no anel benzênico do guaiacol é confirmado por duas bandas de absorbância: cerca de  $1266\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$  e outra cerca de  $1040\text{-}1028\text{ cm}^{-1}$ , atribuída aos estiramentos C-O-C assimétricos e simétricos, respectivamente. A formação do anel oxazínico fundido com o anel benzeno (=C-O-C) foi confirmada pelo aparecimento das bandas de absorbância entre  $1222$  a  $1217\text{ cm}^{-1}$  e  $1083$  a  $1073\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, a principal evidência observada pela análise FT-IR confirmando a síntese bem sucedida dos novos monômeros foi a observação de uma banda forte em torno de  $920\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada diretamente às benzoxazinas (NING; ISHIDA, 1994).

### **5.2.3 Espectrometria de Massas de Alta Resolução (HR-MS)**

As benzoxazinas derivadas do guaiacol foram caracterizadas através de espectrometria de massas de alta resolução, a fim de demonstrar o sinal do íon molecular  $[M+H]^+$ , comprovando a estrutura química proposta dos monômeros sintetizados.

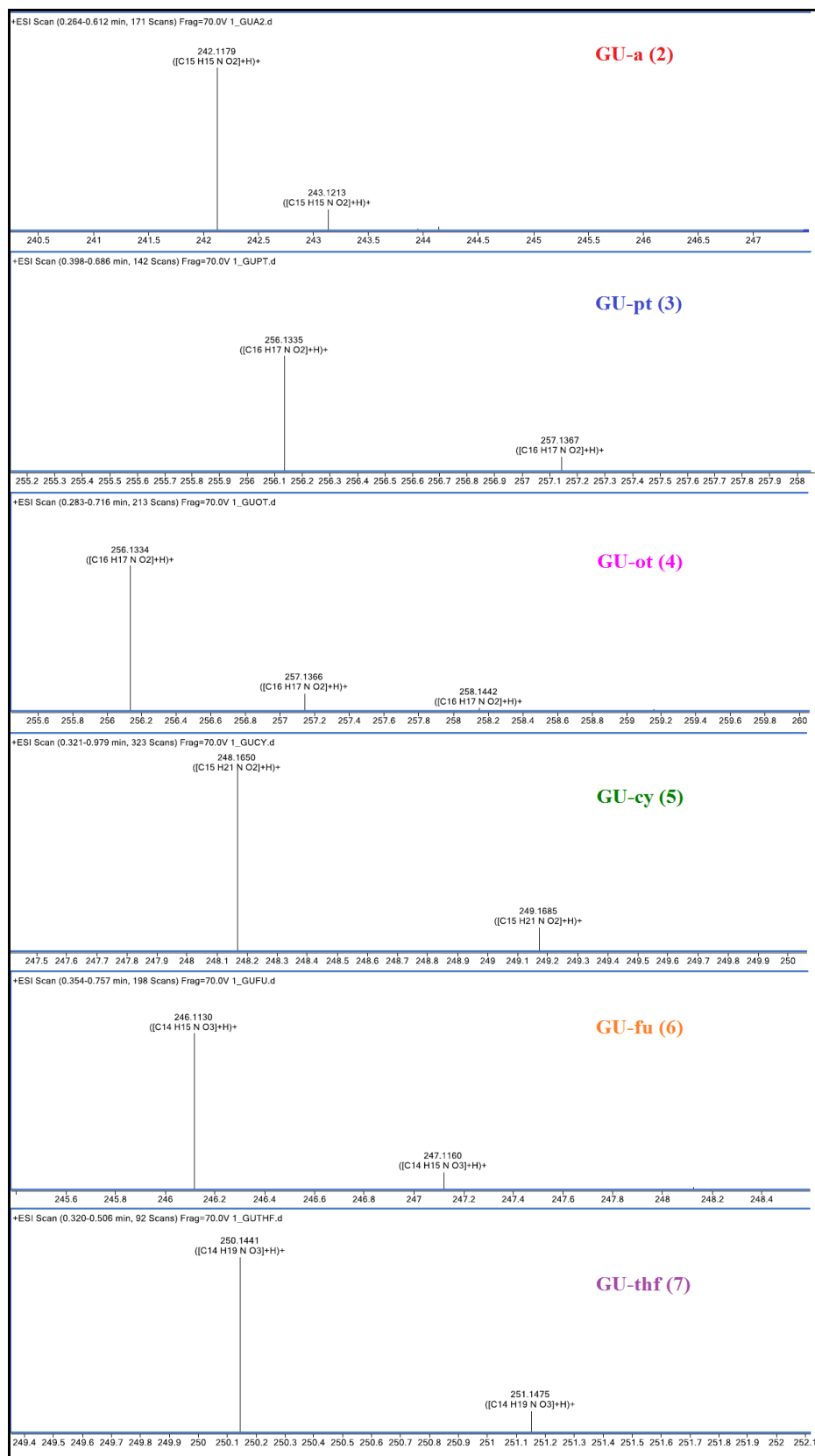
Na Tabela 2 e Figura 23 pode-se comparar os espectros e valores de massas molares das novas benzoxazinas. Observou-se os sinais principais correspondentes a cada íon molecular  $[M+H]^+$  de cada benzoxazina. Todos os valores encontrados aproximam-se muito e até se igualam a massa molar do composto esperado, com erros de no máximo de  $0.06\text{ ppm}$ .

Figura 22 – Espectro FT-IR das novas benzoxazinas.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 23 – Espectros de massas das benzoxazinas derivadas do guaiacol.**



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 2** – Massas molares das novas benzoxazinas derivadas do guaiacol.

Benzoxazinas	Massas molares (íon molecular (m/z))		
	[M+H] <sup>+</sup> (Observado)	[M+H] <sup>+</sup> (Esperado)	Erro (ppm)
<b>Gu-a (2)</b>	242,1179	242,1181	0,03
<b>GU-pt (3)</b>	256,1335	256,1338	0,04
<b>GU-ot (4)</b>	256,1334	256,1338	0,06
<b>GU-cy (5)</b>	248,1650	248,1651	0,016
<b>GU-fu (6)</b>	246,1130	246,1130	0,0
<b>GU-thf (7)</b>	250,1441	250,1443	0,03

Fonte: Próprio autor.

### 5.3 Avaliação das propriedades térmicas das novas benzoxazinas derivadas do guaiacol

#### 5.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Uma vez que as benzoxazinas têm potenciais aplicações nos campos de polímeros e ciências dos materiais, seu comportamento térmico foi analisado por calorimetria exploratória diferencial não-isotérmica (DSC), como mostrado na Figura 24. As temperaturas de polimerização de início ( $T_{onset}$ ) e máximo ( $T_{pol}$ ), bem como as temperaturas de fusão ( $T_{fusão}$ ) das benzoxazines sintetizadas estão resumidas na Tabela 3.

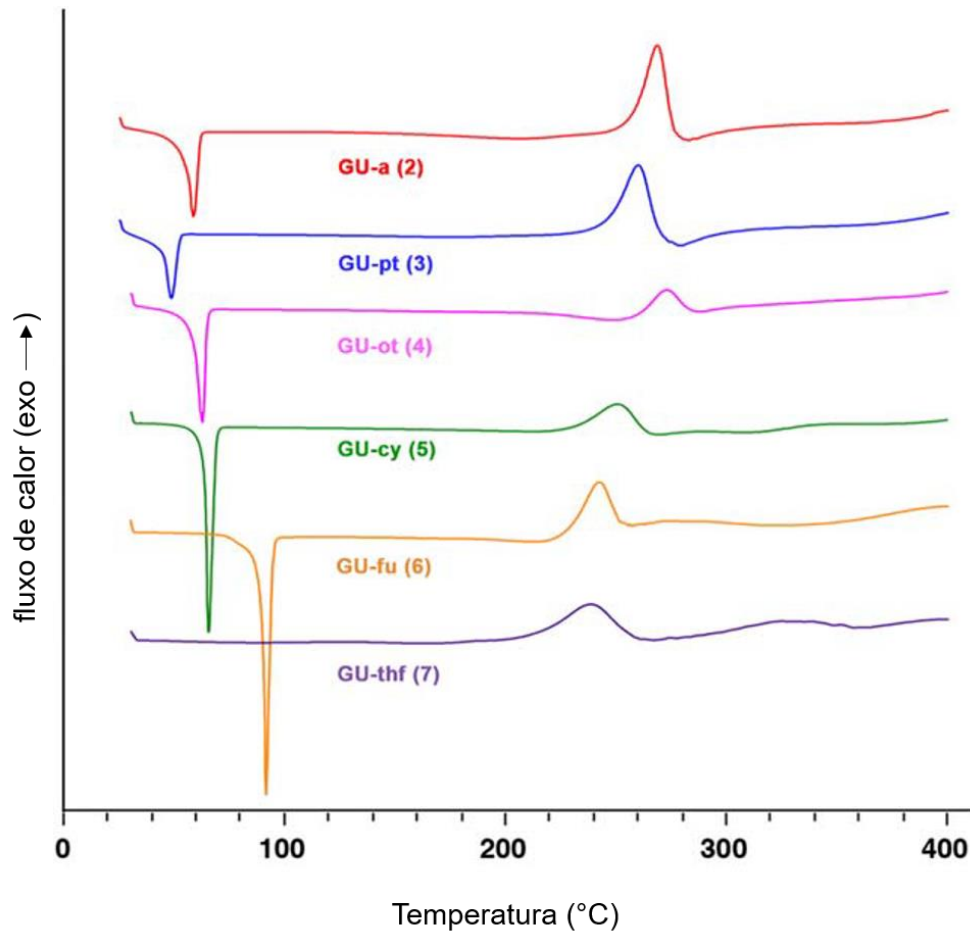
Os eventos endotérmicos observados nos termogramas das benzoxazinas 2 a 6 estão relacionados aos pontos de fusão desses compostos, refletindo a alta pureza dos monômeros preparados. Excepcionalmente, o pico endotérmico está ausente na benzoxazina 7 (GU-thf), que apresenta-se como um líquido à temperatura ambiente, e está de acordo com os resultados anteriores relatados na literatura

(KOTZEBUE et al., 2016). Os eventos exotérmicos representam a faixa de temperatura de polimerização das benzoxazinas a partir do guaiacol (de 200 a 290 °C). Os monômeros contendo as aminas conjugadas, GU-a (2), GU-pt (3) e GU-ot (4), apresentaram temperaturas mais altas de polimerização ( $T_{pol}$ ) do que os outros compostos contendo as aminas não conjugadas, GU-cy (5), GU-fu (6) e GU-thf (7). Isto é consistente com resultados anteriores, onde pode-se observar a influência das diferentes aminas na estabilidade do anel oxazínico (KOTZEBUE et al., 2016). As benzoxazines contendo aminas conjugadas requerem maiores quantidades de energia para abrir um anel oxazínico e estabilizar a espécie aberta, uma vez que a estrutura intermediária formada, um carbocátions (imínio), que é menos estabilizado do que os seus análogos não conjugados, devido à disponibilidade reduzida dos elétrons não ligantes, do átomo de nitrogênio, que estão em ressonância com o anel aromático.

Entre as benzoxazines de tipo anilina, GU-a (2), GU-pt (3) e GU-ot (4), essa diferença nos valores de  $T_{pol}$  também foi observada. Embora a basicidade de suas aminas primárias (na forma protonada) diminua na ordem de *p*-toluidina (pKa 55,10) > anilina (pKa 54,6) > *o*-toluidina (pKa 54,44), os picos exotérmicos das temperaturas máximas de polimerização ( $T_{pol}$ ) das benzoxazines relacionadas, aumentam. *o*-Toluidina é ligeiramente menos básico do que a anilina devido à inibição estérica do efeito da protonação (SIP) (Smith, 2017).

Embora a presença de um grupo doador de elétrons (metila), localizado *orto* ao grupo amino, possa aumentar a densidade de elétrons ao redor do átomo de nitrogênio, e promover a abertura do anel, como observado para GU-pt (3) ( $T_p$  52 °C), o efeito de repulsão estérica domina e explica porque a temperatura de polimerização ( $T_{pol}$ ) de GU-ot (4) a 273 °C é superior a 268 °C de GU-a (2).

**Figura 24** – Termogramas do DSC de benzoxazinas à base de guaiacol.



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 3** – Propriedades térmicas de benzoxazinas à base de guaiacol obtidas a partir de análises DSC.

Compostos	DSC			
	$T_{fus}$ (°C)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{pol}$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
<b>GU-a (2)</b>	58	256	268	144
<b>GU-pt (3)</b>	48	245	259	152
<b>GU-ot (4)</b>	60	258	272	43
<b>GU-cy (5)</b>	65	230	250	75
<b>GU-fu (6)</b>	91	228	241	87
<b>GU-thf (7)</b>	-	214	238	125

Fonte: Próprio autor.

## 5.4 Avaliação das propriedades térmicas das novas polibenzoxazinas

### 5.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Visto que as polibenzoxazinas são aplicadas principalmente na utilização de materiais de alto desempenho, é de maior interesse polimerizar os monômeros contendo aminas conjugadas. As polibenzoxazinas com grupos aromáticos têm uma maior densidade de reticulação e, por isso, apresentam maior rigidez do polímero final devido à reatividade aumentada proporcionada pelos átomos de carbono aromáticos. Desse modo, foram realizadas as polimerizações dos monômeros de benzoxazina GU-a (2), GU-pt (3), GU-ot (4) e GU-fu (7), contendo grupos aromáticos.

As estabilidades térmicas das polibenzoxazinas derivadas do guaiacol foram estudadas por TGA, sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) (Figura 25), e os dados obtidos estão resumidos na Tabela 4. Entre os polímeros, pode-se observar que a Poly (GU-pt) possui a menor estabilidade térmica, enquanto a Poly (GU-ot) e a Poly (GU-fu) têm as temperaturas de degradação inicial ( $T_{onset}$ ), e as temperaturas de degradação de perda de massa de 5% ( $T_5$ ) muito semelhantes. Observou-se também que, a Poly (GU-fu) apresentou o maior rendimento de carbonização entre as polibenzoxazinas sintetizadas. Esse valor elevado é devido à maior densidade de reticulação promovida pelo anel furano, pois sua posição 5, não substituída, é ativada eletronicamente para que ocorra uma substituição eletrofílica. A maior estabilidade térmica das polibenzoxinas à base de furano, em comparação com as polibenzoxinas à base de anilina, também está relatada na literatura (FROIMOWICZ, et al., 2016).

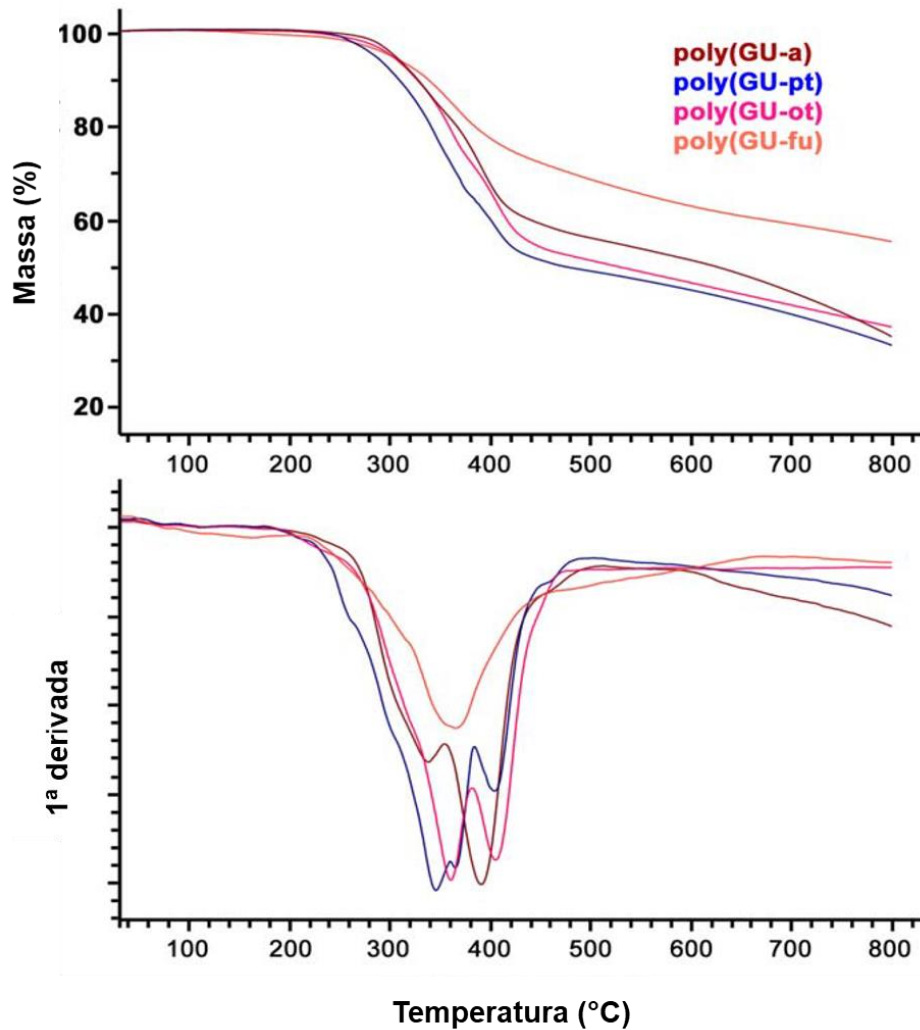
**Tabela 4** – Propriedades térmicas das polibenzoxazinas.

Compostos	TGA			
	$T_{onset}$ (°C)	$T_5$ (°C)	$T_{máx}$ (°C)	Massa(%)
<b>Poly (GU-a)</b>	290	301	390	34
<b>Poly (GU-pt)</b>	266	281	344	32
<b>Poly (GU-ot)</b>	301	298	359	36
<b>Poly (GU-fu)</b>	301	296	364	54

Fonte: Próprio autor.



Figura 25 – Termogramas de TGA das polibenzoxazinas.



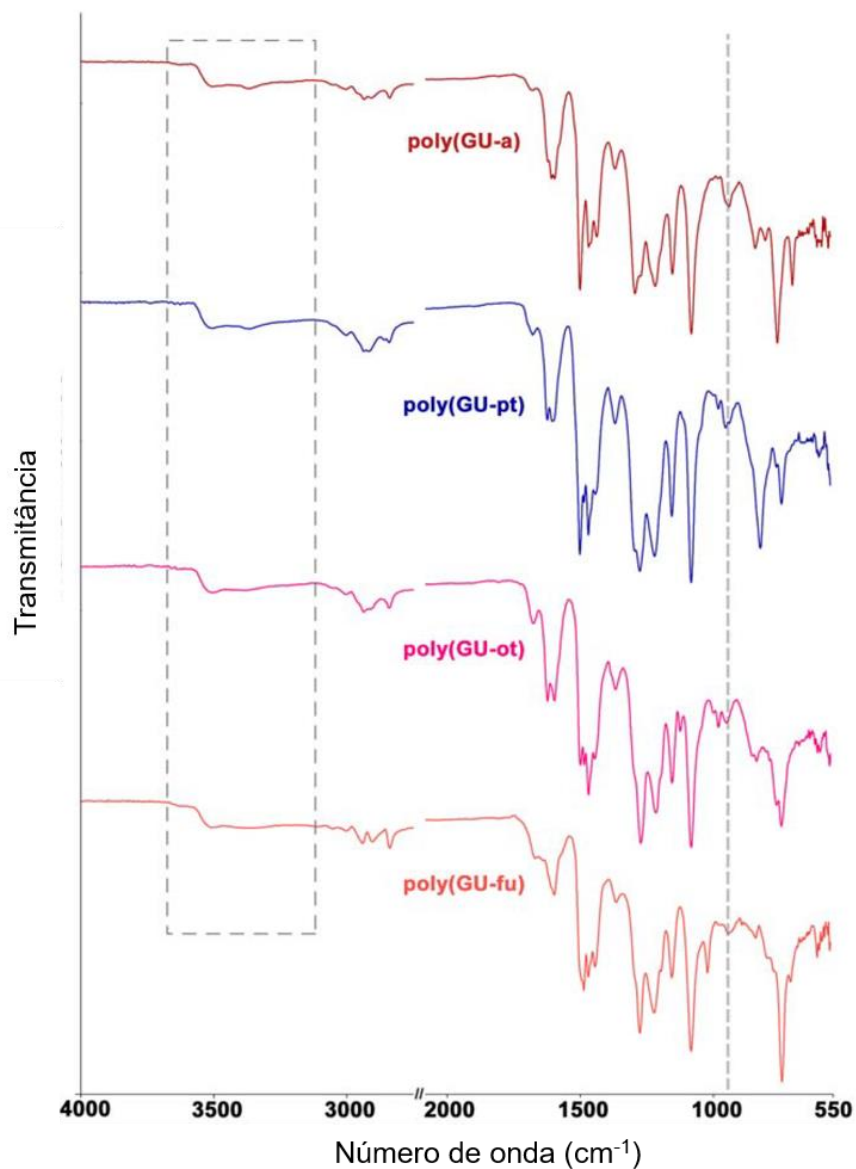
Fonte: Próprio autor.

#### 5.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) da polibenzoxazinas

A polimerização das benzoxazinas derivadas do guaiacol também foi confirmada por análise FT-IR (Figura 26). O principal sinal de polimerização dos monômeros é a diminuição drástica da banda em torno de  $920\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao grupo benzoxazina, o que indica a abertura do anel de oxazina. Também nota-se o surgimento da banda larga centralizada em torno de  $3509\text{ cm}^{-1}$  (estiramento O-H), que

encontrava-se completamente ausentes nos espectros dos monômeros, indicando que a estrutura polimérica contém polibenzoxazinas do tipo fenólica. Os polímeros que contêm aminas conjugadas [Poly (GU-a), Poly (GU-pt) e Poly (GU-ot) ] apresentaram deslocamentos da banda relacionada ao estiramento C=C, indicando substituição eletrofílica no anel benzeno. Por outro lado, o estiramento C=C da Poly (GU-fu) foi mantido quando comparado ao seu monômero, indicando que a substituição eletrofílica ocorreu principalmente no grupo furano, já que a banda O-H também está evidente.

**Figura 26** – Espectro FTIR de polibenzoxazinas.



Fonte: Próprio autor.

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho relatou a síntese de uma reação multicomponente (*one-pot*) de monômeros benzoxazínicos com o uso de aquecimento assistido por microondas. Em comparação com outras metodologias sintéticas descritas na literatura, este procedimento reduziu significativamente o tempo de reação, sem pôr em risco os rendimentos e aumentando a eficácia da reação. Os novos produtos derivados do guaiacol foram obtidos com bons rendimentos, em cerca de 60 a 80%, e tiveram suas estruturas químicas completamente caracterizadas por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , FT-IR e HR-MS, confirmando que este derivado da lignina pode ser considerado um material de partida interessante para a síntese de benzoxazinas. As análises térmicas (TGA e DSC) revelaram o grande potencial desses novos materiais, devido à sua boa estabilidade térmica e ampla faixa de processabilidade. Esta combinação de um material de origem natural, com síntese orgânica sem solvente e assistida por microondas, pode abrir uma nova janela de oportunidades proporcionando uma nova rota para a obtenção de benzoxazinas ecologicamente corretas. Numa perspectiva sintética, esta abordagem é suficientemente versátil para acelerar o desenvolvimento de novas benzoxazinas e, por conseguinte, expandir a biblioteca desta classe de resinas.

## REFERÊNCIAS

AGAG T., JIN L., ISHIDA H. A new synthetic approach for difficult benzoxazines: Preparation and polymerization of 4,40-diaminodiphenyl sulfone-based benzoxazine monomer. **Polymer**, Guildford, v. 50, p. 5940 – 5944, 2009.

ANASTAS, P.; WARNER, J. **Green Chemistry: Theory and Practice**. 1. ed. New York: Oxford University Press, 1998.

ARSLAN M., KISKAN B., YAGCI Y. Benzoxazine-Based Thermosets with Autonomous Self-Healing Ability. **Macromolecules**, Washington, v. 48, p. 1329 – 1334, 2015.

ATTANASI O. A., BEHALO M. S., FAVI G., LOMONACO D., MAZZETTO S. E., MELE G., PIO I., G. VASAPOLLO. Solvent Free Synthesis of Novel Mono- and Bis-Benzoxazines from Cashew Nut Shell Liquid Components. **Current Organic Chemistry**, CW Soest, v. 16, p. 2613-2621, 2012.

BARROSO S., ABREU A. M., ARAÚJO A. C., COELHO A. M., MAULIDE N., MARTINS A. M. Three-Component Mannich Couplings En Route to Substituted Aminophenol and Benzoxazine Derivatives. **Synlett**, Stuttgart, v. 16, p. 2425 – 2428, 2010.

BOSCHEN S., LENOIR D., SCHERINGER M. Sustainable Chemistry: starting points and prospects. **The Science of Nature**, Augsburg, v. 90, p. 93 – 102, 2003.

BU Q., LEI H., REN S., WANG L., HOLLADAY J., ZHANG Q., TANG J., RUAN R. Phenol and phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v.102, p. 7004 – 7007, 2011.

BURKEE W. J., GLENNIE E. L. M., WEATHERBEE C. Condensation of Halophenols with Formaldehyde and Primary Amines. **Journal Organic Chemistry**, Washington, v. 29, p. 909 – 912, 1964.

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

COMI M., LLIGADAS G., RONDA J. C., GALIA M., CADIZ V. Renewable Benzoxazine Monomers from “Lignin-like” Naturally Occurring Phenolic Derivatives. **Journal of Polymer Science, Part. A: Polymer Chemistry**, California, v. 51, p. 4894 – 4903, 2013.

CONSTANT S., WIENK H. L. J., FRISSEN A. E., PEINDER P., BOELENS R., ES D. S. V., GRISEL R. J. H., WECKHUYSEN B. M., HUIJGEN W. J. J., GOSSELINK R. J. A., BRUIJNINCX P. C. A. New insights into the structure and composition of technical

lignins: a comparative characterization study. **Green Chemistry**, London, v.18, p. 2651 – 2665, 2016.

DENCE C. W., LIN S. Y. **Methods in Lignin Chemistry**, ed. Springer-Verlag, Berlin, 1992.

DUMAS L., BONNAUD L., OLIVIER M., POORTEMAN M., DUBOIS P. Eugenol-based benzoxazine: from straight synthesis to taming of the network properties. **Journal of Materials Chemistry A**, London, v. 3, p. 6012 – 6018, 2015.

DUMAS L., BONNAUD L., OLIVIER M., POORTEMANB M., DUBOISA P. Arbutin-based benzoxazine: en route to an intrinsic water soluble biobased resin. **Green Chemistry**, London, v. 18, P. 4954–4960, 2016.

FROIDEVAUX V., NEGRELL C., CAILLOL S., PASCAULT J.-P., BOUTEVIN B. Biobased Amines: From Synthesis to Polymers; Present and Future. **Chemical Review**, Washington, v. 116, p. 14181–14224, 2016.

FROIMOWICZ P., ARZA C. R., HAN L., ISHIDA H. Smart, Sustainable, and Ecofriendly Chemical Design of Fully Bio-Based Thermally Stable Thermosets Based on Benzoxazine Chemistry. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 9, p. 1921 – 1928, 2016.

GANDINI A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. **Green Chemistry**, London, v. 13, p. 1061 – 1083, 2011.

GAWANDE M.B., BONIFÁCIO V. D. B., LUQUE R., BRANCO P. S., VARMA R. S. Solvent-Free and Catalysts-Free Chemistry: A Benign Pathway to Sustainability. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 7, p. 24 – 44, 2014.

GEDYE R., SMITH F., WESTAWAY K., ALI H., BALDISERA L., LABERGE L., ROUSELL J. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. **Tetrahedron Letters**, Amsterdam, v. 27, 279 – 282, 1986.

GIGUERE R. J., BRAY T. L., M. DUNCAN S., MAJETICH G. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. **Tetrahedron Letters**, Amsterdam, v. 27, p. 4945 – 4948, 1986.

GHOSH N. N., KISKAN B., YAGCI Y. Polybenzoxazines—New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties. **Progress Polymer Science**, Amsterdam, v. 32, p. 1344 – 1391, 2007.

HOLLY F. W., COPE A. C. J. Condensation Products of Aldehydes and Ketones with o-Aminobenzyl Alcohol and o-Hydroxybenzylamine. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 66, p. 1875 – 1879, 1944.

HOZ A., DIAZ-ORTIZ A., MORENO A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. **Chemical Society Review**, London, v. 34, p. 164 – 178, 2005.

INAN T. Y., KARACA B. Y., DOGAN H. Synthesis and characterizations of polybenzoxazines from coal-based products via microwave and conventional heat treatments. **Journal of Applied Polymer Science**, Medford, v. 128, p. 2046 – 2055, 2013.

ISHIDA H., SANDERS D.P. Regioselectivity of the ring-opening polymerization of monofunctional alkyl-substituted aromatic amine-based benzoxazines. **Polymer**, Guildford, v. 42, p. 3115 – 3125, 2001.

ISHIDA H., AGAG T. **Handbook of benzoxazines Resins**, Elsevier, Amsterdam, 2011.

JUSILP C., TAKEICHI T., HIZIROGLU S., RIMDUSIT S. Effect of resin compositions on microwave processing and thermophysical properties of benzoxazine-epoxy-phenolic ternary systems filled with silicon carbide (SiC) whisker. **Polymer Engineering & Science**, Amherst, v. 49, p. 1022 – 1029, 2009.

KAPPE C. O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 43, p. 6250 – 6284, 2004.

KAPPE C. O. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. **Chemical Society Review**, London, v. 37, p. 1127–1139, 2008.

KAPPE C. O., DALLINGER D., MURPHREE S. S. **Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols**, WILEY-VCH, Weinheim, 2009.

KAPPE C. O., PIEBER B., DALLINGER D. Microwave Effects in Organic Synthesis: Myth or Reality? **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 52, p. 1088 – 1094, 2013.

KISKAN B., YAGCI Y. Thermally Curable Benzoxazine Monomer with a Photodimerizable Coumarin Group. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, California, v. 45, p. 1670 – 1676, 2007.

KOTZEBUE L. R. V., RIBEIRO F. W. M., SOMBRA V. G., FEITOSA J. P. A., MELE G., MAZZETTO S. E., LOMONACO D. Spectral and thermal studies on the synthesis and catalyzed oligomerization of novel cardanol-based benzoxazines. **Polymer**, Guildford, v. 92, p. 189 – 200, 2016.

LIU C., SHEN D., SEBASTIAN R. M., MARQUET J., SCHONFELD R. Mechanistic Studies on Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines: A Mechanistically Based Catalyst Design. **Macromolecules**, Washington, v. 44, p. 4616–4622, 2011.

LIU W.-J., JIANG H., YU H.-Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. **Green Chemistry**, London, v. 17, p. 4888 – 4907, 2015.

LLIGADAS G., TUZUN A., RONDA J. C., GALIA M., CADIZ V. Polybenzoxazines: new players in the bio-based polymer arena. **Polymer Chemistry**, London, v. 5, p. 6636 – 6644, 2014.

MANIKANNAN R., MUTHUSUBRAMANIAN S. Synthesis and biological activity of 6-alkyl/chloro-3-{4-(6-alkyl/chloro-2H-benzo[e][1,3]oxazin-3(4H)-yl)phenyl}-3,4-dihydro-2H-benzo[e][1,3]oxazines. **Indian Journal of Chemistry**, New Delhi, v. 49B, p. 1083 – 1087, 2010.

NING X., ISHIDA H. Phenolic Materials via Ring-Opening Polymerization: Synthesis and Characterization of Bisphenol-A Based Benzoxazines and Their Polymers. **Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry**, California, v. 32, p. 1121 – 1129, 1994.

PERREUX L., LOUPY A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic consideration. **Tetrahedron**, Amsterdam, v. 57, p. 9199 – 9223, 2001.

RAQUEZ J. M., DELEGLISE M., LACRAMPE M. F., KRAWCZAK P. Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: A critical review. **Progress in Polymer Science**, Amsterdam, v. 35, p. 487 – 509, 2010.

RIMDUSIT S., JIRAPRAWATTHAGOOL V., TIPTIPAKORN S., COVAVISARUCH S., KITANO T. Characterization of SiC Whisker-Filled Polybenzoxazine Cured by Microwave Radiation and Heat. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, London, v. 11, p. 441 – 453, 2006.

RODRIGUEZ M., PRIETO P., HOZ A., DIAZ-ORTIZ Y., MARTIN D. R., GARCIA J. I. Influence of Polarity and Activation Energy in Microwave– Assisted Organic Synthesis (MAOS). **ChemistryOpen**, Weinheim, v. 4, p. 308 – 317, 2015.

SAHOO S., SEYDIBEYOGLU M. O., MOHANTY A. K., MISRA M. Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 35, p. 4230 - 4237, 2011.

SINI N. K., BIJWE J., VARMA I. K. Renewable Benzoxazine Monomer From Vanillin: Synthesis, Characterization, and Studies on Curing Behavior. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, California, v. 52, p. 7–11, 2014.

SMITH M. B., **Organic Synthesis**, 7th ed.; Academic Press, New York, 2017.

WANG C., SUN J., LIU X., SUDO A., T. ENDO. Synthesis and copolymerization of fully bio-based benzoxazines from guaiacol, furfurylamine and stearylamine. **Green Chemistry**, London, v. 14, p. 2799 - 2806 2012.

WU R. L., WANG X. L., LI F., LI H. Z., WANG Y. Z. Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 100, p. 2569 – 2574, 2009.

XU H., ZHANG W., LU Z., ZHANG G. Hybrid polybenzoxazine with tunable properties. **RSC Advances**, London, v. 3, p. 3677 – 3682, 2013.

XU C., ARANCON R. A. D., LABIDID J., LUQUE R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. **Chemical Society Reviews**, London, v. 43, p. 7485 – 7500, 2014.

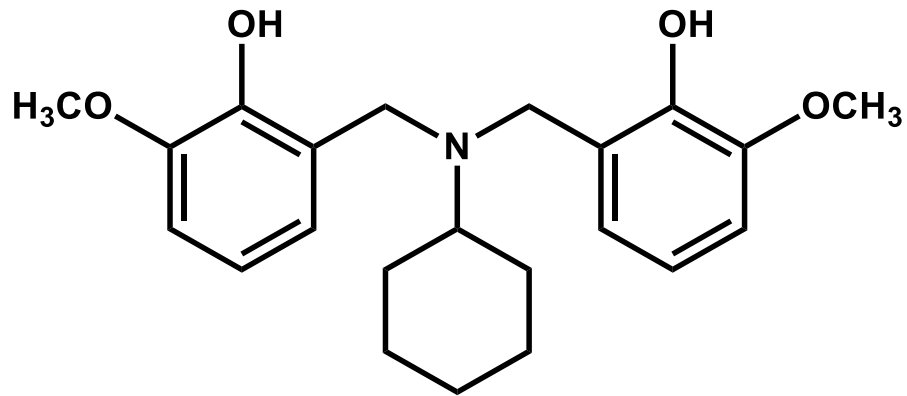
YAGCI Y., KISKAN B., GHOSH N. N. Recent advancement on polybenzoxazine—A newly developed high performance thermoset. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, California, v. 47, p. 5565 – 5576, 2009.

ZHANG C.-X., DENG Y.-Y., ZHANG Y.-Y., YANG P., GU Y. Study on products and reaction paths for synthesis of 3,4-dihydro-2H-3-phenyl-1,3-benzoxazine from phenol, aniline and formaldehyde. **Chinese Chemical Letters**, Amsterdam, v. 26, p. 348 – 352, 2015.



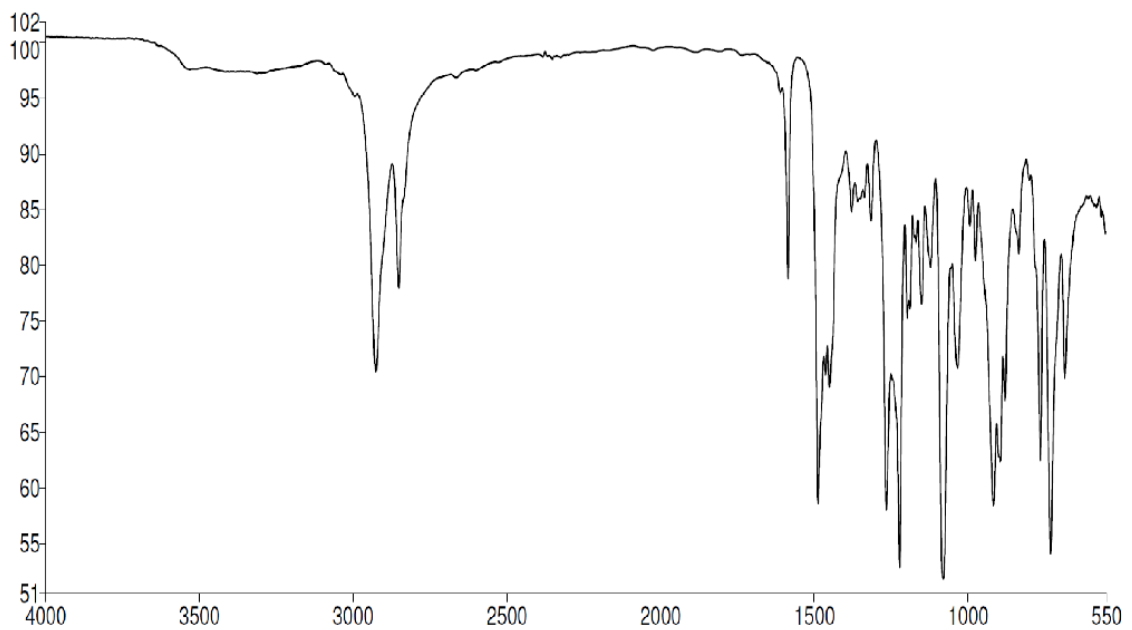
## APÊNDICE A – ESTRUTURA QUÍMICA E ESPECTROS DO AMINO(BISFENOL)

**Figura 27** – Estrutura do subproduto do tipo amino(bisfenol).



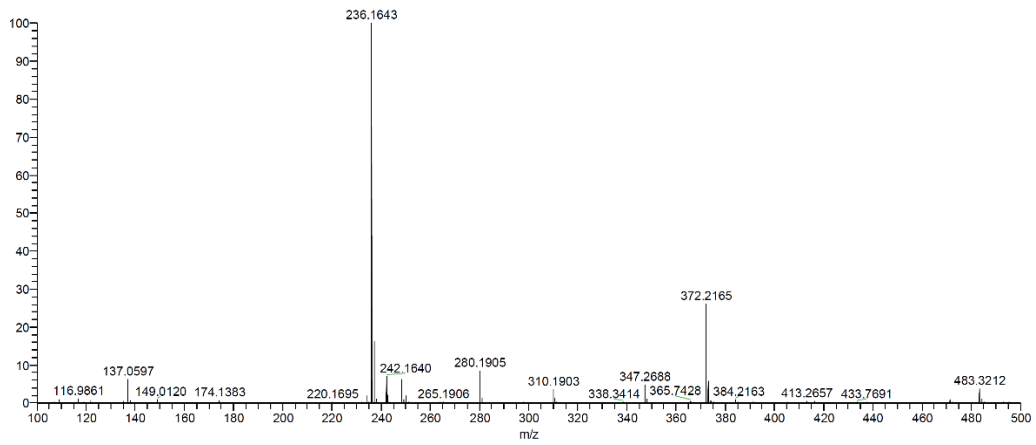
Fonte: Próprio autor.

**Figura 28** – Espectro de FTIR da estrutura do subproduto do tipo amino(bisfenol).



Fonte: Próprio autor.

**Figura 29** – Espectro de massas da estrutura do subproduto do tipo amino(bisfenol).



Fonte: Próprio autor.

## Microwave-Assisted Solvent-Free Synthesis of Novel Benzoxazines: A Faster and Environmentally Friendly Route to the Development of Bio-Based Thermosetting Resins

Jéssica R. Oliveira,<sup>1</sup> Lloyd R. V. Kotzebue,<sup>1</sup> Francisco W. M. Ribeiro,<sup>1</sup> Beatriz C. Mota,<sup>1</sup> Dávila Zampieri,<sup>1</sup> Selma E. Mazzetto,<sup>1</sup> Hatsuo Ishida ,<sup>2</sup> Diego Lomonaco <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceara, Fortaleza, Ceara 60440-900, Brazil

<sup>2</sup>Department of Macromolecular Science and Engineering, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio 44106-7202

Correspondence to: D. Lomonaco (E-mail: lomonaco@ufc.br)

Received 30 June 2017; accepted 28 July 2017; published online 20 August 2017

DOI: 10.1002/pola.28755

**ABSTRACT:** Microwave-assisted organic synthesis (MAOS) is a well-established technique that has been used in the enhancement of chemical reactions. Here, the versatility of MAOS is explored describing an environmentally friendly one-pot route to novel bio-based benzoxazines under solvent-free conditions. The lignin derivative, guaiacol, along with paraformaldehyde and different conjugated and nonconjugated amines are successfully fused into guaiacol-derived 3,4-dihydro-2*H*-1,3-benzoxazines. The reactions conducted under microwave irradiation are completed much faster than those under traditional heating, reducing the reaction time from hours to only 6 min, with good yields. The chemical structures of novel benzoxazines are confirmed by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, FTIR, and HR-MS. The thermal behavior of the resins are evaluated by differential scanning

calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), showing that these polymers have good thermal stability and wide processing-window, with onset temperature of polymerization above 230 °C. These results indicate dramatic improvement over the traditional methodologies for the production of this class of resins, which are usually obtained by time-consuming procedures and in the presence of toxic solvents. Therefore, MAOS can be considered a green and efficient strategy for the synthesis of eco-friendly benzoxazines. © 2017 Wiley Periodicals, Inc. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 3534–3544

**KEYWORDS:** benzoxazines; heterocycles; lignin monomer; microwave chemistry; renewable resources; ring-opening polymerization; sustainable chemistry; synthesis

**INTRODUCTION** Benzoxazine resins are a relatively recent class of high-performance thermosets. Chemically described as 3,4-dihydro-2*H*-1,3-benzoxazines, these fused benzoheterocyclic compounds have been, since the pioneering work by Ning and Ishida,<sup>1</sup> extensively studied and reviewed by the scientific community due to their interesting applications, especially in the fields of polymer chemistry and material science.<sup>2–4</sup>

Having a six-membered heterocyclic (oxazinic) ring containing oxygen and nitrogen atoms, this class of molecules starts to polymerize via a ring-opening polymerization (ROP) process into polybenzoxazines when exposed to elevated temperatures.<sup>5</sup>

Polybenzoxazines offer many advantages over traditional polymers, for example: high glass transition temperature ( $T_g$ ), low moisture absorption, good chemical resistance, enhanced mechanical and thermal properties, and near-zero shrinkage, to cite a few.<sup>6</sup> Another significant chemical property of polybenzoxazines is the great molecular design flexibility, which

allows chemists to easily manipulate the molecular structure of their monomers through the use of a wide range of readily available, phenols and primary amines as starting materials. This allows tailoring of desired material properties through molecular design. Molecules like phenol, cresol, resorcinol, and bisphenol-A (BPA) have been successfully transformed into benzoxazines and their polymers.<sup>4</sup>

Despite the ease of synthesis and exhibiting excellent properties of the derived polybenzoxazines, academia and industry began to reassess their approaches regarding the obtaining of benzoxazine resins due to the increased concern and interest in sustainable processes and products. Among the green chemistry principles proposed by Anastas and Warner,<sup>7</sup> “the utilization of renewable feedstock” has established itself as a major goal for those who work on developing new chemical structures. In this sense, numerous articles have been published focusing on the application of replenishable raw materials in the synthesis of novel bio-based benzoxazines.

© 2017 Wiley Periodicals, Inc.