

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**WILSON APARECIDO DE OLIVEIRA**

**CRISTAIS LÍQUIDOS POLICATENARES CONTENDO DUAS UNIDADES  
ACILHIDRAZONA:  
MESOMORFISMO, FOTOISOMERIZAÇÃO E GELIFICAÇÃO**

**CURITIBA**

**2021**

**WILSON APARECIDO DE OLIVEIRA**

**CRISTAIS LÍQUIDOS POLICATENARES CONTENDO DUAS UNIDADES  
ACILHIDRAZONA:  
MESOMORFISMO, FOTOISOMERIZAÇÃO E GELIFICAÇÃO**

**Polycatenar Liquid Crystals with two acylhydrazones units: Mesomorphism,  
photoisomerization and Gelation**

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do título de Mestre em Química, do  
Departamento de Química e Biologia, da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Eduard Westphal.

**CURITIBA**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Câmpus Ponta Grossa



---

WILSON APARECIDO DE OLIVEIRA

**CRISTAIS LÍQUIDOS POLICATENARES CONTENDO DUAS UNIDADES  
ACILHIDRAZONA: MESOMORFISMO, FOTOISOMERIZAÇÃO E GELIFICAÇÃO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Química Orgânica.

Data de aprovação: 25 de Agosto de 2021

Prof Eduard Westphal, Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina (Ufsc)

Prof.a Cristiane Pilissao, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Ivan Helmuth Bechtold, Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina (Ufsc)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 25/08/2021.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Sandra e Marcos, bem como aos meus irmãos Axluan e Maria Eduarda, que durante toda a minha vida estiveram presentes, me apoiando em minhas decisões, comemorando os sucessos e ajudando a lidar com as falhas, formando quem sou hoje.

Agradeço aos familiares que mesmo de longe ainda nos carregam no coração.

Agradeço a meus amigos e colegas do LM<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, Mayana, Carlos, Monike, Tiago, Ingrid e Matheus, aos professores Tiago P. e Fernando M., que estiveram comigo durante minhas horas no laboratório, auxiliando em reações e experimentos, discutindo química, além de todo e qualquer assunto. Assim como o Gustavo S, que muitas vezes contribuiu com o trabalho em Florianópolis.

Agradeço a meus amigos, em especial ao Eduardo, que acompanharam, muitas vezes em live, a execução e produção desse trabalho, bem como, as horas de descanso do mesmo.

Agradeço também aos colegas e professores da UTFPR e UFPR que participaram da Produção de álcool em gel 70° INPM e contribuíram para uma amenização da pandemia.

Agradeço especialmente ao meu orientador Eduard Westphal, o qual mesmo com a distância se manteve presente durante todo o trabalho, sempre entusiasmado com os resultados e com grande conhecimento a ser compartilhado.

Agradeço a Deus, por todas as graças que das a seus filhos.

Agradeço aos seguintes laboratórios e seus membros que me auxiliaram com as análises necessárias: Grupo de Pesquisa em Materiais Mesomórficos e Moleculares (GPM<sub>3</sub>-UFSC), Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ-UTFPR), Laboratório de Difração de Raios X (LDRX-CFM/UFSC), Laboratório Multiusuário de RMN (LabRMN-UFPR), Linha SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Agradeço a UTFPR e ao PPGQ que possibilitaram a execução desse projeto.

Por fim, gostaria de agradecer ao PPGQ, INCT-INEO, CAPES, CNPq, Fundação Araucária e UTFPR pela bolsa de mestrado (88887.373988/2019-00) e o auxílio financeiro ao projeto.

“Savoir s'étonner à propos est le premier  
pas fait sur la route de la découverte.”  
Maravilhar-se é o primeiro passo para um  
descobrimento.  
(Louis Pasteur, 1822-1895).

## RESUMO

Apesar de ainda relativamente pouco explorados em materiais líquido-cristalinos, as acilhidrazonas já têm demonstrado sua relevância como grupo funcional gerador de fotocromismo, principalmente por sua facilidade de síntese, robustez, capacidade de formação de ligações de hidrogênio intermoleculares e de fotoisomerização reversível. Visando aprofundar o conhecimento sobre o uso das acilhidrazonas em cristais líquidos, nesse trabalho seis novas moléculas foram planejadas e preparadas, todas contendo duas unidades do grupo funcional no centro mesogênico, algo ainda não explorado. Além disso, cada molécula apresentou modificações estruturais sistemáticas, como a variação no número de cadeias terminais alcóxi, tamanho do centro rígido e direção da unidade acilhidrazona, o que permitiu uma melhor avaliação sobre como cada alteração modificou suas propriedades térmicas e fotofísicas. Após sua preparação, as moléculas tiveram sua estrutura e pureza confirmada por RMN de  $^1\text{H}$ . Análises de MOLP, DSC, XRD e SAXS (usando radiação Síncrotron) puderam confirmar o comportamento líquido cristalino para cinco compostos, os quais preferiram uma organização  $\text{Col}_h$  enquanto somente um adotou um mesomorfismo do tipo  $\text{Cub}_{bi}$ . Também foram realizados estudos que confirmaram a fotoisomerização reversível para os compostos em solução de clorofórmio. De forma interessante, apesar da estrutura isomérica, temperaturas de transição mais baixas, bem como uma fotoisomerização sensivelmente mais rápida foram observadas para os compostos derivados do tereftalaldeído em relação aos compostos derivados da tereftalohidrazida. Por outro lado, a expansão no centro rígido influenciou negativamente no comportamento líquido cristalino devido à significativa elevação nas temperaturas de transição. Observou-se ainda que cada disco na mesofase  $\text{Col}_h$  é formado por mais de uma molécula, sendo que esse número é dependente do número de cadeias terminais do mesógeno, bem como do tamanho do seu centro rígido. Por fim, determinou-se que certos compostos foram capazes de formar géis estáveis em tolueno, os quais também apresentaram fotoisomerização, sendo que o gel se desmanchou após esse processo, porém, retornando a forma gelificada após aquecimento. Em resumo, o trabalho mostra quão versátil e promissoras as acilhidrazonas podem ser quanto a utilização em centros rígidos de cristais líquidos, sendo capazes de modificar a auto-organização, influenciar a fotoisomerização e gelificação. Além disso, o emprego de duas unidades de acilhidrazonas resultou em características interessantes, as quais foram sensivelmente alteradas dependendo da direção do grupo.

Palavras-chave: Cristais líquidos, Acilhidrazonas, Gelificação, Fotoisomerização.

## ABSTRACT

Even though relatively less explored in the liquid crystalline field, Acylhydrazones have been showing their relevance as photochromic group, due their easy synthesis, robustness, capable of form intermolecular H-bonds and reversible *E-Z* photoisomerization. To expand the current knowledge about the use of Acylhydrazones in liquid crystalline field, six new molecules were planned and synthesized, all of them with two Acylhydrazones units at the mesogenic center, something not reported up to now. In addition, each molecule has systematic structural changes, as the change in the number of alkoxy chains, rigid core size and the direction of the acylhydrazones units, which allowed a better assessment of how each alteration changed the thermal and photophysical behavior. After the synthesis, the molecules had their structure and purity confirmed by  $^1\text{H-NMR}$  analysis. POM, DSC, XRD and SAXS (using synchrotron radiation) investigations confirmed the liquid crystalline behavior to five compounds, with most of them showing  $\text{Col}_h$  mesomorphism, while one compound preferred to adopt a  $\text{Cub}_{bi}$  mesophase. Investigations confirm a reversible *E-Z* photoisomerization, in chloroform solution. Interestingly, despite the isomeric structure, lower transition temperatures, as well a faster photoisomerization were observed for molecules derived from terephthaldehyde as central unit than the terephthaloylhydrazide one. In addition, the rigid core expansion influenced negatively in the liquid crystalline behavior, due to the significant rise in transition temperatures. Last but not least, were determined that certain compounds were able to form stable gel in toluene, while they also were able to photoisomerize, since the gel broke up after this process, but, returning to the gelled form after heating. In short, the work has shown how promising and versatile the acylhydrazone group can be as liquid crystals rigid cores, being able to induce different forms of self-organization, influence photochromism and gelation. Furthermore, the use of two acylhydrazone units resulted in interesting characteristics, which were significantly changed depending on the direction of the group.

**Keywords:** Liquid crystals, Acylhydrazones, Photoisomerization, Gelation.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação genérica de um mesógeno calamítico, R = Grupos alifáticos, X = grupos conectores. Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 14
- Figura 2.** Representação da organização molecular em mesofases do tipo nemática e esmética em cristais líquidos calamíticos (a). As mesofases N, SmA e SmC estão apresentadas pela visão lateral, enquanto as SmB e SmI estão apresentadas pela visão isométrica. Representação da organização da mesofase tipo SmC, n é o eixo normal a camada (b), d é o eixo diretor dos mesógenos e  $\theta$  é o ângulo formado entre os eixos. Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 15
- Figura 3.** Representação de um mesógeno discótico. Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 16
- Figura 4.** Representação da organização da mesofase tipo N<sub>D</sub>, N é o eixo normal ao disco, D é o eixo diretor dos mesógenos (a). Representação da organização molecular em mesofases do tipo nemática e colunares em cristais líquidos discóticos (b). Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 17
- Figura 5.** Representação genérica de um mesógeno policatenar, onde X representa grupos conectores (éster, amida, imina, azo, etc), enquanto o, m e p indica as diferentes posições em que os hidrogênios estão substituídos por cadeias. Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 18
- Figura 6.** Mecanismo de fotoisomerização de acilhidrazonas. Fonte: adaptado de Yin (2017) \_\_\_\_\_ 20
- Figura 7.** Exemplos de moléculas líquido cristalinas contendo acilhidrazona na literatura. Fonte: (Tschierske, 2011), (Guo et. al., 2016), (Singh et. al., 2018), (Oliveira et. al., 2020). \_\_\_\_\_ 21
- Figura 8.** Moléculas finais contendo duas unidades do grupo acilhidrazona. Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 24
- Figura 9.** Esquema sintético para a produção da classe de finais **nt-HDZ**. Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 27
- Figura 10.** Mecanismo genérico de Substituição Nucleofílica de Acila (S<sub>N</sub>Ac). Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 28
- Figura 11.** Mecanismo de formação de iminas catalisado por ácido. Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 28
- Figura 12.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) do composto **2t-HDZ** em piridina-D<sub>5</sub>. Fonte: Autoria própria. 29
- Figura 13.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) para o composto **3t-HDZ** (CDCl<sub>3</sub> com gotas de DMSO-d<sub>6</sub>). Devido a simetria da estrutura. A figura representa somente metade da molécula **3t-HDZ**, sendo a parte omitida idêntica a apresentada. Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 30
- Figura 14.** Esquema sintético para a produção dos intermediários **7a,b** a partir de reagentes comerciais. Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 31
- Figura 15.** Esquema sintético para a preparação dos finais **nt-EST**. Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 31
- Figura 16.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) para a molécula **3t-EST** em clorofórmio. A figura representa somente metade da molécula **3t-EST**, sendo a parte omitida idêntica a apresentada. Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 32
- Figura 17.** Esquema sintético para a produção dos produtos finais da classe **nd-HDZ**. Fonte: Autoria própria. 33
- Figura 18.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) do composto final **2d-HDZ** em piridina-D<sub>5</sub>. A figura representa somente metade da molécula **2d-HDZ**, sendo a parte omitida idêntica a apresentada. Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 33
- Figura 19.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) do composto final **3d-HDZ** em CDCl<sub>3</sub> com gotas de DMSO-d<sub>6</sub>. A figura representa somente metade da molécula **3d-HDZ**, sendo a parte omitida idêntica a apresentada. Fonte: Autoria própria. \_\_\_\_\_ 35
- Figura 20.** Imagens observadas no MOLP durante o resfriamento dos compostos a partir do estado líquido isotrópico. a) Textura pseudo focal cônica para a molécula **2d-HDZ** à 205 °C; b) Textura da cristalização para a

molécula <b>2d-HDZ</b> à 185 °C; c) Textura pseudo focal cônica para a molécula <b>2t-HDZ</b> à 213 °C; d) Cristalização do composto <b>2t-EST</b> à 230 °C. Fonte: Autoria própria.	37
<b>Figura 21.</b> Curvas de DSC para os compostos (a) <b>2d-HDZ</b> de mesofase monotrópica; (b) <b>2t-HDZ</b> de mesofase enantiotrópica. Fonte: Autoria Própria.	38
<b>Figura 22.</b> Representação do arranjo das colunas e os picos observados para a mesofase Col <sub>h</sub> . Fonte: Autoria própria.	40
<b>Figura 23.</b> Imagens observadas no MOLP durante o resfriamento dos compostos a partir do estado líquido isotrópico. Textura indicativa de mesofase cubica observada para a molécula <b>3d-HDZ</b> a 170 °C (a) (Fonte: Autoria própria), organização molecular de uma mesofase cubica (b) (Fonte: Liu, 2014).	43
<b>Figura 24.</b> Gráfico do inverso de $1/d_{hkl}$ por $\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}$ para a mesofase Cub <sub>bi</sub> do produto <b>3d-HDZ</b> , apresentando a ótima indexação dos picos com relação a mesofase. Fonte: Autoria Própria.	44
<b>Figura 25.</b> Imagens observadas no MOLP durante o resfriamento dos compostos a partir do estado líquido isotrópico. Textura com crescimento dendrítico observada para a molécula <b>3t-HDZ</b> a 180 °C (a), Textura pseudo focal cônica observada para a molécula <b>3t-EST</b> a 200 °C (b). Fonte: Autoria Própria.	45
<b>Figura 26.</b> Estrutura molecular e transições de fase de moléculas similares encontradas na literatura. Fonte: (1/n12, Singh et. al, 2018), ( <b>2-HDZES-2</b> e <b>3-HDZES-3</b> , Oliveira et. al., 2020).	48
<b>Figura 27.</b> Processo de fotoisomerização de acilhidrazonas (a); espectros de fotoisomerização para os compostos: <b>3t-HDZ</b> utilizando lâmpada 310 nm (b), <b>3d-HDZ</b> utilizando várias lâmpadas (c), <b>2t-HDZ</b> utilizando lâmpadas com diversos comprimentos de onda (d), <b>2d-HDZ</b> utilizando lâmpadas com diversos comprimentos de onda (e). Fonte: Autoria própria.	49
<b>Figura 28.</b> Espectros de absorção e emissão do composto <b>2t-HDZ</b> em clorofórmio (a), Luminescência do composto <b>2t-HDZ</b> em etanol (b); Espectros de absorção e emissão do composto <b>2t-EST</b> em etanol (c), Luminescência do composto <b>2t-EST</b> em etanol (d). Fonte: Autoria própria.	51
<b>Figura 29.</b> a) gel formado com o composto <b>3t-EST</b> em tolueno após o resfriamento b) amolecimento do gel após longa exposição a luz UV 310 nm. Fonte: Autoria própria.	52
<b>Figura 30.</b> Testes de fotoisomerização em gel para com a molécula <b>2d-HDZ</b> em tolueno. a) Gel antes da exposição à radiação 310 nm; b) Gel após a exposição à radiação 310 nm. Fonte: Autoria própria.	53

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Temperaturas de transição, entalpias associadas e temperaturas de decomposição para os compostos finais. _____	36
<b>Tabela 2.</b> Dados do XRD e indexação da mesofase Col <sub>h</sub> para a molécula <b>2t-HDZ</b> à 195 °C. _____	40
<b>Tabela 3.</b> Dados do XRD e indexação da mesofase Col <sub>h</sub> para a molécula <b>2d-HDZ</b> à 197 °C. _____	42
<b>Tabela 4.</b> Dados do XRD e indexação da mesofase Col <sub>h</sub> para a molécula <b>3d-HDZ</b> à 155 °C. _____	44
<b>Tabela 5.</b> Dados do SAXS, XRD e indexação da mesofase Col <sub>h</sub> para a molécula <b>3t-HDZ</b> à 175 °C. _____	46
<b>Tabela 6.</b> Dados do SAXS, XRD e indexação da mesofase Col <sub>h</sub> para a molécula <b>3t-EST</b> à 190 °C. _____	47
<b>Tabela 7.</b> Testes de gelificação utilizando diversos solventes orgânicos. _____	52

## LISTA DE EQUAÇÕES

- Equação 1.** Equação para converter valores de  $2\theta$  em  $d_{hkl}$ .  $n$  = número de onda,  $\lambda$  = comprimento de onda utilizado. \_\_\_\_\_ 40
- Equação 2.** Equação para converter valores de  $q$  em  $d_{hkl}$ .  $q$  = vetor de espalhamento \_\_\_\_\_ 40
- Equação 3.** Cálculo do parâmetro de cela ( $\alpha$ ) para a mesofase  $Col_h$ .  $n$  é igual a quantidade de picos  $d_{hk}$  utilizados no cálculo. Picos não observados do difratograma, são excluídos da equação). \_\_\_\_\_ 41
- Equação 4.** Cálculo do número de moléculas por disco ( $Z$ ) para mesofases  $Col_h$ , sendo:  $\alpha$  é o parâmetro de cela da mesofase  $Col_h$  (igual ao diâmetro de um disco);  $h$  representa a distância entre os discos em uma mesma coluna;  $N_a$  é igual ao número de Avogadro;  $\rho$  é a densidade do material ( $1,00 \text{ g mL}^{-1}$ );  $M$  é igual a massa molecular do composto. \_\_\_\_\_ 41
- Equação 5.** Cálculo do parâmetro de cela ( $\alpha$ ) para a mesofase  $Cub_{bi}$ .  $d_{hkl}$  é o valor do pico mais intenso do difratograma.  $h, k$  e  $l$  são os índices de Miller de  $d_{hkl}$ . \_\_\_\_\_ 44
- Equação 6.** Cálculo do número de moléculas por célula unitária ( $Z$ ) para mesofases  $Cub_{bi}$ , sendo:  $\alpha$  o parâmetro de cela para a mesofase  $Cub_{bi}$ ;  $N_a$  é igual ao número de Avogadro;  $\rho$  é a densidade do material;  $M$  é igual a massa molecular do composto. \_\_\_\_\_ 44

$$(1) \quad n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

$$(2) \quad d = \frac{2\pi}{q}$$

$$(3) \quad \alpha = \frac{2}{n\sqrt{3}} \cdot (d_{10} + d_{11} \cdot \sqrt{3} + 2 \cdot d_{20} + d_{21} \cdot \sqrt{7} + 3 \cdot d_{30} + \dots)$$

$$(4) \quad Z = \frac{V_{disco}}{V_{molécula}} = \frac{\alpha^2 \cdot h \cdot \sqrt{3}}{2} \cdot \frac{N_A \cdot \rho}{M}$$

$$(5) \quad \alpha = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$(6) \quad Z = \frac{\alpha^3 \cdot N_A \cdot \rho}{M}$$

## SUMÁRIO

1.	<b>INTRODUÇÃO</b>	13
1.1	<b>Cristais líquidos termotrópicos calamíticos</b>	14
1.2	<b>Cristais líquidos termotrópicos discóticos</b>	15
1.3	<b>Cristais líquidos termotrópicos policatenaes</b>	17
1.4	<b>Agregando propriedades aos Cristais Líquidos</b>	19
1.4.1	<i>Fotoisomerização</i>	19
2.	<b>OBJETIVOS</b>	22
2.1	<b>Objetivos gerais</b>	22
2.2	<b>Objetivos específicos</b>	22
3.	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	23
3.1	<b>Caracterização Estrutural</b>	24
3.2	<b>Caracterização Térmica e Líquido Cristalina</b>	24
3.3	<b>Investigação da fotoisomerização em solução</b>	26
3.4	<b>Investigação da Gelificação</b>	26
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	27
4.1	<b>Síntese</b>	27
4.1.1	Síntese e caracterização dos compostos da série <b>nt-HDZ</b>	27
4.1.2	<i>Síntese e caracterização dos compostos da série <b>nt-EST</b></i>	30
4.1.3	Síntese e caracterização dos compostos da série <b>nd-HDZ</b>	32
4.2	<b>Mesomorfismo e Comportamento Térmico</b>	35
4.2.1	<i>Comportamento mesomórfico dos produtos finais tetracatenares (2mp,2mp)</i>	36
4.2.2	<i>Comportamento mesomórfico dos produtos finais hexacatenares (3mpm,3mpm)</i>	42
4.2.3	<i>Relacionando o comportamento líquido cristalino das diferentes séries</i>	47

4.3	Fotoisomerização .....	48
4.4	Gelificação.....	51
5.	CONCLUSÕES PRÉVIAS E PERSPECTIVAS FUTURAS .....	54
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	55
	SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	60
	APÊNDICES .....	69
	ANEXOS .....	77

## 1. INTRODUÇÃO

A matéria pode se apresentar em três estados básicos: gasoso, líquido e sólido. O estado gasoso é fluido e desorganizado, as partículas (átomos ou moléculas) que o compõem interagem muito pouco umas com as outras; esse estado pode expandir e comprimir devido ao grande espaço vazio entre as partículas. O estado líquido é fluido e condensado. As partículas de um líquido interagem mais fortemente umas com as outras em relação ao gás, diminuindo o espaço entre as moléculas, o que faz com que esse estado seja muito pouco compressível. Além disso, o empacotamento das partículas não é ordenado e rígido, possibilitando a fluidez da fase. Já o estado sólido cristalino é rígido e organizado, nele as partículas que o constituem estão fortemente empacotadas e possuem um espaçamento ordenado devido a fortes interações intermoleculares. Por causa disso, diferente dos outros estados esse não é fluido.<sup>1,2</sup>

Além dos três estados básicos a matéria pode ainda se apresentar em outros estados, como o líquido cristalino. O estado líquido cristalino é um estado intermediário ao líquido e o sólido, possuindo maiores interações moleculares do que um líquido, porém sem perder completamente a sua mobilidade, como ocorre em um sólido. Segundo o *Golden book* da IUPAC “o estado líquido cristalino é um estado mesomórfico que possui uma ordem de orientação de longo alcance e uma ordem posicional que pode ser parcial ou inexistente”.<sup>3,4</sup> Os materiais que apresentam essa característica podem ser encontrados em diversos aparelhos cotidianos graças aos recentes avanços na tecnologia, como os smartphones, termômetros, janelas e lentes inteligentes, mas também possuem um grande potencial para a aplicação na eletrônica-orgânica de semicondutores, células fotovoltaicas e sensores. Existem também moléculas líquido cristalinas aplicadas como corantes, fármacos e biosensores.<sup>5-7</sup> Tantas aplicações dos cristais líquidos se devem a sua capacidade de poderem se auto-organizar de diversas maneiras e também terem respostas a mecanismos externos de fácil controle macroscópico, como a temperatura, campos magnéticos e elétricos e até mesmo a luz.<sup>8,9</sup>

O estado líquido cristalino é comumente conhecido como mesofase e as moléculas que o compõem são chamadas de mesógenos.<sup>10</sup> Os cristais líquidos (CL) podem ser divididos em duas grandes classes de acordo com os fatores responsáveis pelo seu comportamento líquido cristalino, são elas os liotrópicos e os termotrópicos. Os cristais líquidos liotrópicos apresentam um comportamento líquido cristalino dependente da substância, temperatura, pressão e solvente. Um exemplo de tais CL são lipídios e fosfolipídios em água, os quais podem ser organizar em diferentes mesofases.<sup>11</sup> Por sua vez os cristais líquidos termotrópicos (CLT), alvo

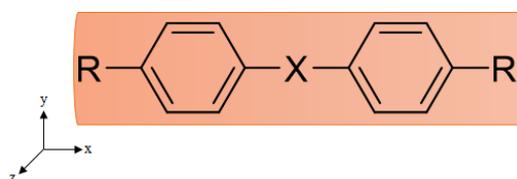
desse estudo, são dependentes somente da substância e da temperatura, sendo os materiais dessa classe os encontrados nas telas de smartphones e outros dispositivos.

A estrutura de um mesógeno pode influenciar diretamente na sua organização na mesofases. Sendo assim, os cristais líquidos termotrópicos são ainda subdivididos em subgrupos, os quais estão intimamente ligados à sua forma e tipos de mesofases apresentadas. Alguns desses subgrupos estão apresentados a seguir.

### 1.1 Cristais líquidos termotrópicos calamíticos

A classe dos cristais líquidos calamíticos será a primeira a ser apresentada. Estes CL possuem uma estrutura anisométrica linear, ou seja, um de seus eixos moleculares é muito maior que os demais, resultando em uma forma semelhante a um bastão. Os mesógenos calamíticos são normalmente compostos por duas partes distintas, sendo um centro rígido linear, geralmente composto por anéis aromáticos e grupos conectores, e uma região flexível, frequentemente derivada de cadeias alquílicas (Figura 1). Modificações na estrutura básica são corriqueiras, como pela inserção de grupos laterais,<sup>12</sup> substituição de cadeias alifáticas por grupos polares,<sup>13</sup> dentre outras.<sup>14</sup> Por serem sistemas fluidos e dinâmicos, mudanças estruturais, por menores que sejam, podem impactar diretamente em como o cristal líquido irá se organizar, bem como em suas macropropriedades.<sup>5,15,16</sup>

**Figura 1.** Representação genérica de um mesógeno calamítico, R e R' = Grupos alifáticos, X = grupos conectores.

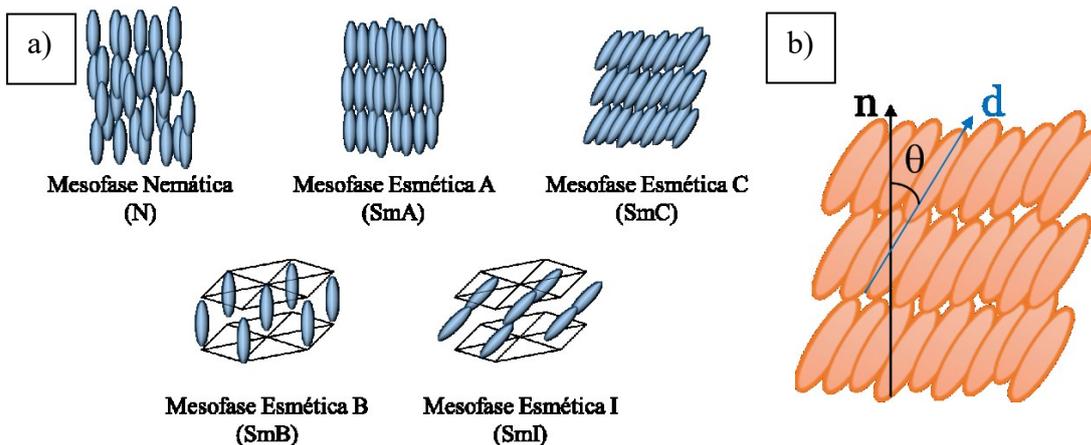


Fonte: Autoria própria.

Devido a sua estrutura alongada, nas mesofases, essas moléculas podem facilmente rotacionar em torno de seu longo eixo molecular, porém não perpendicularmente a ele, pois os efeitos estéricos são impeditivos. Ao mesmo tempo, variadas interações intermoleculares e mobilidade fazem com que essas moléculas possam apresentar diferentes tipos de mesofases. A mesofase mais simples para um CLT calamítico trata-se da mesofase nemática (N). Nessa,

os mesógenos possuem um único grau de ordenamento, no qual os longos eixos moleculares estão orientados, na média, para a mesma direção (eixo diretor), porém sem um ordenamento lateral definido (Figura 2a). Por sua vez, as mesofases do tipo esmética apresentam no mínimo um grau de ordem posicional, além do grau de ordem orientacional, sendo as mais comuns as do tipo esmética A e C. Na mesofase esmética A (SmA) todos os mesógenos apontam para uma mesma direção e também estão organizados em camadas (Figura 2a), porém não existe uma organização lateral entre as moléculas. A mesofase esmética C (SmC) é semelhante a SmA, entretanto com um pequeno ângulo  $\theta$  entre o eixo diretor dos mesógenos ( $d$ ) e o eixo normal à camada ( $n$ ) (Figura 2b). Em algumas mesofases esméticas, uma organização lateral entre as moléculas também pode ser observada, além do empacotamento em camadas. Esse é o caso da mesofase esmética B (SmB) que possui seus mesógenos organizados como em uma SmA, mas com um ordenamento lateral de forma hexagonal dentro das camadas. Já a mesofase esmética I (SmI) é semelhante a SmB, porém com a presença do ângulo  $\theta$  entre o eixo diretor e o eixo normal à camada (similar a SmC).<sup>10</sup>

**Figura 2.** Representação da organização molecular em mesofases do tipo nemática e esmética em cristais líquidos calamíticos (a). As mesofases N, SmA e SmC estão apresentadas pela visão lateral, enquanto as SmB e SmI estão apresentadas pela visão isométrica. Representação da organização da mesofase tipo SmC,  $n$  é o eixo normal a camada (b),  $d$  é o eixo diretor dos mesógenos e  $\theta$  é o ângulo formado entre os eixos.



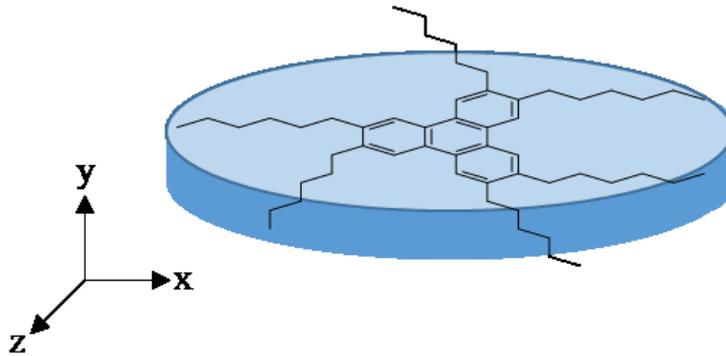
Fonte: Autoria própria.

## 1.2 Cristais líquidos termotrópicos discóticos

Estruturalmente, os cristais líquidos termotrópicos discóticos apresentam uma anisotropia molecular diferente dos CLT calamíticos, contendo dois eixos moleculares longos e sendo o terceiro eixo curto, resultando em uma forma semelhante a um disco (Figura 3). A

estrutura molecular é em geral constituída por anéis aromáticos em seus centros rígidos, com múltiplas cadeias alifáticas em suas extremidades, tipicamente em número de seis a oito.<sup>17</sup>

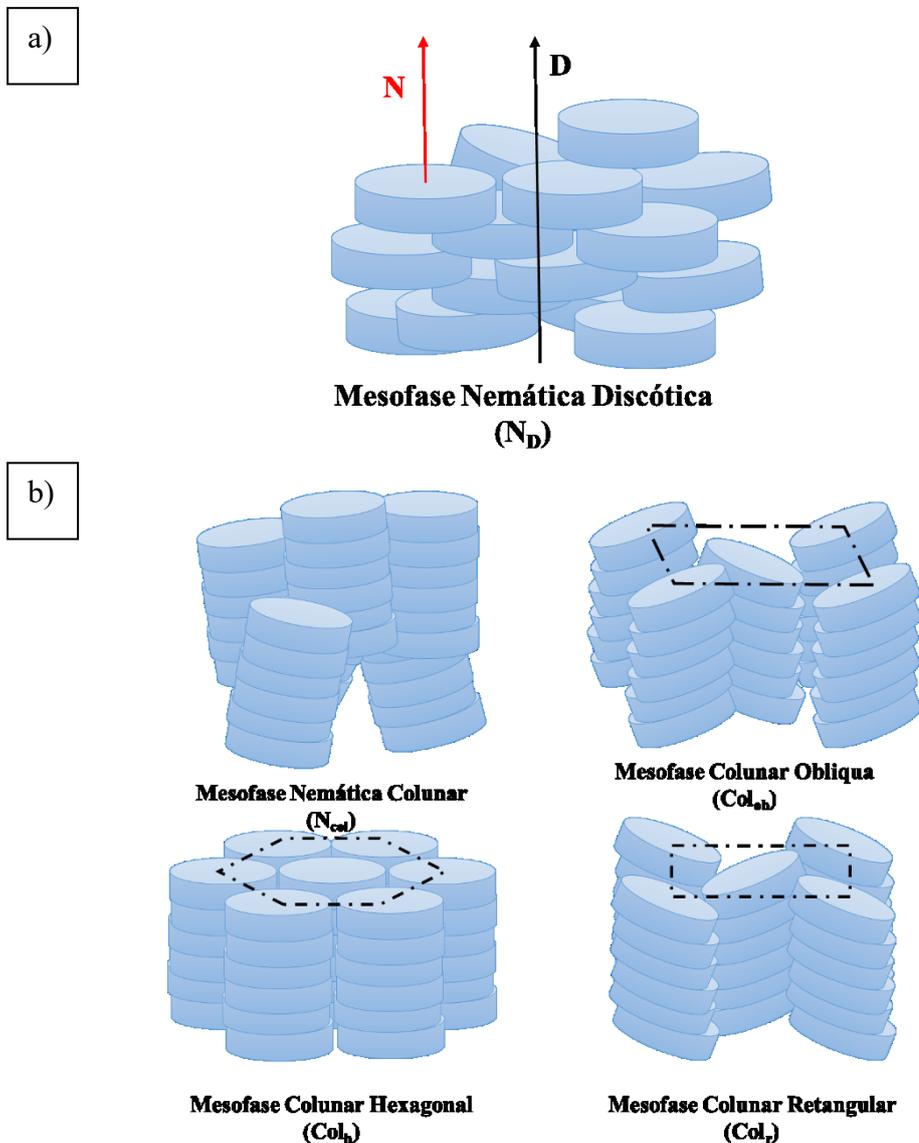
**Figura 3.** Representação de um mesógeno discótico.



Fonte: Autoria própria.

De modo semelhante aos CLT calamíticos, os CLT discóticos também possuem diferentes mesofases com diferentes graus de liberdade. A mesofase mais simples para sistemas discóticos também se trata de uma mesofase Nemática Discótica ( $N_D$ ), porém, para o caso dos discóticos as moléculas estão ordenadas modo de que o eixo diretor é paralelo ao eixo normal ao plano da molécula (Figura 4a). Devido à sua estrutura específica e às diferentes interações intermoleculares, os mesógenos discóticos tem a tendência de se empilhar um sobre os outros, formando colunas. Quando essas colunas apontam para uma direção em comum, mas não estão organizadas lateralmente de modo regular, tem-se uma mesofase denominada Nemática Colunar ( $N_C$ ). Entretanto, quando as colunas formadas se empacotam lateralmente seguindo um padrão bidimensional regular, novas mesofases são originadas, como as mesofases Colunar hexagonal ( $Col_h$ ), Colunar Retangular ( $Col_r$ ), Colunar oblíqua ( $Col_{ob}$ ), entre outras (Figura 4b).<sup>18</sup>

**Figura 4.** Representação da organização da mesofase tipo  $N_D$ ,  $N$  é o eixo normal ao disco,  $D$  é o eixo diretor dos mesógenos (a). Representação da organização molecular em mesofases do tipo nemática e colunares em cristais líquidos discóticos (b).



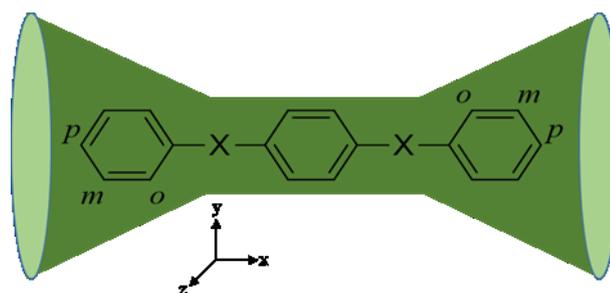
Fonte: Autoria própria.

### 1.3 Cristais líquidos termotrópicos policatenares

Os CLT calamíticos e discóticos foram as primeiras classes de CL descobertas e profundamente analisadas. Entretanto, existem várias outras formas de CL que fogem à essa estrutura básica. Sendo assim, por vezes, as outras formas são classificadas como cristais líquidos não convencionais, contemplando os demais mesógenos que não podem ser classificados nem como puramente calamíticos em como puramente discóticos.

Os CLT polycatenares fazem parte dos cristais líquidos não convencionais, pois possuem uma estrutura intermediária aos cristais líquidos calamíticos e discóticos. Os mesógenos polycatenares possuem um longo centro rígido, normalmente composto por mais de três anéis aromáticos e múltiplas cadeias alifáticas terminais, as quais determinam as propriedades líquidas cristalinas desse material (Figura 5). Devido as incompatibilidades de tamanho ao longo da molécula esses mesógenos podem apresentar mesofases comuns aos CL calamíticos, como nemáticas e esmétricas, mas também podem apresentar mesofases comuns aos discóticos, como as colunares.<sup>19-21</sup>

**Figura 5.** Representação genérica de um mesógeno polycatenar, onde X representa grupos conectores (éster, amida, imina, azo, etc), enquanto *o*, *m* e *p* indica as diferentes posições em que os hidrogênios estão substituídos por cadeias.



Fonte: Autoria própria.

Os CL polycatenares podem ser classificados pelo número de cadeias alifáticas e suas posições nos anéis aromáticos terminais (Figura 5). Por exemplo, os tetracatenares  $2mp, 2mp$  possuem duas cadeias longas em cada extremidade (nas posições *meta* e *para* ao anel central), uma espécie de intermediário entre os discóticos e calamíticos. Os mesógenos tetracatenares apresentam um rico mesomorfismo que pode variar entre mesofases esmétricas e colunares em um mesmo composto e, em casos mais complexos, até apresentar um diferente mesomorfismo no aquecimento e resfriamento do material.<sup>22,23</sup> Os CL hexacatenares  $3mpm, 3mpm$  possuem três cadeias móveis no anéis laterais. Esses hexacatenares comumente apresentam um mesomorfismo colunar e pontos de clareamento (CL-Iso) abaixo de 100 °C.<sup>24,25</sup> Tais compostos já foram investigados para aplicações em dispositivos óticos não lineares, devido a sua organização e outras propriedades fotofísicas que podem apresentar.<sup>26</sup> Os CL polycatenares também podem apresentar grande variabilidade nas posição das cadeias, como  $1p, 2mp, 1p, 3mpm, 3mpm, 3omp$ , entre outras, alterando diretamente seu mesomorfismo.<sup>8,10,27,28</sup>

## 1.4 Agregando propriedades aos Cristais Líquidos

Ao longo dos anos, os cristais líquidos têm atraído um grande interesse científico e tecnológico, pois além de sua capacidade intrínseca de auto-organização eles podem apresentar diferentes formas de funcionalização, que podem ser adicionadas ao material de forma simples e variada. Por exemplo, ao adicionar grupos conectores nos centros rígidos de um mesógeno, pode-se modificar as propriedades mesomórficas e fotofísicas do material, além de promover modificações na linearidade (ou curvatura), polaridade e rigidez do centro rígido. Grupos conectores do tipo azo ( $-N=N-$ )<sup>29</sup> são bem conhecido e muito utilizados para favorecer a fotoisomerização. Heterociclos oxadiazóis<sup>30,31</sup> promovem uma curvatura no centro rígido e também conferem luminescência as novas moléculas, enquanto centros de quiralidade<sup>32</sup> podem modificar completamente a estrutura de uma mesofase.<sup>33</sup> Outras modificações como a substituição de um grupo conector amida por éster ou conector éster por um éter<sup>21</sup> confere maior mobilidade às unidades da molécula, diminuindo sua rigidez e podendo resultar em modificações das mesofases e abaixamento das temperaturas de transição. Isso demonstra que a possibilidade de modificações estruturais são diversas e permitem modular as propriedades dos cristais líquidos.<sup>10</sup>

### 1.4.1 Fotoisomerização

A capacidade de controlar um sistema microscópico através de elementos macroscópicos sempre foi de grande interesse científico, de modo que a química e física clássica se basearam em grande parte nesse princípio. Na ciência moderna temos a possibilidade de controlar mais precisamente tais elementos. Uma das técnicas para isso é o fotocromismo, que é a capacidade de promover a transformação reversível entre duas espécies através do uso de radiação eletromagnética na região Ultravioleta ou visível do espectro. Quando essa transformação envolve a mudança da configuração de isômeros (*E* e *Z*), o fenômeno é denominado de fotoisomerização. A fotoisomerização está presente em elementos cotidianos como em CDs e DVDs, mas também estão presentes na ciência de ponta, como em catalisadores, fármacos, máquinas e interruptores moleculares. São conhecidos diversos grupos fotoisomerizáveis, sendo os azos ( $-N=N-$ ), alcenos ( $-C=C-$ ), iminas ( $-N=C-$ ) e as acilhidrazonas

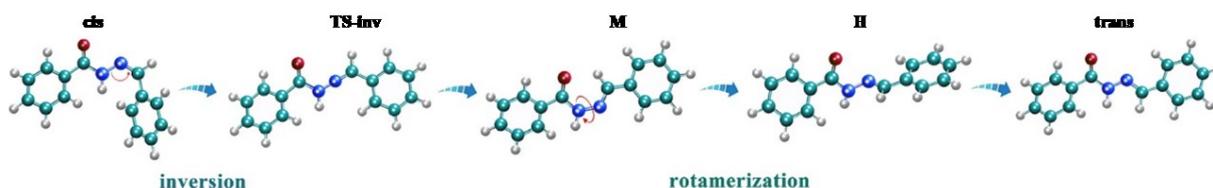
(-CONH-N=CH-) os mais conhecidos.<sup>34-36</sup> Desses, as acilhidrazonas foram as escolhidas para o desenvolvimento desse projeto.

#### 1.4.2 Acilhidrazonas

As acilhidrazonas são um grupo funcional formado por uma amida (-CONH-) e uma imina (-CH=N-) conectados pelos átomos de nitrogênio e facilmente preparadas em laboratório. Além da praticidade e versatilidade de síntese, esse grupo funcional apresenta algumas características interessantes como possibilidade de ligações de hidrogênio intermoleculares, boa estabilidade térmica e química e a fotoisomerização reversível, que é uma de suas propriedades mais interessantes e promissoras. Quando comparados a iminas, que também podem apresentar fotoisomerização,<sup>35</sup> as acilhidrazonas apresentam a vantagem de serem mais resistentes a hidrólise ácida em meio aquoso, aumentando sua estabilidade quando expostas a condições de ambiente. O tempo de meia-vida do isômero *Z* das acilhidrazonas pode variar entre tempos curtos ou termodinamicamente estáveis.<sup>35,37</sup>

O mecanismo de fotoisomerização de acilhidrazonas foi investigado por Zhang *et al.*,<sup>38</sup> sendo sugerido que este ocorre por meio de uma inversão assistida por rotação (Figura 6). Nesse mecanismo a molécula primeiramente realiza uma rotação da ligação N-N (estado de transição H), atingindo um intermediário estável M. Posteriormente ocorre a inversão da ligação C=N (estado de transição TS-inv), sendo essa a etapa lenta do mecanismo.

**Figura 6.** Mecanismo de fotoisomerização de acilhidrazonas.



Fonte: adaptado de Yin (2017)<sup>38</sup>

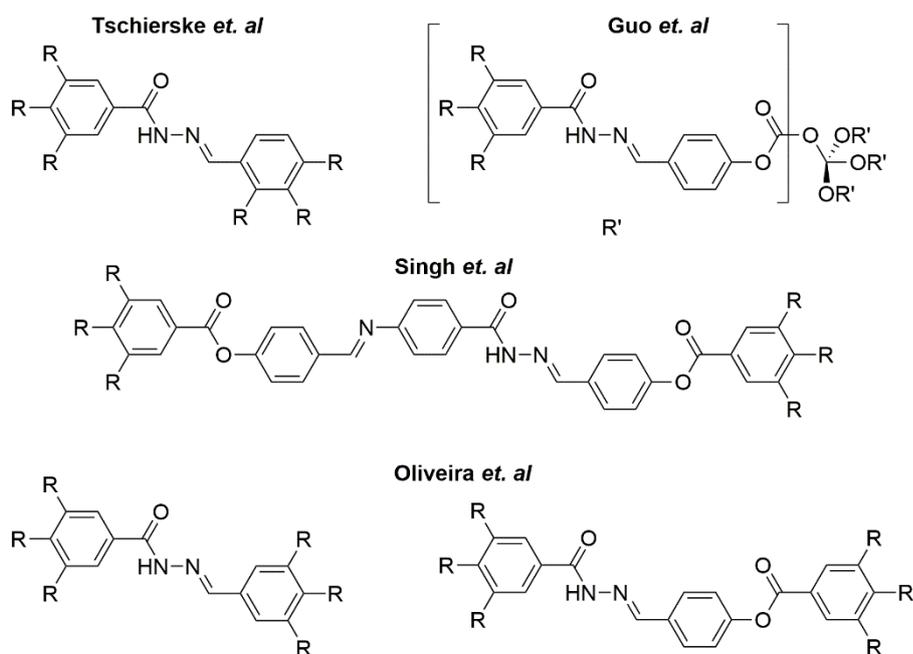
Apesar de pouco exploradas, já existem alguns exemplos na literatura de moléculas líquido cristalinas contendo acilhidrazonas (Figura 7). Em 2011, as pesquisas realizadas pelo grupo do Prof. Tschierske indicaram as acilhidrazonas como bons candidatos para CL, apresentando uma mesofase  $Col_h$  à temperatura ambiente.<sup>28</sup> Já no trabalho de Guo *et al.*, os autores prepararam trímeros e tetrâmeros contendo mais unidades acilhidrazonas na estrutura

mesogênica sem aumentar o ponto de clareamento do material. Esse efeito pode ser atribuído ao aumento nas cadeias terminais e também à flexibilidade da unidade central.<sup>39</sup>

Singh e colaboradores também publicaram artigos avaliando o efeito de pequenas mudanças estruturais no mesomorfismo de derivados da acilhidrazona, como a adição de um metal, adição de um grupo amida e diferentes números de substituintes em um lado da molécula. Além disso, os autores também demonstraram que tais moléculas eram capazes de formar géis estáveis, devido a possibilidade de interações de hidrogênio. Porém, não foram feitos estudos de como a fotoisomerização pode influenciar na estabilidade dos géis.<sup>40-42</sup>

Em maio de 2020, nosso grupo de pesquisa publicou um artigo avaliando a viabilidade de acilhidrazonas em diferentes classes de CLT policatenares e como as cadeias terminais em diferentes posições interferem na fotoisomerização.<sup>20</sup> Entretanto, até o momento não foi realizado um estudo sistemático sobre como a adição de mais unidades acilhidrazonas podem influenciar as propriedades líquido cristalinas e de fotoisomerização em compostos policatenares. Sendo assim, esse projeto vem responder à essa questão, além de se avaliar a influência da orientação interna das acilhidrazonas sobre as propriedades dos seus diferentes isômeros posicionais.

**Figura 7.** Exemplos de moléculas líquido cristalinas contendo acilhidrazona na literatura.



Fonte: (Tschierske, 2011)<sup>28</sup>, (Guo et al., 2016)<sup>39</sup>, (Singh et al., 2018)<sup>21</sup>, (Oliveira et al., 2020)<sup>20</sup>.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos gerais

Sintetizar, caracterizar e investigar as propriedades térmicas e de fotoisomerização de novas moléculas policaténares potencialmente mesogênicas contendo duas unidades de acilhidrazonas. Determinando a influência da acilhidrazona adicional, do número de grupos alquílicos em diferentes posições, do tamanho do centro rígido e da direção do grupo funcional acilhidrazona sobre tais propriedades para esse conjunto.

### 2.2 Objetivos específicos

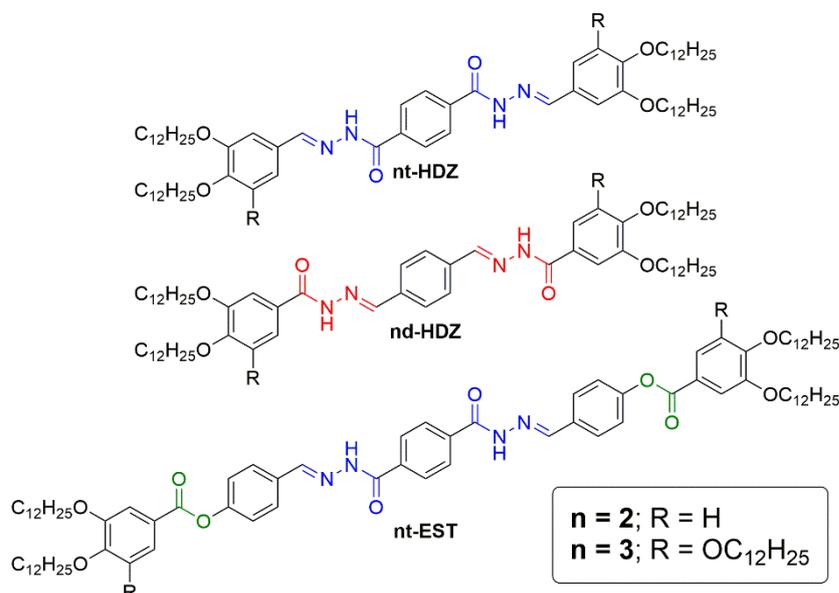
- Planejar séries de moléculas potencialmente mesogênicas que apresentem estrutura policaténar e variações estruturais sistemáticas;
- Executar rotas sintéticas eficientes que permitam o preparo das moléculas finais propostas;
- Determinar as propriedades térmicas e líquido cristalinas das moléculas finais, avaliando e interpretando de que forma as modificações estruturais afetaram suas propriedades;
- Para aquelas moléculas que apresentarem propriedades líquido cristalinas, aumentar o detalhamento da organização molecular através de análises de Difração de raios X (XRD) e espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).
- Avaliar se as modificações estruturais propostas afetam o processo de fotoisomerização do material e de que forma influenciam na sua efetividade e velocidade;
- Investigar a capacidade de gelificação dos materiais em diversos solventes e correlacionar a sua efetividade com a estrutura molecular.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desse trabalho, planejou-se a síntese, purificação, caracterização de seis novas moléculas contendo duas unidades do grupo acilhidrazona. Essas moléculas, planejadas de forma sistemática, permitiram investigar a influência do número e posição das longas cadeias alcóxi, bem como do tamanho do centro rígido e direção das unidades acilhidrazonas. Além disso, permitiram comparar suas propriedades com outras moléculas semelhantes já reportadas na literatura. O primeiro grupo (**nt-HDZ**), apresentado na Figura 8, foi planejado contendo duas unidades acilhidrazonas partindo do centro da molécula. Essa estrutura é semelhante a mesógenos já preparados pelo grupo de pesquisa,<sup>20</sup> permitindo-se avaliar qual o efeito de uma segunda acilhidrazona nas propriedades do mesógeno. O segundo grupo (**nd-HDZ**) foi idealizado com o intuito de conhecer o impacto da inversão das duas unidades centrais acilhidrazona. O grupo **nt-EST** possui duas unidades benzoato adicionais, o que permite avaliar o efeito de um novo aumento do centro rígido nas propriedades previamente estudadas. As estruturas de tais séries de compostos estão apresentadas na Figura 8. Cabe ressaltar que não foram planejadas moléculas com apenas 2 cadeias terminais (uma de cada lado). Trabalho publicado pelo grupo, bem como outros resultados preliminares, demonstraram temperaturas de transição e insolubilidade extremamente elevadas para esses materiais, não havendo vantagens em seu preparo e estudo.

Devido ao grande número de moléculas finais, optou-se pelo uso de uma nomenclatura sistemática para permitir uma fácil identificação dos produtos discutidos, a qual é dada pela forma **nx-Y**, no qual: **n** representa a quantidade de cadeias alcóxi em cada extremidade da molécula; **x** indica a orientação das unidades acilhidrazonas, onde **t** representa o centro rígido com as carbonilas da acilhidrazona ligadas ao anel benzênico central, **d** representa o centro rígido com as carbonilas das acilhidrazonas ligadas aos anéis benzênicos das extremidades; **Y** indica o tamanho do centro rígido do mesógeno, onde **HDZ** representa que as cadeias terminais estão ligadas diretamente ao anel benzênico da acilhidrazona (estrutura menor) e **EST** indica que ligado aos anéis externos das acilhidrazonas possuem um grupamento éster em *para* (estrutura estendida).

**Figura 8.** Moléculas finais contendo duas unidades do grupo acilhidrazona.



Fonte: Autoria própria.

A rota sintética, foi planejada de forma semiconvergente, de modo a aproveitar reagentes previamente preparados no laboratório e o conhecimento envolvendo acilhidrazonas líquido cristalinas adquirido no desenvolvimento do primeiro projeto.<sup>20,43</sup>

Os detalhes sobre a síntese dos intermediários e dos produtos finais será abordada na sessão 4.1 Síntese (Resultados e Discussões) e descritas em anexo.

### 3.1 Caracterização Estrutural

Os compostos tiveram sua estrutura e pureza avaliadas por RMN de <sup>1</sup>H em um aparelho Bruker DPX 200 operando a 200 MHz. Os espectros são representados em partes por milhão (ppm) em função do deslocamento químico relativo ao sinal do tetrametilsilano (TMS).

### 3.2 Caracterização Térmica e Líquido Cristalina

Todos os compostos sintetizados até o momento tiveram seu ponto de fusão (P.F.) e suas características térmicas inicialmente investigadas com auxílio de um aparelho MOLP Olympus BX53 com sistema de aquecimento controlado modelo Mettler Toledo FP-82 Hot Stage e com uma câmera digital Olympus DP73.

Para se obter mais informações sobre as temperaturas e entalpias envolvidas em todas as transições de fase dos materiais, os compostos finais sintetizados foram adicionalmente

investigados por DSC. O equipamento utilizado foi o Thermal Analysis Instruments acoplado a um módulo Q2000, utilizando uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e um fluxo de nitrogênio de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A estabilidade térmica dos compostos foi avaliada por TGA, em um equipamento Shimadzu equipado com o módulo TGA-50. Foi utilizado uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e um fluxo de nitrogênio de  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Os produtos que apresentaram comportamento líquido cristalino, tiveram suas mesofases estudadas através das técnicas de XRD e/ou SAXS a fim de obter maiores informações acerca da organização molecular nas mesofases. As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro X'PERT-PRO (Panalytical) usando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{ \AA}$ ), com uma potência aplicada de 1,2 kVA. As varreduras foram feitas de modo contínuo a partir de  $2^{\circ}$  até  $30^{\circ}$  (ângulo  $2\theta$ ) e os feixes difratados foram coletados com o detector "X Celerator", por períodos que variaram de 1 a 60 minutos. A preparação das amostras foi realizada sobre uma lâmina de vidro, localizada sobre uma unidade de aquecimento controlado (TCU2000 – Anton Paar). As medidas foram realizadas no resfriamento a partir do estado líquido isotrópico. Já os experimentos de difração de raios X em baixo ângulos foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) na linha SAXS1 com radiação de  $\lambda = 1,489$  e distância amostra-detector de 823,8 mm. A difração foi registrado com o detector Pilatus 300K (Dectris). As amostras foram preparadas em capilares de quartzo (1,5 mm – Hampton Research), ou fita Kapton, depois aquecidas no forno acoplado (Linkam DSC600) até atingirem a fase líquido isotrópico. As medidas foram realizadas no resfriamento a uma taxa de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , com pausas programadas para realizar as medidas de difratometria, com tempos de aquisição de 20 s.

### 3.3 Investigação da fotoisomerização em solução

A análise de fotoisomerização se deu de forma similar a encontrada na literatura<sup>20,37</sup>, empregando-se para isso um espectrofotômetro da marca Varian modelo Carry 50Conc, com lâmpadas de tungstênio e deutério para a aquisição dos espectros. Para as moléculas finais foram preparadas soluções de concentração  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em clorofórmio, as quais foram aquecidas e mantidas no escuro para garantir que estivessem completamente na forma do isômero *E*. Utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, um primeiro espectro de UV-Vis foi registrado. A cubeta foi então transferida para uma caixa escura com uma lâmpada UV, onde ficou exposta a uma radiação de comprimento de onda de 310 nm durante um intervalo 5 minutos. Após o tempo de exposição foi registrado outro espectro de absorção no aparelho de UV-Vis. O procedimento foi repetido para se obter os padrões das curvas de fotoisomerização. Esse protocolo citado sofreu alterações em determinadas amostras, quando o padrão de absorção e o processo de fotoisomerização foi diferente do esperado.

### 3.4 Investigação da Gelificação

Em tubos de ensaio de 15 mm de diâmetro, foram adicionados 40 mg das moléculas finais e 1 mL de solvente (tolueno, heptano, decano, clorofórmio e ciclohexano). Cada tubo foi aquecido individualmente com o auxílio de um soprador térmico Gamma 2000 W. Após o início da fervura, cessou-se o aquecimento e os tubos foram então deixados descansando em uma estante de tubos de ensaio, na qual aguardou-se a formação de um gel ou de um precipitado. Às moléculas capazes de gelificar foram realizados testes de estabilidade do gel, agitando e vertendo o gel ou expondo-o a radiação fotoisomerizadora.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

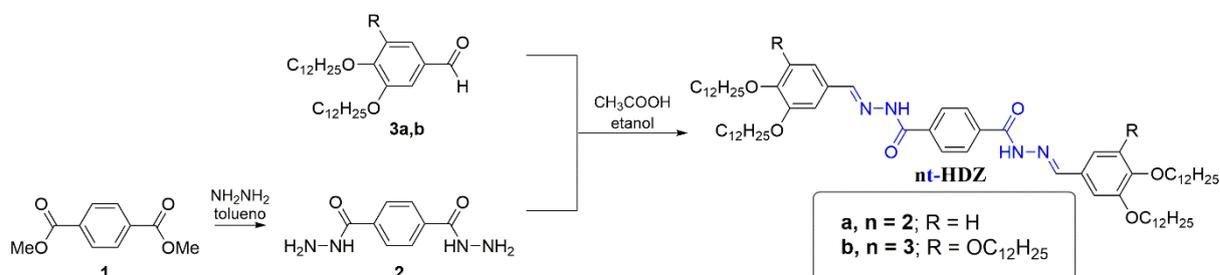
### 4.1 Síntese

Após a determinação das estruturas desejadas para esse trabalho sistemático, bem como o planejamento inicial das rotas sintéticas, deu-se início a etapa de síntese. As etapas e percalços estão descritos a seguir e também na seção experimental, juntamente com os dados de caracterização estrutural e de pureza.

#### 4.1.1 Síntese e caracterização dos compostos da série **nt-HDZ**

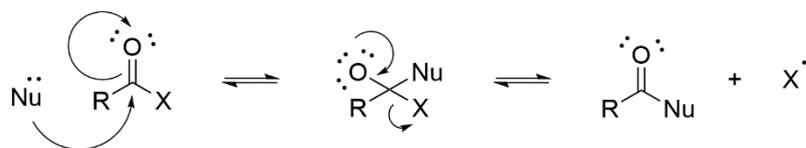
A síntese dessa classe de moléculas iniciou preparando-se a dihidrazida **2** (Figura 9) a partir do diéster dimetiltereftalato de dimetila (**1**), através de um ataque nucleofílico à carbonila, utilizando excesso de hidrazina, a qual atuou como nucleófilo e como base. O excesso foi essencial para evitar a dissubstituição na hidrazina, podendo causar a oligomerização dos reagentes. O mecanismo se inicia com o ataque do nucleófilo à carbonila com subsequente movimento do par de elétrons  $\pi$  para o oxigênio, formando um intermediário tetraédrico com carga negativa no oxigênio. A segunda e última etapa desse mecanismo é a restauração da ligação  $\pi$  da carbonila e a consequente eliminação do grupo de saída na forma de ânion (Figura 10).<sup>44</sup> Como os aldeídos **3a** e **3b** já haviam sido preparados previamente em projetos anteriores, seguindo procedimentos já publicados<sup>20,45-47</sup>, pôde-se seguir diretamente para a preparação dos produtos finais.

**Figura 9.** Esquema sintético para a produção da classe de finais **nt-HDZ**.



Fonte: Autoria própria.

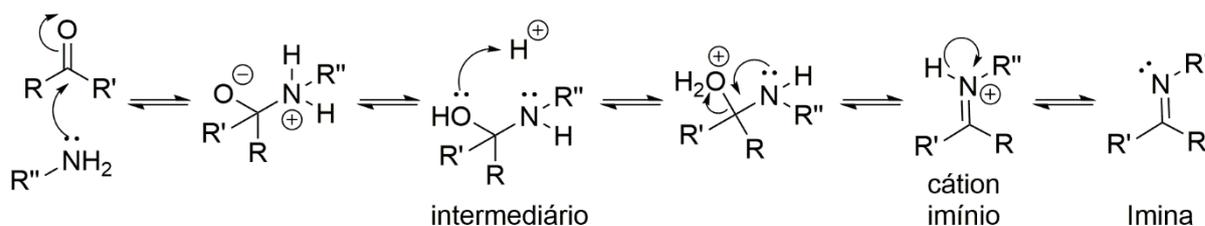
**Figura 10.** Mecanismo genérico de Substituição Nucleofílica de Acila ( $S_NAc$ ).



Fonte: Autoria própria.

As moléculas da série **nt-HDZ** foram facilmente preparadas, devido à experiência previa do grupo com a formação de acilhidrazonas. O mecanismo da reação de obtenção dos finais, é o mesmo que o de formação de iminas catalisado por ácido (Figura 11). Nesse mecanismo o par de elétrons livres do nitrogênio da amina ataca o carbono da carbonila formando um intermediário tetraédrico. O par de elétrons livre do oxigênio então pode atacar um  $H^+$  disponível no meio, gerando um bom grupo de saída ( $H_2O$ ). Junto a eliminação de  $H_2O$  o par de elétrons livres do nitrogênio irá se transferir para a posição entre o nitrogênio e o carbono, formando um cátion imínio. Por fim, uma base no meio remove um  $H^+$  do nitrogênio, formando a imina. Apesar da síntese ser simples e conhecida, a sua purificação não foi igualmente simples.<sup>20</sup> Os compostos tiveram de ser purificados através de múltiplas macerações em solventes orgânicos, principalmente devido a sua baixa solubilidade em relação aos reagentes de partida.

**Figura 11.** Mecanismo de formação de iminas catalisado por ácido.

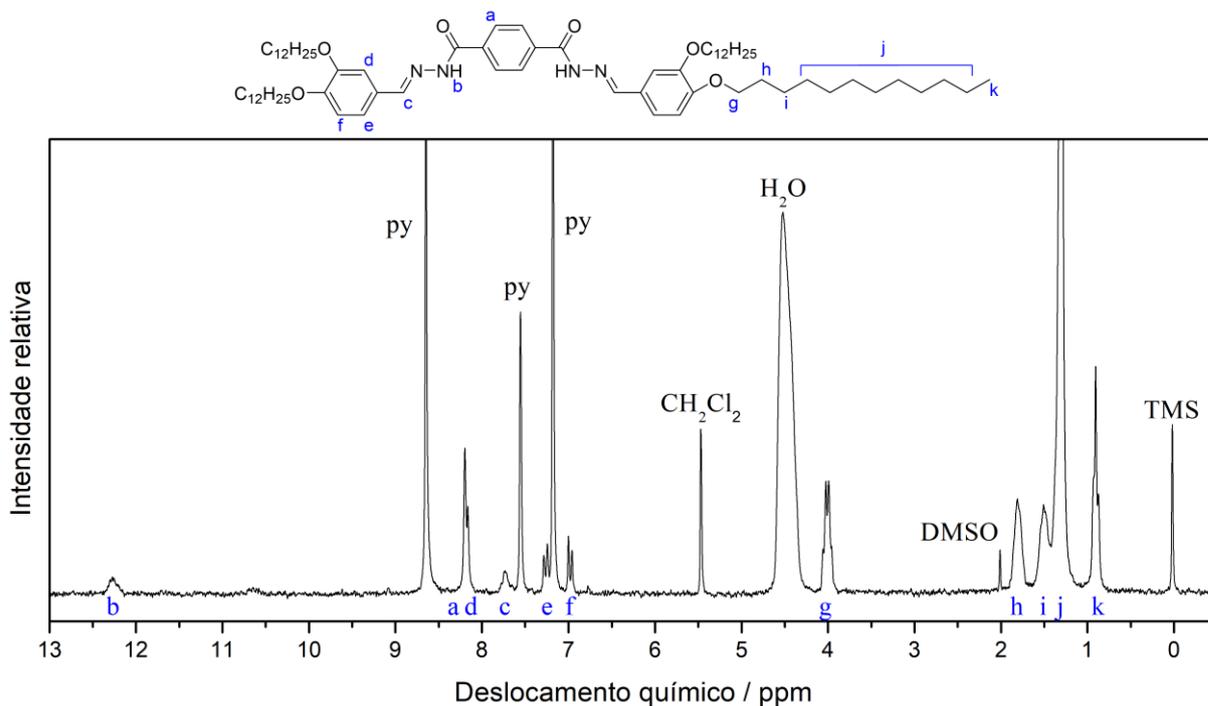


Fonte: Autoria própria.

Interpretando o espectro de RMN de  $^1H$  obtido para a molécula **2t-HDZ**, pôde-se atribuir o singlete em 12,3 ppm aos hidrogênios das amidas (b, Figura 12), enquanto o singlete em 7,7 ppm se atribui aos hidrogênios das iminas (c). Na região próxima a 8,2 ppm existem dois picos sobrepostos, sendo um singlete mais intenso, em 8,24 ppm, se refere aos hidrogênios aromáticos do anel benzílico central (a) e um singlete atribuído aos hidrogênios aromáticos *orto* a acilhidrazona (d) vizinhos a cadeia alquílica. O dubleto em 7,3 ppm pode ser atribuído aos hidrogênios aromáticos *orto* a acilhidrazona (e), enquanto o sinal em 7,0 ppm está relacionado aos hidrogênios aromáticos *meta* a acilhidrazona (f). O sinal em 4,1 ppm se refere aos hidrogênios *alfa* ao oxigênio da cadeia alcóxi (g), os quais geram dois tripleto sobrepostos (um

triplete de cada cadeia), enquanto os hidrogênios *beta* ao oxigênio (h) que geram um multiplete em 1,8 ppm. Um sinal em 1,5 ppm também é observado, o qual é atribuído aos hidrogênios *gamma* ao oxigênio (i). O tripleto em 0,8 ppm referem-se aos hidrogênios do final das cadeias alcóxi (k). Os demais hidrogênios da cadeia alcóxi (j) causam o aparecimento de um sinal largo entre 1,1 e 1,4 ppm. Os sinais em 8,6 ppm, 7,6 ppm e 7,2 ppm estão relacionados a piridina deuterada, enquanto o sinal em 5,5 ppm se deve a presença de diclorometano no tubo amostral.

**Figura 12.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do composto **2t-HDZ** em piridina- $\text{D}_5$ .



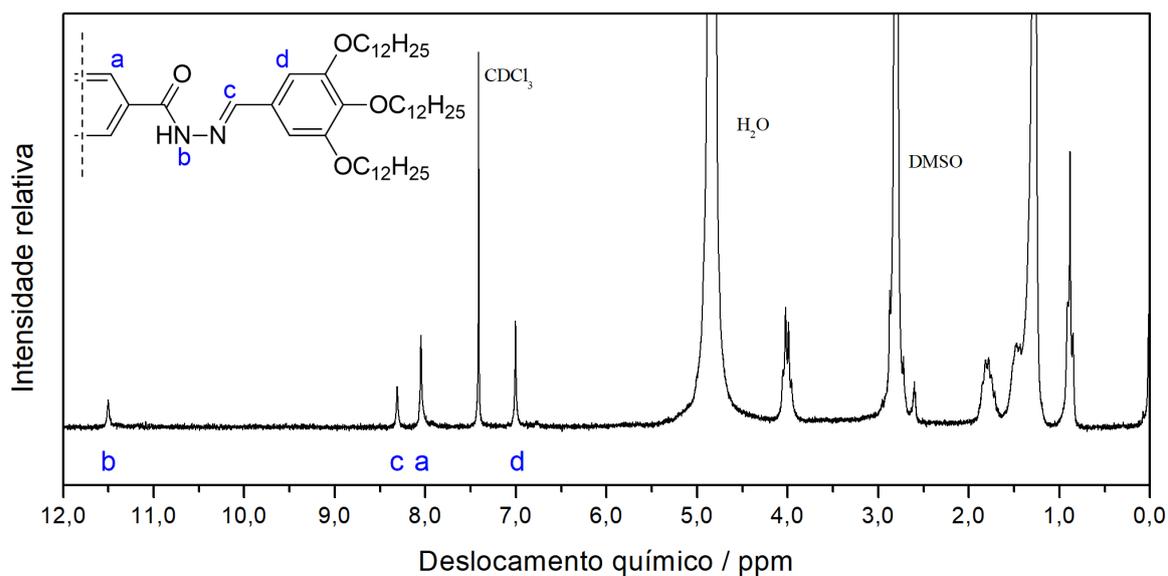
Fonte: Autoria própria.

Pelo fato de todas as moléculas do trabalho possuírem uma simetria especular no anel aromático central (um lado da molécula é quimicamente idêntico ao outro) somente é necessário analisar um lado da molécula, pois o outro será idêntico, o que irá duplicar o valor de integração para os sinais encontrados.

Para o composto final **3t-HDZ** foi necessário utilizar uma mistura de solventes para facilitar a solubilidade do composto. No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  deste composto, obtido em  $\text{CDCl}_3$  com adição de gotas de  $\text{DMSO-d}_6$  (Figura 13), é possível observar quatro singletos em 7,0, 8,0, 8,3 e 11,5 ppm, os quais são relativos aos hidrogênios do anel aromático terminal (d), aos hidrogênios do anel aromático (a) central, ao hidrogênio da imina (c) e ao hidrogênio da amida (b), respectivamente. Os sinais das cadeias alcoxi são similares aos atribuídos para o composto **2t-HDZ** (sinais g, h, i, j e k Figura 12). Os sinais em 7,5 e 2,8 ppm são os solventes

deuterados utilizados  $\text{CDCl}_3$  e  $\text{DMSO-d}_6$ , os quais estão deslocados devido à grande quantidade de água (4,8 ppm) presente na amostra, proveniente do próprio DMSO, que é higroscópico.

**Figura 13.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) para o composto **3t-HDZ** ( $\text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{DMSO-d}_6$ ). Devido a simetria da estrutura. A figura representa somente metade da molécula **3t-HDZ**, sendo a parte omitida idêntica a apresentada.



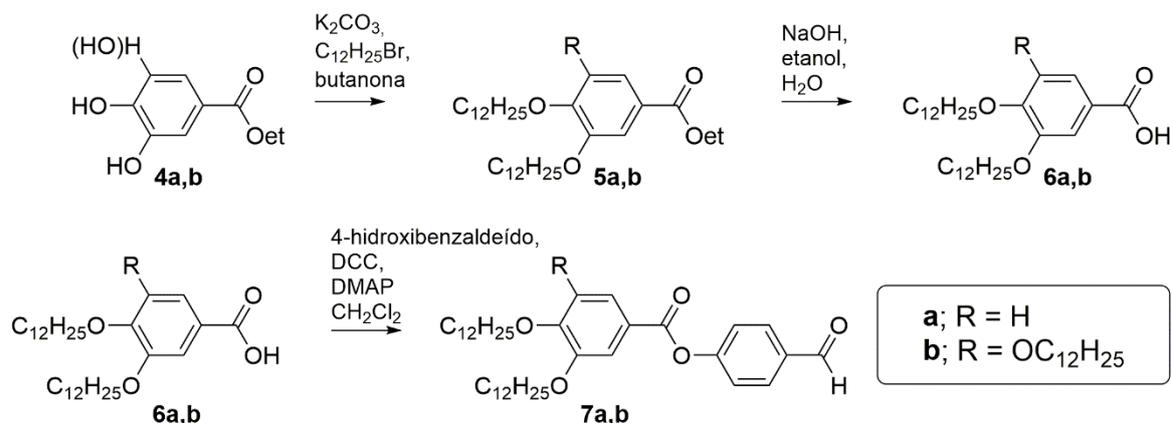
Fonte: Autoria própria.

#### 4.1.2 Síntese e caracterização dos compostos da série **nt-EST**

A preparação da série de produtos finais **nt-EST** foi planejada de forma a se aproveitar da prévia preparação do intermediário **2**, também utilizado para as moléculas **nt-HDZ**. Por sua vez, os intermediários chave **7a** e **7b** foram sintetizados utilizando uma metodologia já conhecida pelo grupo de pesquisa (Figura 14).<sup>20</sup> Para a preparação dos compostos **nt-EST**, o(s) grupo(s) hidroxila de ésteres metílicos (**4a,b**) foram eterificado(s) empregando *n*-bromododecano e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (**5b,c**), seguido de uma hidrólise básica do grupo éster para a formação dos respectivos ácidos carboxílicos de cadeia longa (**6a,b**). Posteriormente, cada um destes ácidos foi então esterificado com 4-hidroxibenzaldeído através da metodologia de Steglich (DCC/DMAP), gerando os aldeídos expandidos **7a,b**.

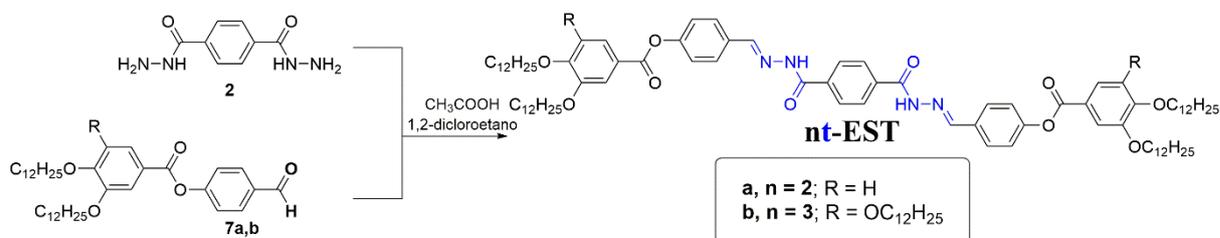
Por fim, a última etapa da rota sintética foi realizada através de uma dupla reação de condensação, utilizando a dihidrazida **2** (Figura 15) e os respectivos aldeídos expandidos (**7a,b**) em meio de 1,2-dicloroetano acidificado com ácido acético.

**Figura 14.** Esquema sintético para a produção dos intermediários **7a,b** a partir de reagentes comerciais.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 15.** Esquema sintético para a preparação dos finais **nt-EST**.



Fonte: Autoria própria.

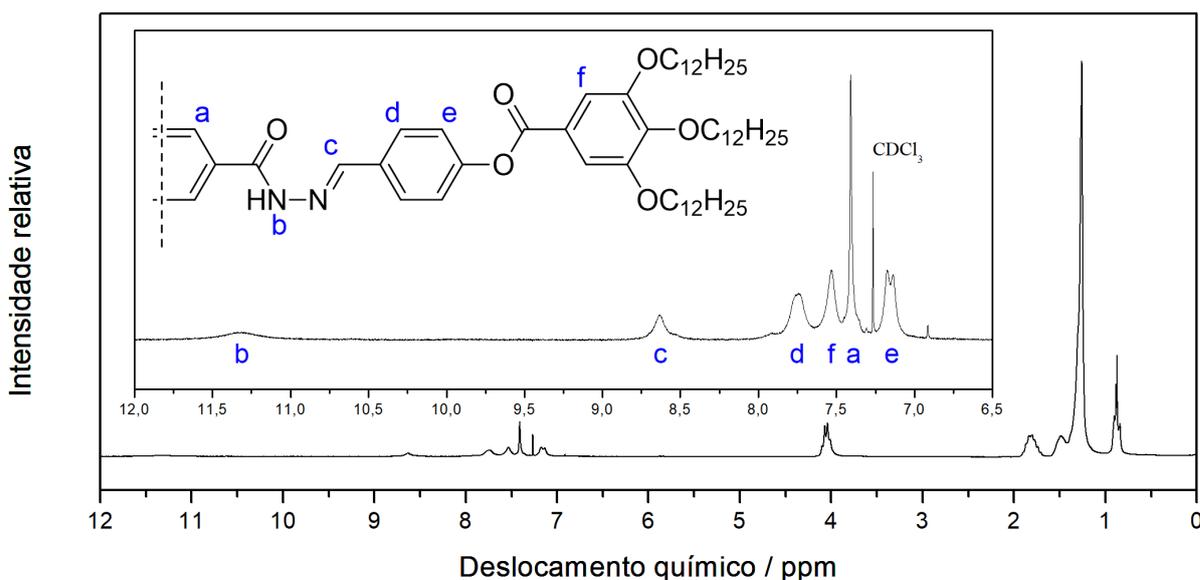
Como já comentado anteriormente para as moléculas da série **nt-HDZ**, no qual as duas unidades acilhidrazona dificultaram a solubilidade destes compostos, com a expansão do centro rígido com unidades ésteres esse problema se agravou. Isso se dá, possivelmente, pois nesse caso os ésteres podem favorecer ainda mais interações de hidrogênio intermoleculares bem como por um aumento na área de contato entre a região aromática.

No caso do composto **2t-EST**, foi possível observar a formação de um precipitado insolúvel, com propriedades térmicas e fotofísicas diferentes dos reagentes de partida. Esse precipitado foi isolado através de múltiplas macerações com clorofórmio à quente. Entretanto, a baixa solubilidade do composto em solventes deuterados ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-D}_6$ , Piridina- $\text{D}_5$ , Acetonitrila- $\text{D}_3$ , Acetona- $\text{D}_6$  e  $\text{D}_2\text{O}$ ) impediu a obtenção de um espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de qualidade mínima para que a estrutura e pureza pudessem ser confirmadas. De qualquer forma, a ausência de picos dos reagentes de partida nos espectros de RMN, os quais são solúveis nos solventes citados, bem como a mudanças nas propriedades térmicas do produto são indicativos de que a reação ocorreu. Além disso, as transições de fase com faixas curtas de temperatura, tanto por MOLP como por DSC, são sugestivos para uma boa pureza do material isolado.

De modo similar, a metodologia com 1,2-dicloroetano se mostrou eficiente para o composto **3t-EST**, sintetizado a partir da dihidrazida **2** e do aldeído **7b**, que por sua vez,

apresentou alta solubilidade em clorofórmio devido ao elevado número de longas cadeias alcoxilas, o que facilitou a caracterização por meio de um espectro de RMN de  $^1\text{H}$ . Analisando o espectro obtido para tal composto (Figura 16) pode-se notar na região mais alta os dois singletos alargados em 11,3 ppm (b) e outro em 8,6 ppm (c) relacionados aos hidrogênios das acilhidrazonas. Os sinais aromáticos em 7,7 ppm (d), 7,5 ppm (a) e 7,2 ppm (e) também estão alargados. Normalmente picos alargados são observados em acilhidrazonas devido a formação de agregados por ligação de hidrogênios intermoleculares.<sup>48</sup> Quanto mais distante do ponto onde ocorrem as ligações de hidrogênio, menor sua influência na forma do pico. Dessa forma, o sinal dos hidrogênios aromáticos terminais (f) não sofrem tal influência das acilhidrazonas, resultando em um singlete melhor definido em 7,4 ppm.<sup>20</sup>

**Figura 16.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) para a molécula **3t-EST** em clorofórmio. A figura representa somente metade da molécula **3t-EST**, sendo a parte omitida idêntica a apresentada.

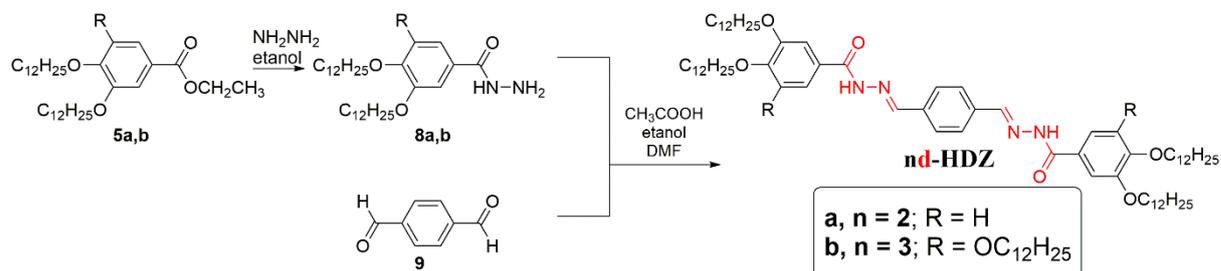


Fonte: Autoria própria.

#### 4.1.3 Síntese e caracterização dos compostos da série **nd-HDZ**

A preparação dos compostos finais da série **nd-HDZ** se iniciou partindo dos ésteres carboxílicos alquilados já preparados anteriormente nesse projeto (**5a,b**, Figura 14) e reagindo-os com hidrazina em etanol, formando as respectivas hidrazidas (**8a,b**). Em seguida, o tereftaldeído obtido comercialmente (**9**) foi reagido com excesso das hidrazidas **8a,b** em meio etanólico, com pequena adição de DMF para solubilizar os intermediários formados, e utilizando ácido acético como catalizador, gerando os respectivos produtos **nd-HDZ** (Figura 17).

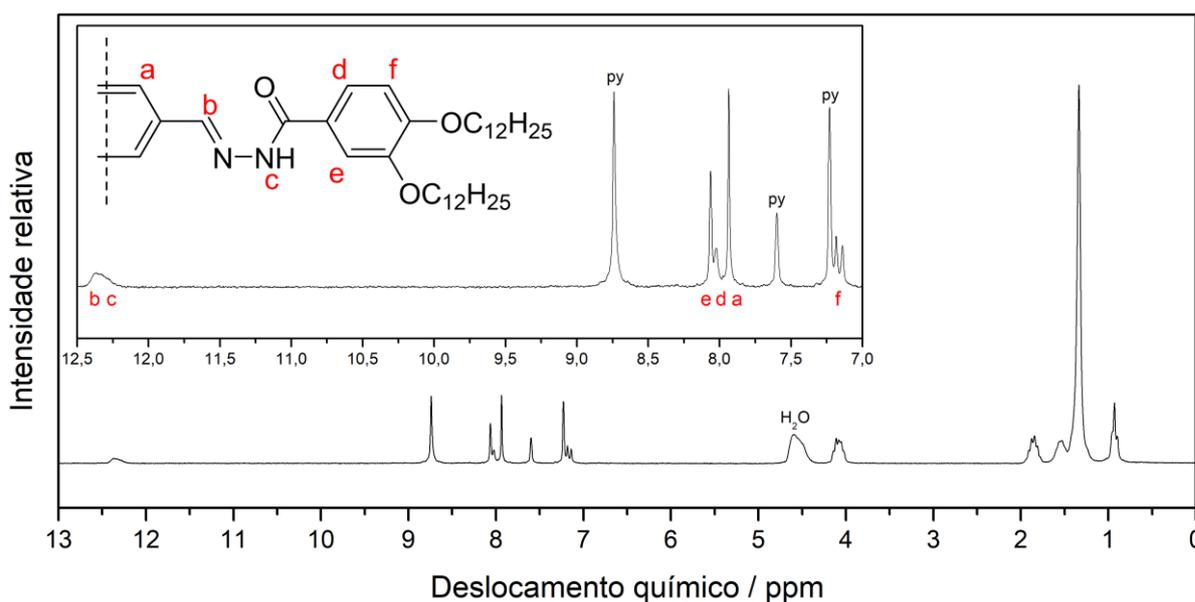
**Figura 17.** Esquema sintético para a produção dos produtos finais da classe **nd-HDZ**. Fonte: Autoria própria.



Fonte: Autoria própria.

Ao preparar o final **2d-HDZ** notou-se a formação de um subproduto, muito similar ao produto desejado. A hipótese é que tal subproduto seja resultado da reação de um único aldeído do intermediário **9** com a hidrazida **8a**, gerando um intermediário de uma baixa solubilidade e dificultando o prosseguimento da reação e formação do produto desejado. Além disso, devido à certa semelhança com o produto final, no que tange à solubilidade, a sua separação é dificultada. Tal subproduto só pôde ser removido após múltiplas macerações, possibilitando então a obtenção de um espectro de RMN-<sup>1</sup>H em boa qualidade para tal composto (Figura 18).

**Figura 18.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) do composto final **2d-HDZ** em piridina-D<sub>5</sub>. A figura representa somente metade da molécula **2d-HDZ**, sendo a parte omitida idêntica a apresentada. Fonte: Autoria própria.



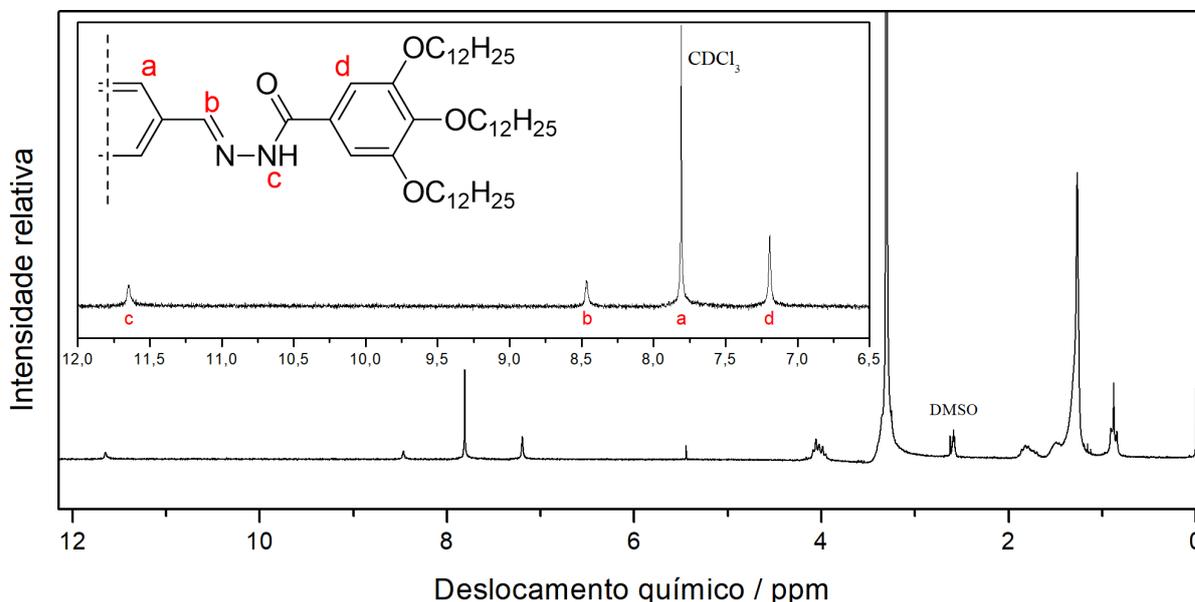
Fonte: Autoria própria.

O espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **2d-HDZ** possui 5 sinais característicos na região aromática, o primeiro sinal é um dublete em 7,15 ppm atribuído aos hidrogênios (e), enquanto o singlete em 7,94 ppm é atribuído aos hidrogênios do anel aromático central (a). O

pico em 8,05 ppm está relacionado ao hidrogênio (d) e deveria se apresentar na forma de um dubleto. Entretanto, sua sobreposição com o singleto em 8,06 ppm, referente ao hidrogênio (e), faz com que apenas metade do dubleto seja observado, portanto um singleto de pequena intensidade. Essa observação é coerente pela integração do sinal, que corresponde justamente à metade do esperado, enquanto o pico em 8,06 apresenta maior quantidade. Por fim, o sinal em 12,45 ppm é atribuído como uma sobreposição dos sinais de hidrogênio da imina (b) e da amida (c). Os sinais das cadeias alcoxi seguem um comportamento semelhante ao observado para o composto **2t-HDZ** (Figura 12).

Através da mesma metodologia descrita para as moléculas dessa série, o composto final **3d-HDZ** foi preparado e purificado com sucesso, resultando em um ótimo rendimento (84 %). Nesse caso, porém, não foi observada a formação do subproduto comentado anteriormente, possivelmente porque o aumento no número de cadeias alcoxi influenciam positivamente na solubilidade de tal subproduto, permitindo seu progresso na reação e geração da molécula de interesse. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o composto **3d-HDZ** (Figura 19) possui quatro singletos na região de baixo campo, em 11,6, 8,4, 7,6 e 7,2 ppm, os quais são atribuídos aos hidrogênios da amida (c), da imina (b), do anel aromático central (a) e do anel contendo as cadeias alcóxi (d), respectivamente. É importante ressaltar que o sinal referente ao clorofórmio ( $\text{CDCl}_3$ ) aparece em 7,6 ppm, sobreposto ao hidrogênio do anel aromático central (a), e não na região de 7,27 ppm, como é normalmente encontrado. O motivo para esse deslocamento é atribuído à presença de  $\text{DMSO-d}_6$ . O sinal intenso e alargado em 3,33 ppm foi atribuído à água, que possivelmente está presente na amostra devido ao uso de  $\text{DMSO-d}_6$  já bastante hidratado. Os sinais abaixo de 5,0 ppm estão relacionadas as cadeias alcoxi, conforme já descrito anteriormente para os demais mesógenos (Figura 12).

**Figura 19.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do composto final **3d-HDZ** em  $\text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{DMSO-d}_6$ . A figura representa somente metade da molécula **3d-HDZ**, sendo a parte omitida idêntica a apresentada. Fonte: Autoria própria.



Fonte: Autoria própria.

## 4.2 Mesomorfismo e Comportamento Térmico

Após a síntese e devida purificação dos materiais, os produtos finais foram inicialmente investigados utilizando um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) acoplado a um sistema de aquecimento, permitindo uma primeira análise das temperaturas de transição de fase e do possível mesomorfismo. Posteriormente os compostos ainda foram investigados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Os resultados de tais experimentos estão sumarizados na Tabela 1.

Considerando a temperatura de decomposição como sendo aquela em que o material inicia a sua perda de massa nas análises de TGA, os dados demonstram que todos os finais investigados decompõem acima de  $270\text{ }^\circ\text{C}$  o que indica uma boa estabilidade térmica dos produtos e do grupo funcional acilhidrazona. Dentre as estruturas semelhantes, observa-se que os compostos com duas cadeias terminais apresentaram temperaturas de decomposição pouco menores que os compostos com três cadeias terminais. Além disso, enquanto os derivados do centro **nt-HDZ** foram mais estáveis termicamente, sua expansão éster inverteu essa estabilidade, de forma que os produtos dessa classe apresentaram as menores temperaturas de degradação.

Como descrito na seção 1, o comportamento líquido cristalino de um mesógeno é intrinsecamente relacionado a sua forma. Portanto, para uma discussão inicial mais adequada,

as moléculas preparadas serão agrupadas em dois grupos distintos: As tetracatenares *2mp,2mp* que possuem duas cadeias alquílicas em cada extremidade, nas posições *meta* e *para* ao anel central; E as moléculas hexacatenares *3mpm,3mpm* que possuem três cadeias alquílicas em cada extremidade, sendo nas posições 3, 4 e 5. Posteriormente, as modificações sistemáticas serão comparadas sob os pontos de vista da expansão da estrutura e da direção das unidades acilhidrazonas.

**Tabela 1.** Temperaturas de transição, entalpias associadas e temperaturas de decomposição para os compostos finais.

Molécula	T / °C [ $\Delta H$ / kJ mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>		T <sub>dec</sub> / °C <sup>b</sup>
	Aquecimento	Resfriamento	
<b>2d-HDZ</b>	Cr 212,9 [74,2] Iso	Iso 207,3 [2,5] Col <sub>h</sub> 192,3 [65,2] Cr	283
<b>3d-HDZ</b>	Cr 142,7 [5,8] Cub <sub>bi</sub> 173,1 [0,4] Iso	Iso 165,2 [0,4] Cub <sub>bi</sub> 132,5 [6,5] Cr	286
<b>2t-HDZ</b>	Cr 210,0 [75,5] Col <sub>h</sub> 215,8 [2,0] Iso	Iso 214,6 [2,6] Col <sub>h</sub> 190,5 [88,5] Cr	306
<b>3t-HDZ</b>	Cr 156,6 [10,6] Col <sub>h</sub> 185,7 [3,2] Iso	Iso 183,3 [3,5] Col <sub>h</sub> 145,8 [9,1] Cr	311
<b>2t-EST</b>	Cr 147,1 [21,7] Cr' 278,2 [40,7] Iso	Iso 267,7 [35,0] Cr' 138,7 [19,8] Cr	274
<b>3t-EST</b>	Cr 181,2 [74,5] Col <sub>h</sub> 212,4 [2,8] Iso	Iso 207,9 [1,2] Col <sub>h</sub> 161,5 [71,6] Cr	276

Abreviações: Cr e Cr' = estado cristalino, Iso = líquido isotrópico, Col<sub>h</sub> = mesofase colunar hexagonal, Cub<sub>bi</sub> = mesofase cubica bicontínua. <sup>a</sup> Determinado por DSC durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, empregando uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> Determinado por TGA em atmosfera de nitrogênio a um aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Os valores se referem à temperatura correspondente ao início da perda de massa do material.

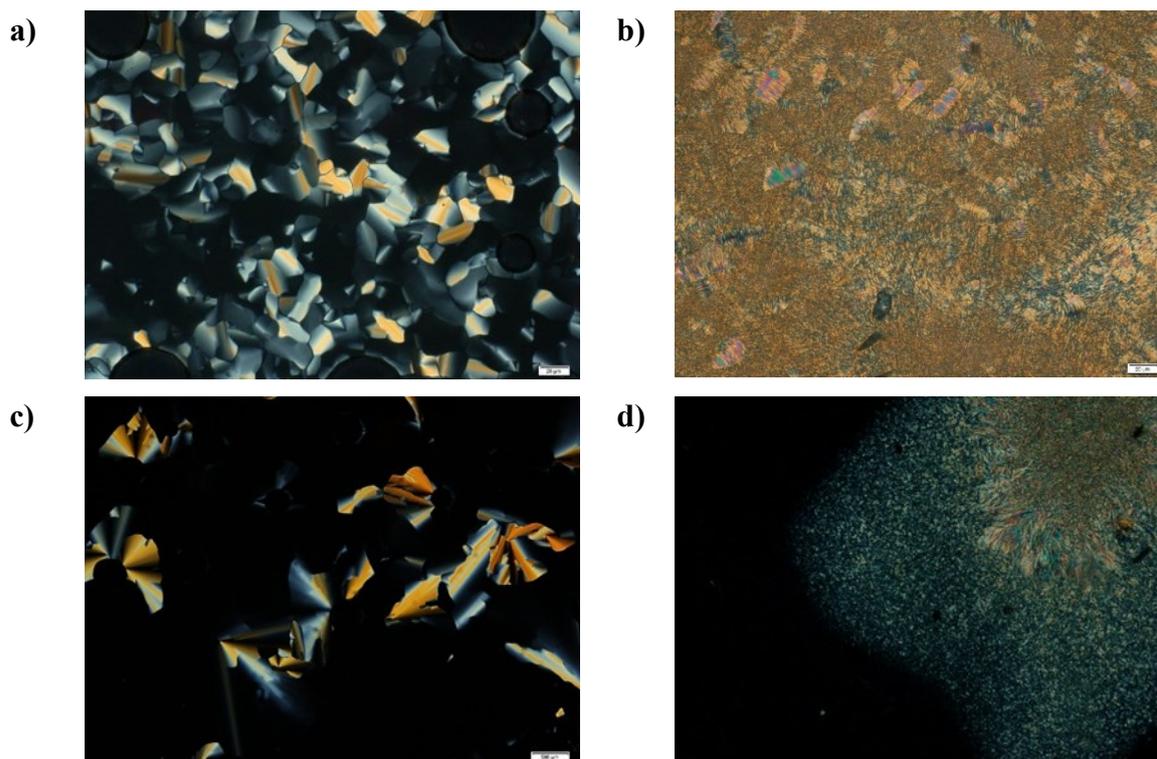
Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.1 Comportamento mesomórfico dos produtos finais tetracatenares (*2mp,2mp*)

Conforme sumarizado na tabela 1, a molécula tetracatenar **2d-HDZ**, com duas cadeias alquílicas em cada extremidade e centro rígido reduzido, não apresentou comportamento líquido cristalino no aquecimento. A amostra fundiu diretamente para o estado líquido isotrópico, conforme observado pela ausência de texturas e transições adicionais por MOLP e DSC, bem como pela elevada energia de transição determinada por DSC (74 kJ mol<sup>-1</sup>). No resfriamento, entretanto, ao ser observada por MOLP, a molécula apresentou a formação de uma textura do tipo *pseudo focal cônica* com regiões de alinhamento homeotrópico (Figura 20a) a qual é indicativa de comportamento líquido cristalino e, mais precisamente, de

uma mesofase do tipo colunar. Essa textura perdurou até a temperatura de 192 °C, quando houve a cristalização do material (Figura 20b).

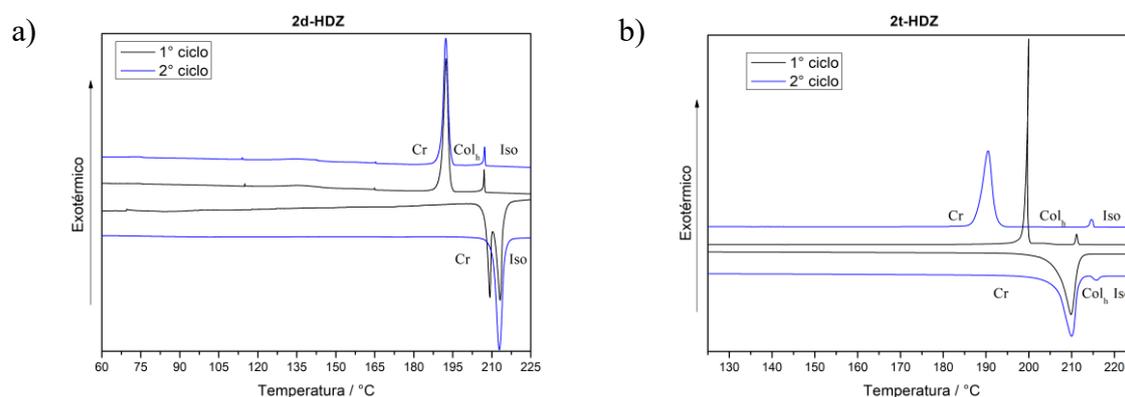
**Figura 20.** Imagens observadas no MOLP durante o resfriamento dos compostos a partir do estado líquido isotrópico. a) Textura pseudo focal cônica para a molécula **2d-HDZ** à 205 °C; b) Textura da cristalização para a molécula **2d-HDZ** à 185 °C; c) Textura pseudo focal cônica para a molécula **2t-HDZ** à 213 °C; d) Cristalização do composto **2t-EST** à 230 °C.



Fonte: Autoria própria.

Essa dupla transição de fase foi confirmada pelo DSC (Figura 21a), onde observou-se, nas mesmas temperaturas, uma transição de baixa entalpia ( $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) em temperatura mais alta e de grande entalpia ( $65 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) na menor temperatura. Isso está de acordo com as transições observadas por MOLP, pois transições do estado líquido isotrópico para mesofases ocorrem com entalpias normalmente de  $1\text{-}10 \text{ kJ mol}^{-1}$  enquanto a cristalização apresenta valores energéticos muito maiores.<sup>49</sup> Esse tipo de mesomorfismo observado apenas no resfriamento é denominado de monotrópico, sendo apenas metaestável.

**Figura 21.** Curvas de DSC para os compostos (a) **2d-HDZ** de mesofase monotrópica; (b) **2t-HDZ** de mesofase enantiotrópica.



Fonte: Autoria própria.

Para o produto **2t-HDZ**, similar ao **2d-HDZ**, porém com as unidades acilhidrazonas invertidas, as temperaturas de transição foram bastante semelhantes. Entretanto, nesse caso, o comportamento líquido cristalino já foi observado no processo de aquecimento (tabela 1, Figura 21b), sendo mais estável e denominado de enantiotrópico. O material funde em 210 °C e passa para o estado líquido em 216 °C (denominado de ponto de clareamento). Já no resfriamento, as transições ocorrem em aproximadamente 215 e 190 °C, apresentando por MOLP a textura *pseudo focal cônica* com regiões de alinhamento homeotrópico (Figura 20c), novamente um indicativo de mesofase do tipo colunar. Na comparação entre as transições de fase similares no aquecimento e resfriamento, nota-se uma pequena histerese térmica ( $\approx 1$  °C) nas temperaturas da transição de fase Col-Iso, o que é comum para transições entre mesofases ou entre mesofase e estado líquido isotrópico. Já para a sua cristalização essa histerese é grande, ( $\approx 20$  °C) semelhante a uma cristalização partindo de um líquido.<sup>50</sup> Além disso, as energias envolvidas nas transições similares são praticamente iguais, o que demonstram a reversibilidade dos processos. Ambos fatores auxiliam na identificação e atribuição das mesofases, sendo complementados pelas observações do MOLP.

Os dados de DSC para ambas moléculas discutidas acima mostram uma grande energia é envolvida para realizar a fusão do material (o mesmo na cristalização), isso é, para sair do seu estado cristalino para um estado fluido e menos organizado (Cristal líquido). Essa alta entalpia de transição de fase pode estar relacionada à grande diferença de organização do material e das forças atrativas em ambos estados da matéria. No caso do estado sólido, essas altas interações intermoleculares possivelmente se dão pelas interações entre os anéis benzênicos e da possibilidade de ligações de hidrogênio intermoleculares, enquanto no estado líquido cristalino, as instabilidades causadas pelo movimento das longas cadeias diminui as forças atrativas e

aumenta a desorganização do material.<sup>40-42</sup> Por sua vez, a transição do cristal líquido para o líquido é bem menos energética por migrar de uma fase fluida e relativamente desordenada para outra fase completamente desordenada.

Conforme apresentado na Tabela 1, a expansão do centro rígido e formação do produto **2t-EST** suprimiu o mesomorfismo. Apesar de o DSC do produto apresentar duas transições de fase no aquecimento e no resfriamento, estas correspondem apenas a transições do tipo Cr-Cr', com o produto fundindo diretamente ao estado líquido isotrópico em torno de 278 °C. Essa atribuição das transições se deu por conta das grandes histereses térmicas e entalpias envolvidas nas transições, principalmente na transição de mais alta temperatura, o que são indícios de transições envolvendo o estado sólido. Além disso, nas observações por MOLP, não foi observada nenhuma fluidez do material entre as transições de fase, como também nenhuma textura característica de cristais líquidos no aquecimento ou resfriamento, apenas a cristalização direta do resfriamento a partir do estado líquido (Figura 20d). Isso demonstra claramente que a atribuição de mesomorfismo deve levar em conta observações minuciosas e, se possível, envolvendo mais de uma técnica.

Apesar do aumento de anisometria molecular ocorrido para a molécula de **2t-EST**, o que em princípio levaria a um favorecimento do mesomorfismo, isso não foi observado, conforme argumentado acima. A possível explicação é que as interações intermoleculares foram favorecidas com a expansão do centro rígido, o que faz com que uma maior energia térmica seja necessária para que as moléculas possam adquirir mobilidade, conforme observado pela grande elevação na temperatura de transição para o isotrópico (em comparação com **2t-HDZ**).<sup>40,41</sup> Nesse caso específico, a energia térmica necessária é tão elevada que, quando as moléculas vencem parcialmente as forças atrativas e adquirem mobilidade, a mobilidade e distanciamento levam o material diretamente ao estado líquido, suprimindo o mesomorfismo. Para confirmar os dados obtidos por MOLP e DSC, e melhor compreender como as moléculas estão organizadas na mesofase também foram realizados experimentos de difração de raios X (XRD) e espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS). Os padrões de difração são comparados com modelos geométricos para permitir a indexação de todos os picos e ratificação de uma organização molecular na mesofase. Para determinar os valores de distância associados a tais picos em um difratograma obtido por XRD é utilizada a equação 1, enquanto para determinar os valores de distância associados a tais picos em um difratograma obtido por SAXS é utilizada a equação 2.

**Equação 1.** Equação para converter valores de  $2\theta$  em  $d_{hkl}$ .  $n$  = número de onda,  $\lambda$  = comprimento de onda utilizado.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

**Equação 2.** Equação para converter valores de  $q$  em  $d_{hkl}$ .  $q$  = vetor de espalhamento

$$d = \frac{2\pi}{q}$$

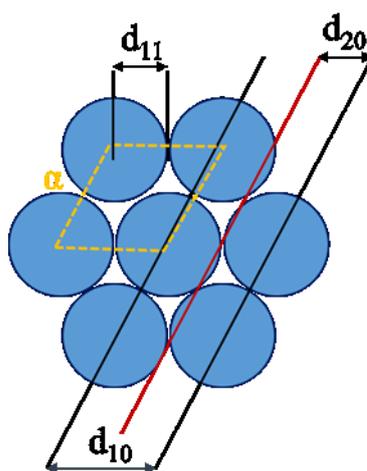
O padrão de picos observados no difratograma para o composto **2t-HDZ** (Tabela 2 e apêndice 1) permite indexar a mesofase quando em conjunto as observações realizadas por MOLP (Figura 20c). Os valores encontrados dos picos de difração encontrados foram  $d_{10}$  (3,17 nm),  $d_{21}$  (12,2 nm),  $d_{31}$  (0,86 nm) e  $d_{41}$  (0,70 nm), sendo que tais picos permitiram a indexação como uma mesofase colunar hexagonal ( $Col_h$ ).

**Tabela 2.** Dados do XRD e indexação da mesofase  $Col_h$  para a molécula **2t-HDZ** à 195 °C.

Índices de Miller (hk)	$d_{obs}$ / nm	$d_{calc}$ / nm	$ d_{calc} - d_{obs} $ / nm	
10	3,17	3,18	0,01	$\alpha = 3,67$ nm
21	1,22	1,20	0,02	$d_{diff} = 0,46$ nm
31	0,86	0,88	0,02	$Z = 2,9$
41	0,70	0,69	0,01	

Fonte: Autoria própria.

**Figura 22.** Representação do arranjo das colunas e os picos observados para a mesofase  $Col_h$ .



Fonte: Autoria própria.

O valor do parâmetro de célula  $\alpha$  para a mesofase  $Col_h$  (relacionado as dimensões da célula unitária, Figura 22) foi calculado com base na indexação realizada utilizando os valores de  $d_{hk}$  e através da equação 3, a qual varia com a quantidade de picos no difratograma. Esse

valor, o qual é igual ao diâmetro de um disco, foi de 3,67 nm (a 195 °C). Com os dados extraídos do experimento de XRD, é possível se estimar o número de moléculas que compõem um disco ( $Z$ ). Para isso é necessário utilizar a equação 4, a qual pode ser deduzida através de uma relação do volume de um disco e do volume de uma molécula.<sup>51</sup> Como os valores de densidade ( $\rho$ ), da distância entre os discos da mesma coluna ( $h$ ) e o número de discos por célula unitária ( $n$ ) são desconhecidos, foram utilizadas aproximações. A densidade empregada foi igual a 1,00 g mL<sup>-1</sup>, a qual é um valor aproximado encontrado para muitos cristais líquidos.<sup>47</sup> Já para a altura de cada disco ( $h$ ) foi usado o valor de  $d_{diff}$  (0,46 nm), o qual está relacionado ao empacotamento lateral médio das cadeias alquílicas.<sup>52</sup> Valores próximos a esse foram encontrados para outras acilhidrazonas líquido cristalinas.<sup>20,21</sup> Com base nessa equação e nas aproximações descritas, o valor encontrado para o número de moléculas por disco ( $Z$ ) é igual a 2,9, ou seja, cada disco é composto por 3 moléculas com uma possível interdigitação das cadeias alquílicas.<sup>53</sup>

**Equação 3.** Cálculo do parâmetro de cela ( $\alpha$ ) para a mesofase Col<sub>h</sub>.  $n$  é igual a quantidade de picos  $d_{hk}$  utilizados no cálculo. Picos não observados do difratograma, são excluídos da equação).

$$\alpha = \frac{2}{n\sqrt{3}} \cdot (d_{10} + d_{11}\cdot\sqrt{3} + 2\cdot d_{20} + d_{21}\cdot\sqrt{7} + 3\cdot d_{30} + \dots)$$

**Equação 4.** Cálculo do número de moléculas por disco ( $Z$ ) para mesofases Col<sub>h</sub>, sendo:  $\alpha$  é o parâmetro de cela da mesofase Col<sub>h</sub> (igual ao diâmetro de um disco);  $h$  representa a distância entre os discos em uma mesma coluna;  $N_A$  é igual ao número de Avogadro;  $\rho$  é a densidade do material (1,00 g mL<sup>-1</sup>);  $M$  é igual a massa molecular do composto.

$$Z = \frac{V_{disco}}{V_{molécula}} = \frac{\alpha^2 \cdot h \cdot \sqrt{3}}{2} \cdot \frac{N_A \cdot \rho}{M}$$

A outra molécula líquido cristalina desse grupo, **2d-HDZ**, também apresentou um comportamento Col<sub>h</sub>, que pode ser observado pelos dados de seu difratograma (Tabela 3), tal resultado corrobora com os observados em MOLP (Figura 20a). Ao analisar os dados obtidos por XRD é possível perceber três picos distintos, que foram indexados como  $d_{10}$  (3,00 nm),  $d_{11}$  (1,73 nm) e  $d_{20}$  (1,52 nm). A razão entre os picos  $d_{11}$  e  $d_{10}$  é igual a  $\sqrt{3}$  sendo esse um grande indicativo de que a mesofase observada para tal molécula trata-se de uma mesofase colunar hexagonal (Col<sub>h</sub>).<sup>17</sup> Utilizando a equação 3 foi possível calcular  $\alpha$  como sendo igual a 3,56 nm e utilizando a equação 4, bem como as mesmas aproximações mencionadas para o final **2t-HDZ**, encontrar um valor de  $Z$  igual a 2,6, o que pode indicar aproximadamente 3 moléculas

constituindo um disco. Quando calculado o comprimento da molécula ( $L$ ) com assistência do software Chem3D, foi obtido o valor de 5,23 nm, tal valor muito maior que o tamanho de um disco (3,45 nm). Este fenômeno possivelmente está associado a uma grande interdigitação das cadeias terminais, de modo a preencher os espaços vazios nos discos, ou ainda que as cadeias não estejam na conformação *all-trans*, o que encurta o seu tamanho. Uma outra explicação ainda explorada em alguns trabalhos, é a de que os discos estejam levemente inclinados nas colunas, podendo ainda ser uma união das possibilidades acima descritas.<sup>54-56</sup> De qualquer forma, o valor do tamanho do disco para o produto **2d-HDZ** ( $\alpha = 3,45$  nm), é comparável ao encontrado para o produto **2t-HDZ** ( $\alpha = 3,67$  nm), o que é se certa forma esperado, haja visto que a alteração no sentido das acilhidrazonas não afeta significativamente o tamanho molecular.

**Tabela 3.** Dados do XRD e indexação da mesofase  $Col_h$  para a molécula **2d-HDZ** à 202 °C.

Índices de Miller (hk)	$d_{obs}$ / nm	$d_{calc}$ / nm	$d_{calc} - d_{obs}$ / nm	
10	3,00	2,99	0,01	$\alpha = 3,45$ nm
11	1,69	1,73	0,03	$d_{diff} = 0,47$
20	1,52	1,50	0,02	$Z = 2,6$

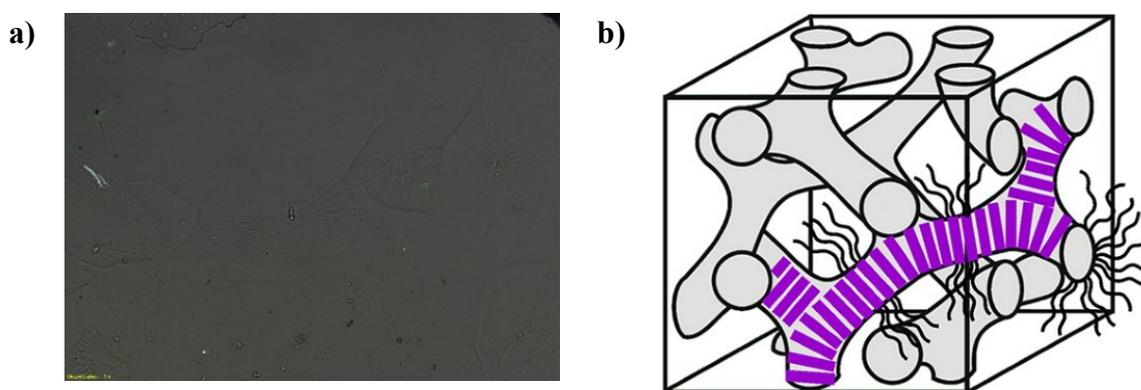
Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.2 Comportamento mesomórfico dos produtos finais hexacatenares (3mpm, 3mpm)

De forma geral, o aumento do número de cadeias terminais de 2 para 3 (em cada extremidade) gerou as estruturas hexacatenares e trouxe resultados bastante promissores para todas as séries, favorecendo o comportamento líquido cristalino e diminuindo todas as temperaturas de transição de fase, conforme sumarizado na Tabela 1. No caso da molécula **3d-HDZ**, a cadeia adicional (em relação a **2d-HDZ**) não apenas reduziu as temperaturas, como também estabilizou o mesomorfismo e modificou o comportamento líquido cristalino do material. Agora, a mesofase já pode ser detectada no aquecimento, tornando o mesomorfismo enantiotropico. Além disso, houve uma grande alteração no tipo de textura observado no resfriamento a partir do estado líquido. Enquanto para as mesofases reportadas anteriormente um grande jogo de figuras e cores podiam ser observadas, para a molécula **3d-HDZ**, nenhuma textura nítida foi observável. Apenas umas pequenas ranhuras que pareciam representar domínios eram perceptíveis (Figura 23a), principalmente quando a intensidade da luz incidente era intensificada ou os polarizadores eram levemente descruzados. Esse estado tipo amorfo ou vítreo perdurou de forma inalterada até a temperatura ambiente. Quando a amostra foi analisada por DSC, 2 transições de fase puderam ser tipicamente observadas, com valores energéticos condizentes com transições líquido-cristalinas. Dessa forma, o comportamento térmico aliado

à ausência de textura poderiam sugerir um mesomorfismo do tipo cúbico (Figura 23b), o qual é comumente observado em CL do tipo liotrópicos, iônicos com tamanhos diferentes em casa lado da estrutura e também em CL policatenares.<sup>53</sup> Mesofases desse tipo, por sua organização molecular isotrópica, tendem a não apresentarem birrefringência, se tornando invisíveis ao MOLP. Além disso, a histerese térmica relativamente grande na temperatura de clareamento é comum em mesofases cúbicas e está relacionada a taxa de resfriamento utilizada no DSC.<sup>57</sup>

**Figura 23.** Imagens observadas no MOLP durante o resfriamento dos compostos a partir do estado líquido isotrópico. Textura indicativa de mesofase cúbica observada para a molécula **3d-HDZ** a 170 °C (a), organização molecular de uma mesofase cúbica (b).



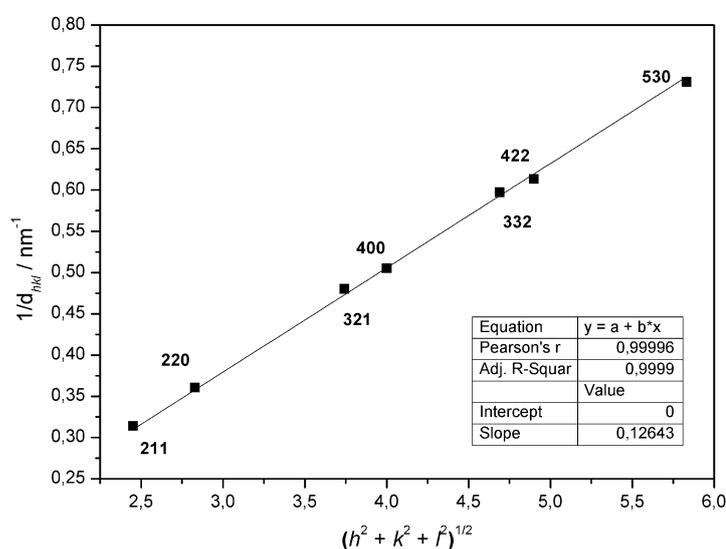
Fonte: (a) Autoria própria, (b) Liu, 2014<sup>58</sup>

Com os dados obtidos para esse material através da técnica de XRD (Tabela 4 e Apêndice 5) foi possível indexar essa mesofase como sendo do tipo Cubica Bicontínua ( $Cub_{bi}$ ), com simetria do tipo  $Ia\bar{3}d$ . Para tal, foi necessário comparar a relação entre os picos, os índices dos picos observados e suas respectivas intensidades.<sup>59,60</sup> Dentre os picos de Miller esperados, em tal difratograma foi possível observar os picos  $d_{211}$  (pico de intensidade mais forte,  $\sqrt{6}$ ),  $d_{220}$  (intenso,  $\sqrt{8}$ ),  $d_{321}$  (fraco,  $\sqrt{14}$ ),  $d_{400}$  (fraco,  $\sqrt{16}$ ),  $d_{332}$  (fraco,  $\sqrt{22}$ ),  $d_{422}$  (médio,  $\sqrt{24}$ ),  $d_{530}$  (fraco,  $\sqrt{34}$ ). Com base nesses picos de difração observados, o parâmetro de célula  $\alpha$  para essa mesofase foi calculado a partir do gráfico de  $1/d_{hkl}$  por  $\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}$  (Figura 24), pois utilizando a equação 5, temos que  $\alpha$  é igual ao inverso do coeficiente angular da reta. O valor encontrado para  $\alpha$  foi de 7,91 nm, que é significativamente maior que o tamanho estimado para a própria molécula ( $L = 5,24$ ), e resulta em um número de moléculas por parâmetro de célula de aproximadamente 202 moléculas, obtido pela equação 6 e a aproximação de densidade já mencionada para as moléculas anteriores. Esse valor é maior que as demais moléculas devido às dimensões da célula unitária.<sup>27,61</sup>

**Tabela 4.** Dados do XRD e indexação da mesofase Col<sub>h</sub> para a molécula **3d-HDZ** à 155 °C.

Índices de Miller (hkl)	d <sub>obs</sub> / nm	d <sub>calc</sub> / nm	d <sub>calc</sub> - d <sub>obs</sub>   / nm	
211	3,19	3,23	0,04	α = 7,91 nm Z = 202
220	2,78	2,80	0,02	
321	2,08	2,11	0,03	
400	1,98	1,98	0,00	
332	1,67	1,69	0,01	
422	1,63	1,61	0,02	
530	1,37	1,36	0,01	

Fonte: Autoria própria.

**Figura 24.** Gráfico do inverso de 1/d<sub>hkl</sub> por  $\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}$  para a mesofase Cub<sub>bi</sub> do produto **3d-HDZ**, apresentando a ótima indexação dos picos com relação a mesofase.

Fonte: Autoria própria.

**Equação 5.** Cálculo do parâmetro de cela ( $\alpha$ ) para a mesofase Cub<sub>bi</sub>.  $d_{hkl}$  é o valor do pico mais intenso do difratograma.  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller de  $d_{hkl}$ .

$$\alpha = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

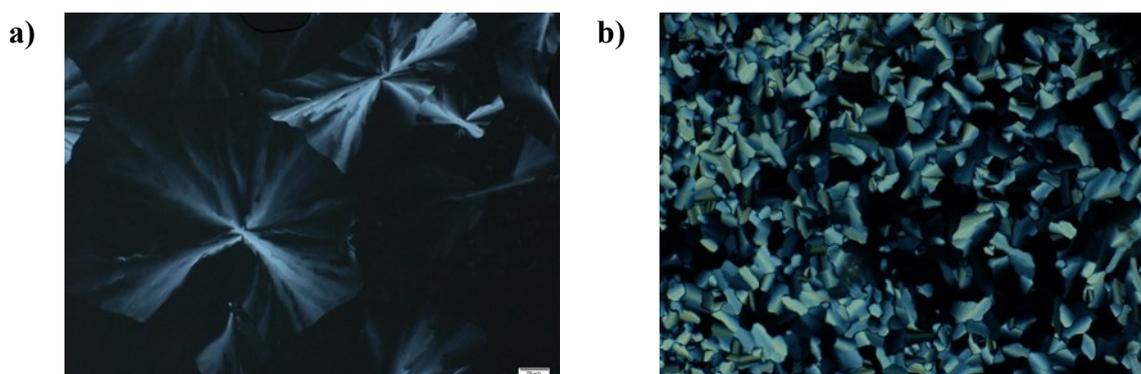
**Equação 6.** Cálculo do número de moléculas por célula unitária ( $Z$ ) para mesofases Cub<sub>bi</sub>, sendo:  $\alpha$  o parâmetro de cela para a mesofase Cub<sub>bi</sub>;  $N_A$  é igual ao número de Avogrado;  $\rho$  é a densidade do material;  $M$  é igual a massa molecular do composto.

$$Z = \frac{\alpha^3 \cdot N_A \cdot \rho}{M}$$

No caso da série de moléculas **nt-HDZ**, o aumento no número de longas cadeias alcóxi resultou no produto **3t-HDZ**, que apresentou comportamento semelhantes a molécula **2t-HDZ**, com mesomorfismo enantiotrópico e texturas de crescimento dendrítico (Figura 25a), que é um forte indicativo da mesofase Col<sub>h</sub>. Conforme já relatado na série **nd-HDZ**, essa alteração

estrutural também promoveu uma grande redução nas temperaturas de transição de fase, principalmente na fusão ( $\text{Cr-Col}_h$ ), o que acarretou no aumento da faixa de mesomorfismo. Concomitantemente, observou-se por DSC (Tabela 1) um significativo decréscimo na entalpia de fusão ( $76 \text{ kJ mol}^{-1}$  para **2t-HDZ** e  $11 \text{ kJ mol}^{-1}$  para **3t-HDZ**). Essas mudanças no comportamento térmico podem estar relacionadas a maior dificuldade de empacotamento efetivo causado pela adição de mais cadeias alquílicas, facilitando uma mobilidade do material, porém sem criar grandes espaços vazios, o que favoreceriam a transição direta ao estado líquido isotrópico.

**Figura 25.** Imagens observadas no MOLP durante o resfriamento dos compostos a partir do estado líquido isotrópico. Textura com crescimento dendrítico observada para a molécula **3t-HDZ** a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  (a), Textura pseudo focal cônico observada para a molécula **3t-EST** a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (b).



Fonte: Autoria própria.

Quando analisada por SAXS a molécula **3t-HDZ** apresentou os três picos de difração (Tabela 5 e Apêndices 3), sendo eles:  $d_{10}$  (3,089 nm) que está relacionado a distância entre duas fileiras de discos;  $d_{11}$  (1,782 nm) que pode ser interpretado como a distância entre o centro e uma extremidade;  $d_{20}$  (1,544 nm) que é igual a metade do valor de  $d_{10}$  (Figura 22). A razão entre os picos  $d_{11}$  e  $d_{10}$  é igual a  $\sqrt{3}$  sendo esse um grande indicativo de que a mesofase observada para tal molécula trata-se de uma mesofase colunar hexagonal ( $\text{Col}_h$ ). Com os valores de  $d_{10}$ ,  $d_{11}$  e  $d_{20}$  e através da equação 1, a qual varia com a quantidades de picos no difratograma, foi possível estimar o parâmetro de cela ( $\alpha$ ) para a mesofase  $\text{Col}_h$ ,<sup>52</sup> o qual é igual ao tamanho de um disco e que, para essa molécula, é igual a 3,57 nm (a  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ ). É interessante notar que, apesar do aumento no número de cadeias alifáticas em relação a **2t-HDZ**, o tamanho do parâmetro de cela se manteve basicamente constante ( $\alpha = 3,67 \text{ nm}$  para **2t-HDZ**), indicando pouca influência do número de cadeias do tamanho do disco. Conhecido o tamanho de um disco foi possível estimar o número de moléculas por disco ( $Z$ ). O valor de  $h$  ( $d_{\text{diff}}$ ) foi obtido através da técnica de XRD com a amostra submetida a mesma temperatura. Assumindo a mesma

aproximação de  $\rho$  utilizados para a molécula **2t-HDZ** e empregando a equação 2, determinou-se que  $Z$  é igual a 2,0, ou seja, cada disco é composto por duas moléculas de **3t-HDZ**.<sup>62</sup> É interessante notar que o composto **2t-HDZ**, o número de moléculas por disco foi de aproximadamente 3, enquanto que para o **3t-HDZ**, esse número foi de apenas 2. Isso indica que, apesar de apresentar o mesmo tamanho do centro mesogênico, o maior número de cadeias alifáticas para **3t-HDZ** foi suficiente para promover a estabilização de um disco com menos moléculas, permitindo a formação de mesomorfismo. Além disso, em ambos os casos, observa-se um total de 12 cadeias longas ao redor dos discos formados pela aproximação dos mesógenos, sugerindo ser esse o número ideal para tal unidade mesogênica. Isso pode ajudar também a explicar a semelhança nos parâmetros de cela entre **2t-HDZ** e **3t-HDZ**.

**Tabela 5.** Dados do SAXS, XRD e indexação da mesofase  $Col_h$  para a molécula **3t-HDZ** à 175 °C.

Índices de Miller (hk)	$d_{obs}$ / nm	$d_{calc}$ / nm	$d_{calc} - d_{obs}$ / nm	
10	3,089	3,088	0,001	$\alpha = 3,57$ nm
11	1,782	1,783	0,001	$Z = 2,1$
20	1,544	1,544	0,000	$d_{diff} = 0,46$ nm

Fonte: Autoria própria.

O aumento no tamanho do centro rígido da molécula **3t-HDZ** resultou no produto **3t-EST**. Conforme já esperado, e também observado para o produto **2t-EST**, houve um aumento nas temperaturas de transição de fase (Tabela 1). Entretanto, diferentemente do observado para **2t-EST**, o aumento na temperatura de fusão não foi tão significativo e o maior número de cadeias alifáticas presentes em **3t-EST**, manteve a estabilização de um comportamento líquido cristalino. Ao analisar tal produto através de MOLP, uma textura pseudo focal cônica foi observada (Figura 25b), sugerindo um mesomorfismo colunar.

Conforme é percebido pelos dados contidos na Tabela 1, molécula **3t-EST** volta a apresentar grandes entalpias de transição de fase e uma grande histerese térmica entre as temperaturas de fusão e cristalização. Esses dados podem ser indicativos de um favorecimento das forças atrativas no centro da molécula em detrimento do efeito estérico das extremidades, o que corrobora com o aumento nas temperaturas de transição, em comparação com o **3t-HDZ**. Por outro lado, o efeito estérico do maior número de cadeias terminais, contrabalança o grande aumento das forças intermoleculares observadas para **2t-EST**.

O SAXS da molécula **3t-EST** (Tabela 4 e Apêndice 6) apresenta um comportamento similar a molécula **3t-HDZ** no qual os picos apresentam uma razão entre eles de 1,  $1:\sqrt{3}$ ,  $1:\sqrt{4}$  e  $1:\sqrt{7}$ , confirmando um padrão  $Col_h$ . O parâmetro de cela ( $\alpha$ , equação 1) calculado para este material é igual a 4,75 nm e indica que, seguindo as mesmas aproximações utilizadas

previamente, cada disco é constituído por aproximadamente 3 moléculas (equação 2). O valor de  $\alpha$  obtido aqui é maior do que o observado para o produto **3t-HDZ** ( $\alpha = 3,57$  nm). Isso está coerente e já era esperado, haja visto que o centro mesogênico do produto **3t-EST** ( $L = 6,45$  nm) foi expandido com relação ao **3t-HDZ** ( $L = 5,23$  nm) e a diferença no valor de  $\alpha$  é idêntica a diferença no valor de  $L$ .

**Tabela 6.** Dados do SAXS, XRD e indexação da mesofase  $Col_h$  para a molécula **3t-EST** à 190 °C.

Índices de Miller (hk)	$d_{obs}$ / nm	$d_{calc}$ / nm	$d_{calc} - d_{obs}$ / nm	
10	4,109	4,119	0,010	$\alpha = 4,75$ nm $Z = 3,2$ $d_{diff} = 0,46$ nm
11	2,380	2,378	0,002	
20	2,061	2,059	0,002	
21	1,558	1,557	0,001	

Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.3 Relacionando o comportamento líquido cristalino das diferentes séries

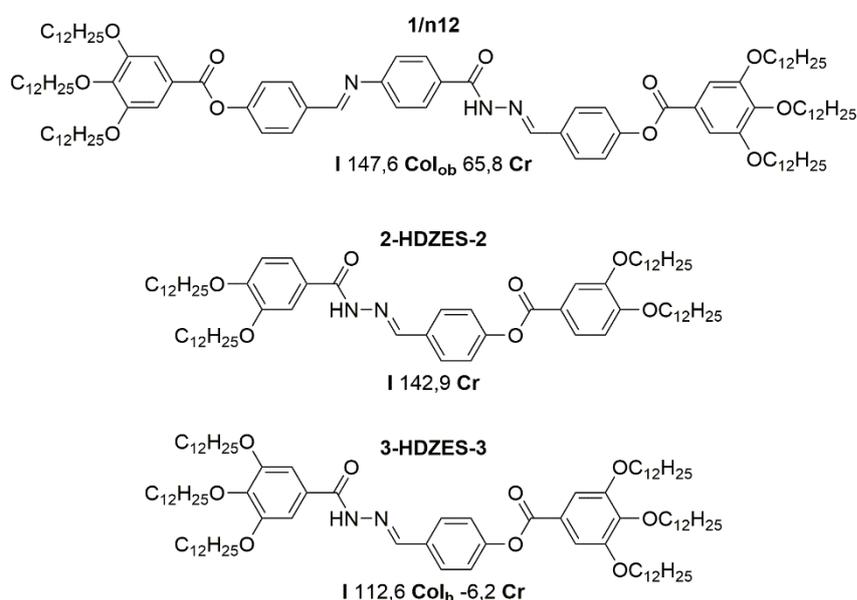
Ambas as moléculas da série **nt-HDZ** ( $n = 2$  e  $3$ ) apresentaram um mesomorfismo do colunar hexagonal. Porém, o aumento na quantidade de cadeias causou a diminuição em  $Z$  de aproximadamente 3 (**2t-HDZ**) para 2 (**3t-HDZ**). As moléculas **nd-HDZ** apresentaram um mesomorfismo mais complexo, variando de  $Col_h$  (**2d-HDZ**) para  $Cub_{bi}$  (**3d-HDZ**). As moléculas **nt-EST** apresentaram temperaturas mais elevadas de transição, sendo que o mesomorfismo foi favorecido apenas no caso da molécula contendo maior número de cadeias alcoxi (**3t-EST**), uma vez que a rigidez do centro rígido aumenta com a expansão ester. Quando comparada as moléculas **3t-HDZ** e **3t-EST** foi possível notar um aumento em  $Z$ , sendo que neste caso, acompanhado pelo incremento no valor do parâmetro de cela devido ao aumento no tamanho da própria molécula. Assim, isso sugere que um disco maior necessita de maior número de longas cadeias alifáticas na periferia para evitar grandes espaços vazios na estrutura, bem como estabilizar o disco formado.

Comparando as organizações moleculares das moléculas **2t-HDZ** e **2d-HDZ** pode-se perceber uma leve diminuição nos parâmetros de tamanho da célula unitária e quantidade de moléculas por disco, para a molécula derivada do tereftalaldeído. Além disso, mudanças estruturais foram suficientes para desestabilizar o mesomorfismo e favorecer um comportamento monotrópico para a molécula **2d-HDZ**. Demonstrou-se ainda que o favorecimento de certa mesofase e o número de moléculas por disco se mostraram mais dependentes da quantidade de cadeias alcóxi, enquanto o tamanho de disco depende mais fortemente do tamanho do centro rígido.

Moléculas semelhantes as deste trabalho foram descritas na literatura (Figura 26). Comparando a molécula **1/n12**<sup>21</sup> com a molécula **3t-EST**, cuja diferença está na adição de uma amida, percebe-se que a molécula **1/n12** possui uma mesofase  $Col_{ob}$  enquanto a molécula **3t-EST** apresentou mesofase  $Col_h$ . Além disso, a presença de uma segunda acilhidrazona resultou em um aumento no número de moléculas por disco (de 2 para 3) e também gerou um aumento considerável na temperatura de clareamento e uma diminuição na estabilidade da mesofase.

Quando comparadas a outras moléculas preparadas pelo grupo de pesquisa,<sup>20</sup> a substituição de um éster por uma acilhidrazona favoreceu o comportamento mesomórfico, uma vez que o composto **2-HDZES-2** não apresenta mesomorfismo, enquanto ambos os compostos **2t-HDZ** e **2d-HDZ** apresentaram. Já com relação a molécula **3-HDZES-3**, em comparação ao produto **3d-HDZ**, houve uma modificação no comportamento mesomórfico de  $Col_h$  para  $Cub_{bi}$ , além de um aumento nas temperaturas de transição. Todas essas mudanças parecem indicar que o maior número de unidades acilhidrazonas geram maiores interações intermoleculares, possivelmente de ligações de hidrogênio, acarretando nas maiores temperaturas de transição.

**Figura 26.** Estrutura molecular e transições de fase de moléculas similares encontradas na literatura.



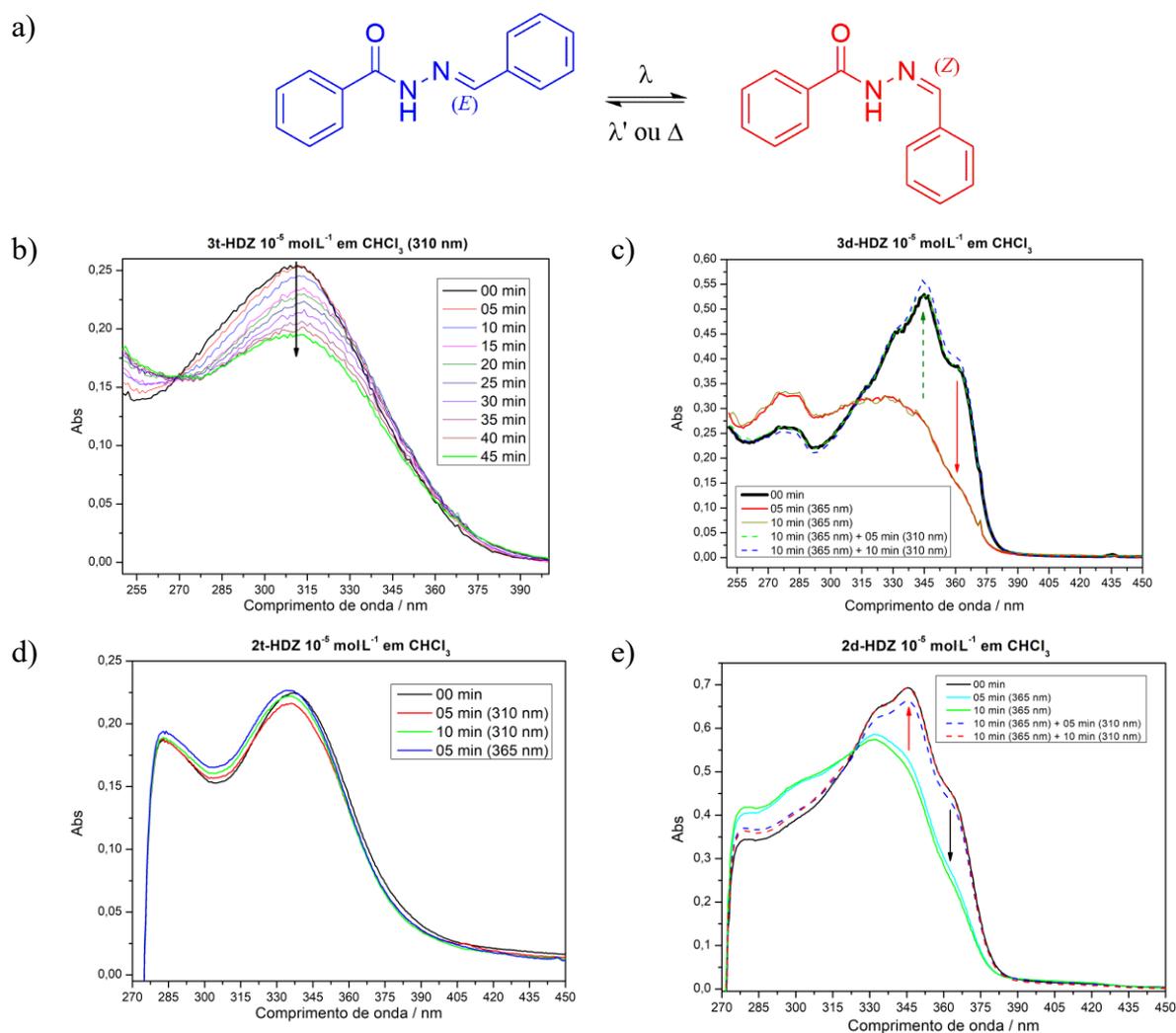
Fonte: (**1/n12**, Singh et. al, 2018)<sup>21</sup>, (**2-HDZES-2** e **3-HDZES-3**, Oliveira et. al., 2020)<sup>20</sup>.

### 4.3 Fotoisomerização

Com o intuito de se avaliar a potencial aplicabilidade das moléculas sintetizadas como materiais fotorresponsivos (Figura 27a), foram realizados experimentos de fotoisomerização

com o auxílio de um espectrômetro UV-Vis. Para iniciar as avaliações qualitativas sobre a fotoisomerização, foram escolhidas as moléculas **3t-HDZ** e **3d-HDZ** devido a sua alta solubilidade em clorofórmio e devido a sua estrutura similar, na qual a única diferença é a orientação dos grupos acilhidrazonas.

**Figura 27.** Processo de fotoisomerização de acilhidrazonas (a); espectros de fotoisomerização para os compostos: **3t-HDZ** utilizando lâmpada 310 nm (b), **3d-HDZ** utilizando várias lâmpadas (c), **2t-HDZ** utilizando lâmpadas com diversos comprimentos de onda (d), **2d-HDZ** utilizando lâmpadas com diversos comprimentos de onda (e).



Fonte: Autoria própria.

O espectro obtido para a molécula **3t-HDZ** (Figura 27b) possui um padrão semelhante a outras moléculas líquido cristalinas contendo acilhidrazonas,<sup>20</sup> onde a banda de absorção em 310 nm, relacionado ao isômero *E*, vai reduzindo sua intensidade lentamente ao longo de um extenso tempo de exposição a luz UV (310 nm). Enquanto isso, a banda em 385 nm, relacionada

ao isômero *Z*, possui um pequeno aumento em sua intensidade. Essas alterações indicam uma fotoisomerização lenta.

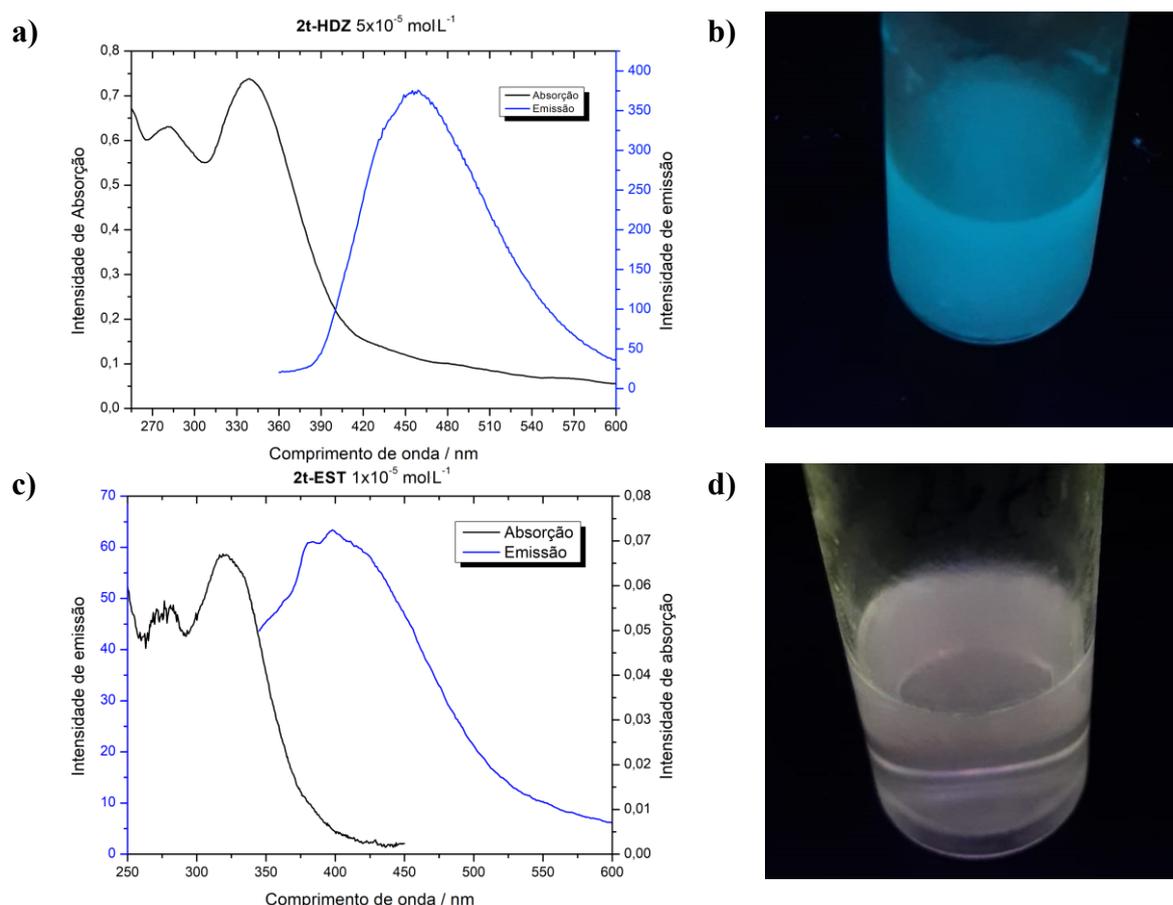
O espectro obtido para a molécula **3d-HDZ** (Figura 27c) apresentou um comportamento distinto, no qual o máximo de absorção inicial foi deslocado para a região de 345 nm. Após 5 minutos de exposição à luz com comprimento de onda de 365 nm o material foi completamente isomerizado, o que pode ser evidenciado pelo abaixamento da banda em 345 nm e o aumento da banda em 310 nm, além de que não foram notadas modificações posteriores nos espectros mesmo ao continuar a exposição por mais tempo (até 10 minutos). Ao expor a solução a luz de 310 nm ocorreu o processo de fotoisomerização reverso, em que a banda em 310 nm sofreu um abaixamento enquanto a banda em 345 nm sofreu um aumento. Após continuar a exposição até 10 minutos não foram observadas mudanças significativas no espectro. Isso indica a reversibilidade da fotoisomerização, onde no primeiro processo houve a isomerização *E-Z*, seguida da isomerização *Z-E* no segundo processo, retornado à estrutura original.

A aceleração do processo de fotoisomerização com a inversão das unidades acilhidrazonas se mostrou bastante interessante. Portanto, para avaliar se tal comportamento é reproduzível para as demais moléculas do grupo **nd-HDZ**, também foi obtido o espectro de absorção da molécula **2d-HDZ** (Figura 27e) o qual possui um máximo de absorção inicial em 345 nm. Após 5 minutos de exposição a luz em 365 nm já foi possível notar um leve abaixamento da banda em 345 nm e um aumento da banda em 300 nm, indicando a sua fotoisomerização. O processo foi repetido até um tempo total de exposição igual a 10 minutos. O processo de fotoisomerização reverso também pode ser observado ao utilizar uma lâmpada em 310 nm. Nesse caso, foi possível observar o processo reverso, ou seja, um abaixamento da banda em 300 nm e um aumento da banda em 345 nm. Isso já demonstra que o sentido do grupo acilhidrazona tem forte influência na velocidade de fotoisomerização, e que os produtos derivados do tereftalaldeído são mais promissores no que tange à velocidade de isomerização.

Por sua vez, o composto **2t-HDZ** não sofreu o processo de fotoisomerização (Figura 27d), apresentando, porém, luminescência em clorofórmio e etanol (Figura 28a e 28b). Tal luminescência se intensifica com a diminuição na temperatura e se atenua com o aumento da temperatura. Além disso, foi observado que a adição de diferentes solventes também altera a luminescência (Apêndice 10). Por algum motivo ainda não compreendido, após ser excitado, o decaimento do estado excitado ocorre por emissão de fótons, enquanto para os outros compostos, a fotoisomerização é preferida. Isso sugere que ambos processos de decaimento do estado excitado são competitivos. Dentre os demais compostos preparados nesse trabalho, o

composto **2t-EST** também apresentou indicativos de luminescência (Figura 28c e 28d), tanto no estado sólido quanto em solução, usando clorofórmio e etanol como solvente.

**Figura 28.** Espectros de absorção e emissão do composto **2t-HDZ** em clorofórmio (a), Luminescência do composto **2t-HDZ** em etanol (b); Espectros de absorção e emissão do composto **2t-EST** em etanol (c), Luminescência do composto **2t-EST** em etanol (d).



Fonte: Autoria própria.

#### 4.4 Gelificação

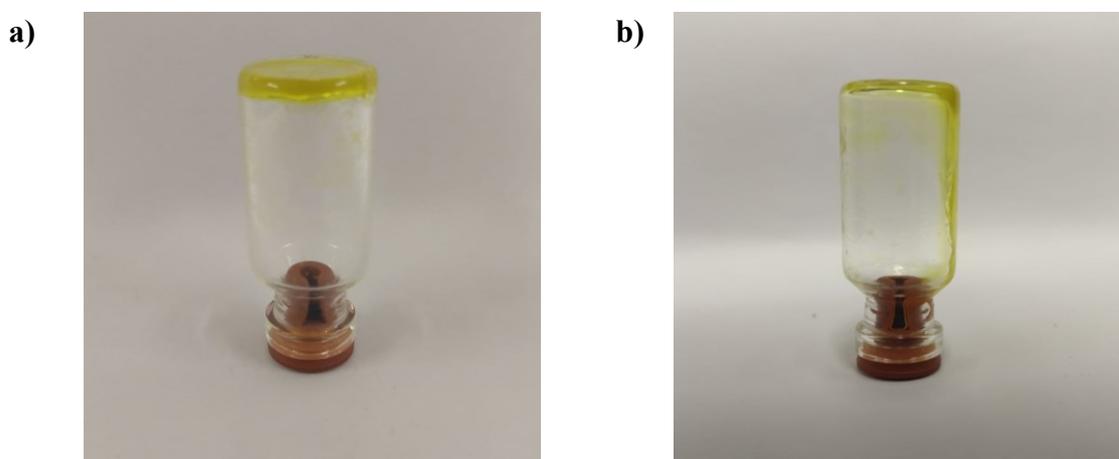
Durante a etapa de purificação da molécula **3t-EST**, enquanto se investigava sua solubilidade frente a diversos solventes orgânicos, notou-se que ao aquecer uma solução de tal molécula em tolueno, durante seu resfriamento, até a temperatura ambiente, foi possível observar a formação de um gel (Figura 29a).

Conforme relatos da literatura, ainda não existe um consenso para a definição de um gel. De modo geral, trata-se de uma solução semi-sólida, viscosa e elástica com uma organização tridimensional, constituída principalmente pelo solvente, o qual está imobilizado.

Diversos são os fatores que podem atuar na formação de um gel, como a temperatura de gelificação ( $t_g$ ), a concentração e pureza do gelificante, pH, entre outros. Esta é uma área da ciência que assim como os cristais líquidos ainda pode ser muito desenvolvida.<sup>63,64</sup>

Sabendo que a molécula **3t-EST** é capaz de fotoisomerizar, o gel foi exposto à radiação de 310 nm, o que resultou no amolecimento do gel, que pode ser visto escorrendo pela parede do frasco (Figura 29b). Isso demonstra que a tendência à gelificação só ocorre quando a molécula está na configuração *E*, sendo desfeita quando isomeriza para a forma *Z*.

**Figura 29.** a) gel formado com o composto **3t-EST** em tolueno após o resfriamento b) amolecimento do gel após longa exposição a luz UV 310 nm.



Fonte: Autoria própria.

Tendo sido observado tal comportamento singular, optou-se por realizar um estudo controlado para avaliar a formação de géis estáveis a temperatura ambiente com as demais moléculas finais. Os solventes testados foram escolhidos de modo a favorecer as interações de hidrogênio intermoleculares em solução, podendo favorecer a formação de um gel. Os resultados estão descritos na tabela 7. A molécula **3t-EST** apresentou novamente a capacidade de formar géis, dessa vez em heptano, formando um gel opaco. A molécula **3d-HDZ** foi capaz de formar um gel instável em altas concentrações usando ciclohexano como solvente e sob refrigeração, porém, ao aquecer o material a temperatura ambiente, o gel se desfez. Por outro lado, a quando foi preparada a solução de **2d-HDZ** em tolueno, essa formou um gel opaco.

Foram realizados estudos qualitativos para saber a natureza do gel formado em tolueno, ao adicionar gotas de etanol a solução, um solvente polar prótico, foi possível notar que o gel não era formado.

**Tabela 7.** Testes de gelificação utilizando diversos solventes orgânicos.

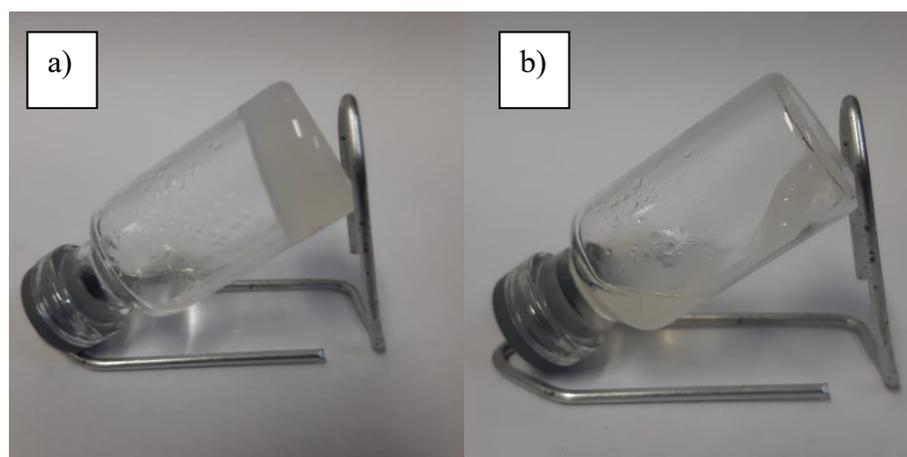
Molécula	Solvente				
	Heptano	Tolueno	Clorofórmio	Ciclohexano	Decano
<b>2d-HDZ</b>	I	G (branco)	I	P	P
<b>3d-HDZ</b>	S	S	S	S	S
<b>2t-HDZ</b>	I	P	I	P	P
<b>3t-HDZ</b>	S	S	S	S	P
<b>2t-EST</b>	I	I	I	I	I
<b>3t-EST</b>	<u>G (branco)</u>	G (amarelo)	S	I	P

Abreviações: I = insolúvel; S = solúvel; P = formação de precipitado; G = gel estável.

Fonte: Autoria própria.

Um estudo de fotoisomerização adicional foi realizado para a molécula **2d-HDZ** pois esta é capaz de formar géis e também fotoisomerizar rapidamente no solvente em que gelifica (Anexo 12). Em um primeiro momento foi preparado o gel solubilizando o composto **2d-HDZ** em tolueno. Posteriormente, esse gel foi exposto a radiação em 310 nm com o objetivo de fotoisomerizar o gel (Figura 30). Após 10 minutos de exposição foi possível observar a quebra do gel, que voltava a se formar após reaquecer a amostra. Por sua vez, não foi possível observar a formação de géis após expor a 10 minutos de radiação em 365 nm a amostra previamente fotoisomerizada em 310 nm.

**Figura 30.** Testes de fotoisomerização em gel para com a molécula **2d-HDZ** em tolueno. a) Gel antes da exposição à radiação 310 nm; b) Gel após a exposição à radiação 310 nm.



Fonte: Autoria própria.

Moléculas líquido cristalinas contendo acilhidrazonas já foram descritas na literatura sendo capazes de estabilizar géis em decano. Entretanto as moléculas do presente trabalho foram insolúveis em tal solvente.<sup>41</sup>

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

As moléculas policatenaes das séries **nt-HDZ**, **nd-HDZ** e **nt-EST**, puderam ser sintetizadas de maneira simples, entretanto, com dificuldades na sua purificação, bem como em suas caracterizações, devido à baixa solubilidade em solventes orgânicos.

Em relação as propriedades térmicas, observou-se que os centros mesogênicos propostos apresentaram mesomorfismo conforme planejado, sendo este dependente da posição das acilhidrazonas e das outras modificações estruturais. As moléculas tetracatenares pequenas apresentaram um mesomorfismo colunar hexagonal. Com a expansão éster (**nt-EST**) houve um aumento nas temperaturas de transição de fase, extinguindo o comportamento mesomórfico para **2t-EST**. As moléculas hexacatenares apresentaram um comportamento líquido cristalino distinto, sendo que ambas as moléculas **3t-HDZ** e **3t-EST** apresentaram um mesomorfismo  $Col_h$ . Apesar da mesma mesofases, a organização molecular se diferenciou entre ambas, de modo que a molécula menor apresenta discos constituídos por 2 moléculas, enquanto esse número é de 3 para o mesógeno maior, indicando a necessidade de um maior número de cadeias alifáticas ao redor de discos maiores para evitar espaços vazios. Por outro lado, a molécula **3d-HDZ** apresentou uma organização do tipo cubica bicontínua, de modo que uma pequena modificação em seu centro rígido promoveu uma modificação considerável na mesofase para a molécula hexacatenar. A expansão do centro rígido promoveu um grande aumento nas temperaturas de transição de fase, necessitando de um aumento no número de cadeias terminais para contrabalancear as temperaturas de transição e possibilitar a manutenção do mesomorfismo.

Quanto a fotoisomerização, as mudanças estruturais no centro da molécula influenciaram diretamente a velocidade de fotoisomerização, favorecendo a série **nd-HDZ** em relação a série **nt-HDZ**. De forma inesperada, as moléculas **2t-HDZ** e **2t-EST** não apresentaram fotoisomerização em solução, apresentando em seu lugar uma leve luminescência. As moléculas **2d-HDZ** e **3t-EST** foram capazes de produzir géis estáveis e fotoisomerizáveis. Esses resultados demonstram a eficiência e versatilidade das unidades acilhidrazonas na obtenção de materiais com diferentes características e aplicabilidades.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Castellan, G. W. *Physical chemistry*. (Addison-Wesley Pub. Co, 1971).
2. Goodstein, D. L. *States of Matter*. (Dover Publications, 2014).
3. Marsh, H. Carbon Mesophase. in (eds. Buschow, K. H. J. et al.) 926–931 (Elsevier, 2001). doi:<https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00177-7>.
4. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the 'Gold Book')*. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. (1997). doi:<https://doi.org/10.1351/goldbook>.
5. Demus, D. et al. *Handbook of Liquid Crystals, Fundamentals. Handbook of Liquid Crystals* (Wiley, 1998).
6. Kasch, N. Liquid crystals: applications and industry. *Liq. Cryst. Today* **23**, 92–93 (2014).
7. Park, H.-S. & Lavrentovich, O. D. Lyotropic Chromonic Liquid Crystals: Emerging Applications. *Liquid Crystals Beyond Displays* 449–484 (2012) doi:[doi:10.1002/9781118259993.ch14](https://doi.org/10.1002/9781118259993.ch14).
8. Alaasar, M., Poppe, S. & Tschierske, C. Photoresponsive halogen bonded polycatenar liquid crystals. *J. Mol. Liq.* **277**, 233–240 (2019).
9. Bremer, M., Kirsch, P., Klasen-Memmer, M. & Tarumi, K. The TV in Your Pocket: Development of Liquid-Crystal Materials for the New Millennium. *Angew. Chemie Int. Ed.* **52**, 8880–8896 (2013).
10. Goodby, J. W. et al. *Handbook of Liquid Crystals, 8 Volume Set*. (Wiley, 2014).
11. Mezzenga, R. Physics of Self-Assembly of Lyotropic Liquid Crystals. *Self-Assembled Supramolecular Architectures* 1–20 (2012) doi:[doi:10.1002/9781118336632.ch1](https://doi.org/10.1002/9781118336632.ch1).
12. Cigl, M. et al. Lateral substituted phenyl biphenylcarboxylates – non-chiral analogues of ferroelectric liquid crystals. *Liq. Cryst.* **47**, 768–776 (2020).
13. Goswami, D., Mandal, P. K. & Wegłowska, D. Dielectric and electro-optic properties of two biphenyl benzoate-based ferroelectric mesogens with tilted hexagonal phases. *Liq. Cryst.* **47**, 859–869 (2020).
14. Muhammad, K., Hameed, S., Siddiqi, H. M., Eccher, J. & Bechtold, I. H. 6-Hydroxyhexyl 4-(E)-4-alkoxy/halostyryl)benzoates: synthesis, characterisation and study of mesomorphic and fluorescent properties. *Liq. Cryst.* **44**, 628–642 (2017).
15. Andrienko, D. Introduction to liquid crystals. *J. Mol. Liq.* **267**, 520–541 (2018).
16. Kato, T., Uchida, J., Ichikawa, T. & Sakamoto, T. Functional Liquid Crystals towards

- the Next Generation of Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **57**, 4355–4371 (2018).
17. Wöhrle, T. *et al.* Discotic Liquid Crystals. *Chem. Rev.* **116**, 1139–1241 (2016).
  18. Laschat, S. *et al.* Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics. *Angew. Chemie Int. Ed.* **46**, 4832–4887 (2007).
  19. Yardley, R. E. *et al.* Stabilization of Columnar Liquid Crystal Phases via Arene-Perfluoroarene Interactions. *Org. Lett.* **21**, 10102–10105 (2019).
  20. Oliveira, W. A. de, Mezalira, D. Z. & Westphal, E. Acylhydrazones liquid crystals: effect of structure over thermal behaviour and molecular switching. *Liq. Cryst.* **48**, 1–12 (2021).
  21. Singh, H. K. *et al.* Substituted Aroylhydrazone Based Polycatenars: Tuning of Liquid Crystalline Self-Assembly. *ChemistrySelect* **3**, 4027–4037 (2018).
  22. Malthête, J., Levelut, A. M. & Tinh, N. Phasmids : a new class of liquid crystals. <http://dx.doi.org/10.1051/jphyslet:019850046018087500> **46**, (1985).
  23. Kain, J., Diele, S., Pelzl, G., Lischka, C. & Weissflog, W. A three-dimensional mesophase with rhombohedral structure formed by double-swallow-tailed compounds. *Liq. Cryst.* **27**, 11–16 (2000).
  24. Nguyen, H.-T., Destrade, C. & Malthête, J. Phasmids and Polycatenar Mesogens. *Adv. Mater.* **9**, 375–388 (1997).
  25. Tuffin, R. P., Toyne, K. J. & Goodby, J. W. Phasmidic phases in macrocyclic liquid crystals. *J. Mater. Chem.* **6**, 1271–1282 (1996).
  26. Lincker, F. *et al.* Synthesis, Photonic Characteristics, and Mesomorphism of an Oligo Biphenylene Vinylene  $\pi$ -Electron System. *Org. Lett.* **7**, 1505–1508 (2005).
  27. Ovalle, S., Westphal, E. & Gallardo, H. Ionic liquid crystals with 1,2,3-triazole + tolane core and a pendant imidazolium unit: mesophases from one- to three-dimensional molecular organisation by the variation of alkoxy chains number and spacer length. *Liq. Cryst.* **45**, 942–952 (2018).
  28. Shanker, G., Prehm, M., Yelamaggad, C. V & Tschierske, C. Benzylidenehydrazine based room temperature columnar liquid crystals. *J. Mater. Chem.* **21**, 5307–5311 (2011).
  29. Lee, H.-K. *et al.* Photochemical Modulation of Color and Transmittance in Chiral Nematic Liquid Crystal Containing an Azobenzene as a Photosensitive Chromophore. *J. Phys. Chem. B* **104**, 7023–7028 (2000).
  30. Cristiano, R., Vieira, A. A., Ely, F. & Gallardo, H. Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-shaped liquid crystalline compounds. *Liq. Cryst.* **33**, 381–390

- (2006).
31. de S. Santos, A. B. *et al.* Columnar mesomorphism from a new luminescent thiazolo[5,4-d]thiazole-based core. *Liq. Cryst.* 1–8 (2020) doi:10.1080/02678292.2020.1768602.
  32. Bisoyi, H. K. & Li, Q. Light-Directing Chiral Liquid Crystal Nanostructures: From 1D to 3D. *Acc. Chem. Res.* **47**, 3184–3195 (2014).
  33. Masuda, M., Kohri, M. & Kishikawa, K. Construction of a liquid crystalline double helix supramolecular structure and its electro-responsive behaviour. *Liq. Cryst.* **00**, 1–12 (2020).
  34. Goulet-Hanssens, A., Eisenreich, F. & Hecht, S. Enlightening Materials with Photoswitches. *Adv. Mater.* **32**, 1905966 (2020).
  35. Pianowski, Z. L. Recent Implementations of Molecular Photoswitches into Smart Materials and Biological Systems. *Chem. – A Eur. J.* **25**, 5128–5144 (2019).
  36. Shao, B. *et al.* Solution and Solid-State Emission Toggling of a Photochromic Hydrazone. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 12323–12327 (2018).
  37. van Dijken, D. J., Kovaříček, P., Ihrig, S. P. & Hecht, S. Acylhydrazones as Widely Tunable Photoswitches. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14982–14991 (2015).
  38. Yin, T.-T., Zhao, Z.-X., Yu, L.-Y. & Zhang, H.-X. Theoretical study on the thermal cis - Trans isomerization of novel acylhydrazone photoswitches. *Org. Electron.* **48**, 154–164 (2017).
  39. Guo, H., Fang, X., Yang, F. & Wu, Y. Syntheses and room mesomorphic properties of novel gallic trimer and tetramer based on acylhydrazone structures. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **630**, 180–187 (2016).
  40. Singh, S. K., Vikram, K. & Singh, B. Synthesis, characterisation and mesomorphic properties of ester containing aroylhydrazones and their nickel(II) complexes. *Liq. Cryst.* **38**, 1117–1129 (2011).
  41. Singh, H. K. *et al.* Synthesis and self-assembly of aroylhydrazone based polycatenars: A structure-property correlation. *J. Mol. Liq.* **284**, 282–290 (2019).
  42. Kanth, P. *et al.* Effect of alkoxy chain density on the mesogenic properties of aroylhydrazone based liquid crystals: synthesis, characterisation, photophysical and gelation behaviour. *Liq. Cryst.* 1–12 (2020) doi:10.1080/02678292.2020.1725164.
  43. Oliveira, W. & Westphal, E. Estudo sistemático sobre a inserção de acilhidrazonas em cristais líquidos polycatenares. (UTFPR, 2019).
  44. Clayden, J., Greeves, N. & Warren, S. *Organic Chemistry*. (OUP Oxford, 2012).
  45. Westphal, E., Bechtold, I. H. & Gallardo, H. Synthesis and Optical/Thermal Behavior of

- New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals. *Macromolecules* **43**, 1319–1328 (2010).
46. Westphal, E. *et al.* Liquid crystalline self-assembly of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole based bent-core molecules and the influence of carbosilane end-groups. *J. Mater. Chem. C* **7**, 3064–3081 (2019).
  47. Westphal, E., Prehm, M., Bechtold, I. H., Tschierske, C. & Gallardo, H. Room temperature columnar liquid crystalline phases of luminescent non-symmetric star-shaped molecules containing two 1,3,4-oxadiazole units. *J. Mater. Chem. C* **1**, 8011–8022 (2013).
  48. Yelamaggad, C. V, Prabhu, R., Rao, D. S. S. & Prasad, S. K. The first examples of supramolecular discotic C<sub>3h</sub> tris(N-salicylideneamine)s featuring inter- and intramolecular H-bonding: synthesis and characterization. *Tetrahedron Lett.* **51**, 4579–4583 (2010).
  49. Singh, S. Phase transitions in liquid crystals. *Phys. Rep.* **324**, 107–269 (2000).
  50. Goodby, J. W. Phase Transitions: General and Fundamental Aspects. *Handbook of Liquid Crystals* 1–18 (2014) doi:doi:10.1002/9783527671403.hlc004.
  51. Barberá, J., Díaz, E. W., Dahrouch, M. R., Elgueta, E. Y. & Parra, M. L. Synthesis of new benzobisthiazole materials and a study of their mesomorphic and luminescence properties. *Supramol. Chem.* **26**, 373–382 (2014).
  52. Tang, J. *et al.* Columnar mesophases of luminescent polycatenar liquid crystals incorporating a 1,3-substituted benzene ring interconnecting two 1,3,4-oxadiazoles. *RSC Adv.* **2**, 2842–2847 (2012).
  53. Filippi, N. G., Mezalira, D. Z., Ovalle, S. & Westphal, E. Study of the mesomorphic behaviour through the structure modification of azo and acetylene pyridinium and imidazolium-based ionic liquid crystals. *Liq. Cryst.* **43**, 2163–2190 (2016).
  54. Santos, A. B. S. *et al.* Highly luminescent liquid crystals by connecting 1,3,4-oxadiazole with thiazolo[5,4-d]thiazole units. *J. Mol. Liq.* **321**, 114887 (2021).
  55. Donnio, B. *et al.* A Generalized Model for the Molecular Arrangement in the Columnar Mesophases of Polycatenar Mesogens. Crystal and Molecular Structure of Two Hexacatenar Mesogens. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15258–15268 (2004).
  56. Domínguez, C., Donnio, B., Coco, S. & Espinet, P. Supramolecular aggregates of metallo–organic acids with stilbazoles. Formation of columnar mesophases and Langmuir films. *Dalt. Trans.* **42**, 15774–15784 (2013).
  57. Demus, D. *et al.* New thermotropic cubic mesophases. *Krist. und Tech.* **16**, 1445–1451

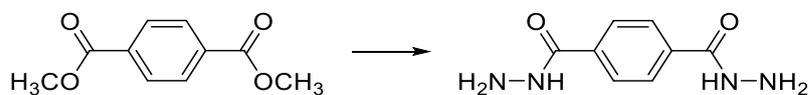
- (1981).
58. Liu, F., Prehm, M., Zeng, X., Tschierske, C. & Ungar, G. Skeletal Cubic, Lamellar, and Ribbon Phases of Bundled Thermotropic Bolapolyphiles. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 6846–6849 (2014).
  59. Impérator-Clerc, M. Three-dimensional periodic complex structures in soft matter: investigation using scattering methods. *Interface Focus* **2**, 589–601 (2012).
  60. Seddon, J. M. *et al.* Pressure-jump X-ray studies of liquid crystal transitions in lipids. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **364**, 2635–2655 (2006).
  61. Alaasar, M., Poppe, S., Dong, Q., Liu, F. & Tschierske, C. Isothermal Chirality Switching in Liquid-Crystalline Azobenzene Compounds with Non-Polarized Light. *Angew. Chemie Int. Ed.* **56**, 10801–10805 (2017).
  62. Cheng, X. *et al.* Self-Assembly of Imidazolium-Based Rodlike Ionic Liquid Crystals: Transition from Lamellar to Micellar Organization. *Chemistry* **16**, 4588–4601 (2010).
  63. Weiss, R. Controlling Variables in Molecular Gel Science: How Can We Improve the State of the Art? *Gels* **4**, 25 (2018).
  64. Sangeetha, N. M. & Maitra, U. Supramolecular gels: Functions and uses. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 821–836 (2005).

## SEÇÃO EXPERIMENTAL

Os reagentes orgânicos, inorgânicos e solventes utilizados durante a preparação dos produtos foram adquiridos de fontes comerciais (Merck, Sigma-Aldrich, Fluka, Vetec e Acros Organics) com alta pureza, sendo utilizados sem purificação. Os intermediários 3,4-didodeciloxibenzaldeído (**3a**), 3,4,5-tridodeciloxibenzaldeído (**3b**), 4-(3,4-didodeciloxi)benzaldeído (**7a**), 4-(3,4,5-tridodeciloxi)benzaldeído (**7b**), 3,4-didodeciloxibenzohidrazida (**8a**) e 3,4,5-tridodeciloxibenzohidrazida (**8b**) foram preparados em trabalhos anteriores.<sup>20,43</sup> O diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) foi seco utilizando peneiras moleculares 3Å e deixando a mistura descansar por no mínimo 24 horas. As purificações foram realizadas utilizando solventes P.A e sílica-gel 60-200 de malha 60A (Merck). As cromatografias de camada delgada (CCD) foram realizadas em laminas de alumínio recobertas com sílica gel (Merck, Si 60-F254).

## 1. Síntese e caracterização

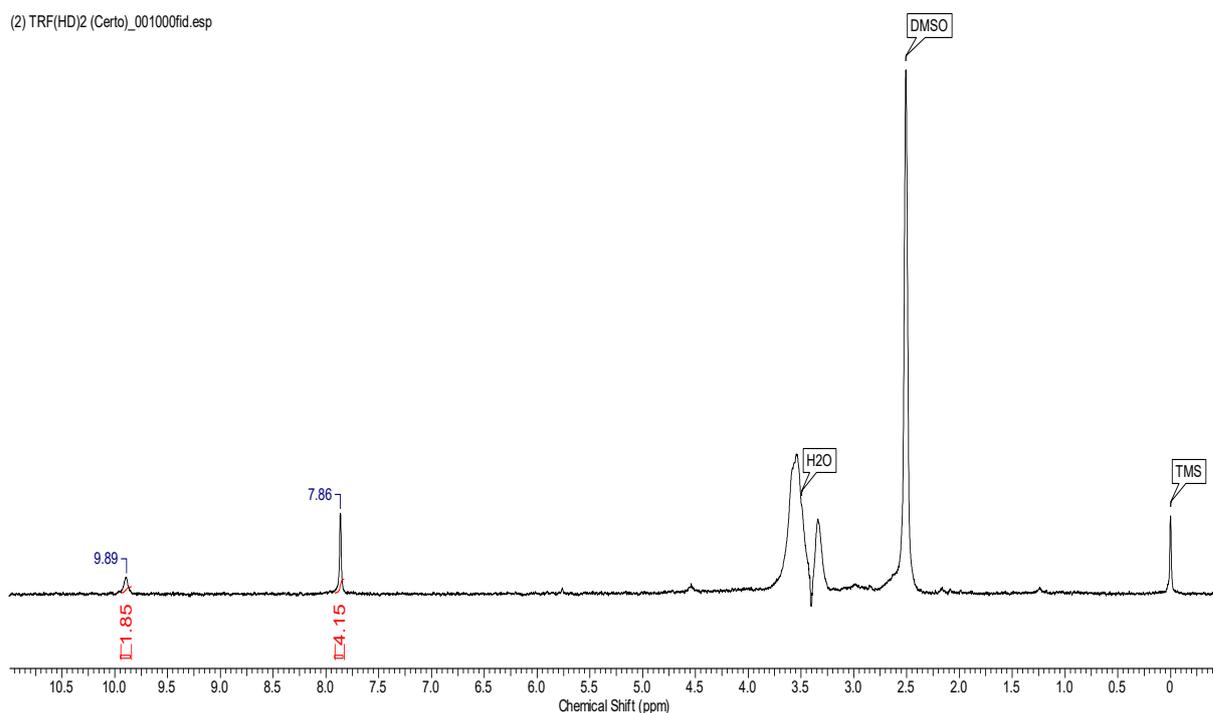
### Tereftalohidrazida (2)



Em um balão de 25 mL equipado com condensador foram adicionados 2,00 g (10,3 mmol) de tereftalato de dimetila (1) e 12,5 mL de tolueno, sendo a solução aquecida sob agitação. Após completa dissolução foram adicionados 5 mL de hidrazina ( $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  80 %) e deixou-se a solução sob agitação e refluxo durante 3 horas. A solução foi vertida em um béquer contendo 100 mL de água deionizada, formando um precipitado branco. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com água e posteriormente com etanol. Foram obtidos 1,59 g (78 %) de um sólido branco. **RMN-<sup>1</sup>H** (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm: 7,88 (s, 4H, Ar-H), 9,91 (s, 2H, -CONH-).

RMN-<sup>1</sup>H 200MHz em DMSO- $d_6$

(2) TRF(HD)2 (Certo)\_001000fid.esp

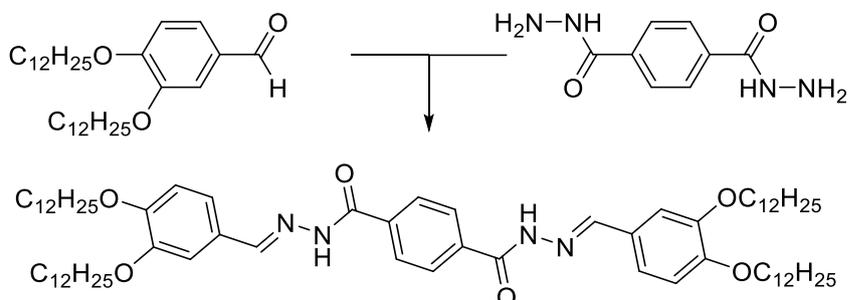


### Produtos finais nt-HDZ

Em um balão de 50 mL foram adicionados 0,10 g (0,51 mmol) de tereftalohidrazida (2) e 1,1 mmol do respectivo aldeído (3). Os reagentes foram solubilizados a quente em 30 mL de etanol e então foram adicionadas 5 gotas de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) para o composto **3t-HDZ** e ácido trifluoroacético (TFA) para o composto **2t-HDZ**. A reação permaneceu em refluxo

*overnight*. Após esse período, a reação foi resfriada e produto isolado e purificado. A purificação e rendimento dos produtos finais **nt-HDZ** serão descritas separadamente.

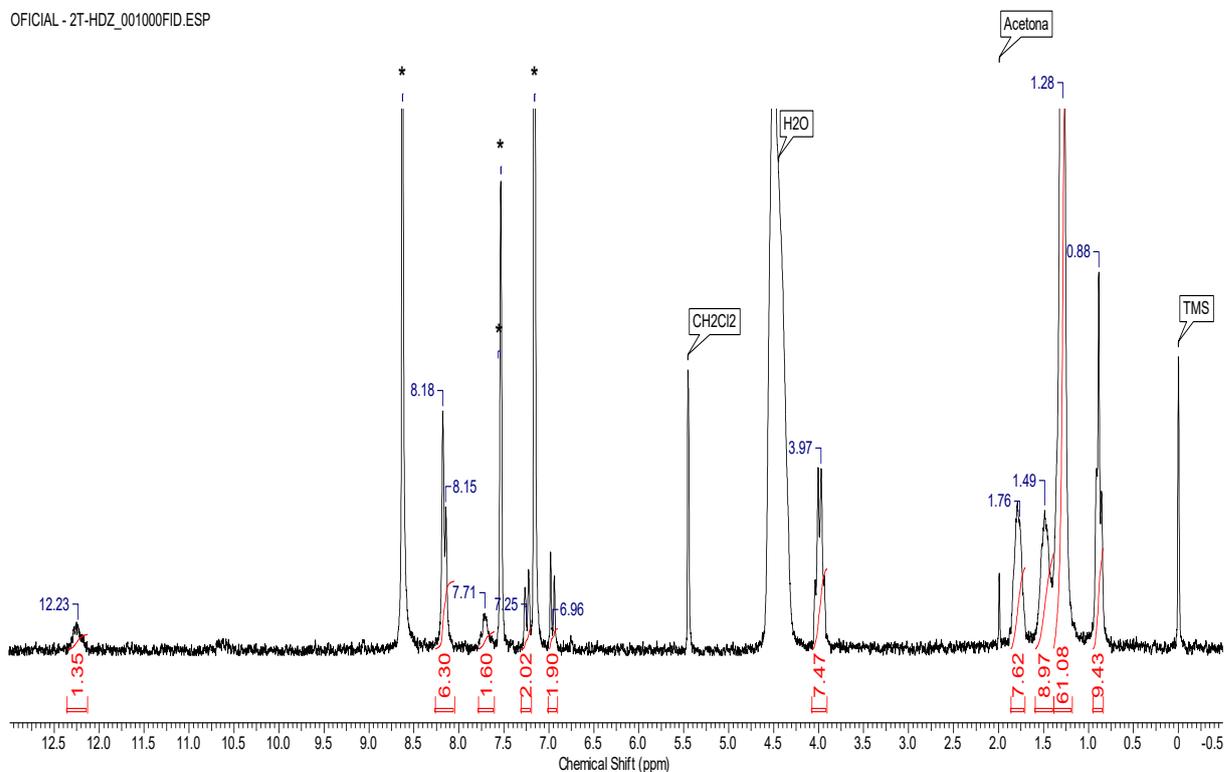
### N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-di[(*E*)-3,4-di(dodeciloxi)benzilideno]tereftalohidrazida (2t-HDZ)



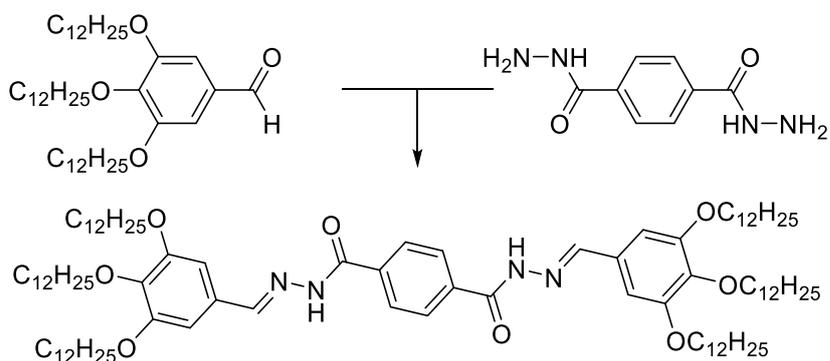
O produto foi filtrado a vácuo, lavado com etanol e macerado múltiplas vezes em clorofórmio quente, obtendo 0,52 g (94 %) de um sólido branco. **RMN-<sup>1</sup>H** (Piridina-d<sub>5</sub>) ppm: 0,95 (t, 12H, -CH<sub>3</sub>), 1,27-1,47 (sinal largo, 74H, -CH<sub>2</sub>-), 1,55 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1,85 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 4,05 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>-), 6,96 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,25 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,71 (s, 2H, -CH-), 8,15 (s, 2H, Ar-H), 8,18 (s, 4H, Ar-H), 12,23 (s, 2H, -NH-).

#### RMN-<sup>1</sup>H 200MHz em Piridina-D<sub>5</sub>

OFICIAL - 2T-HDZ\_001000FID.ESP

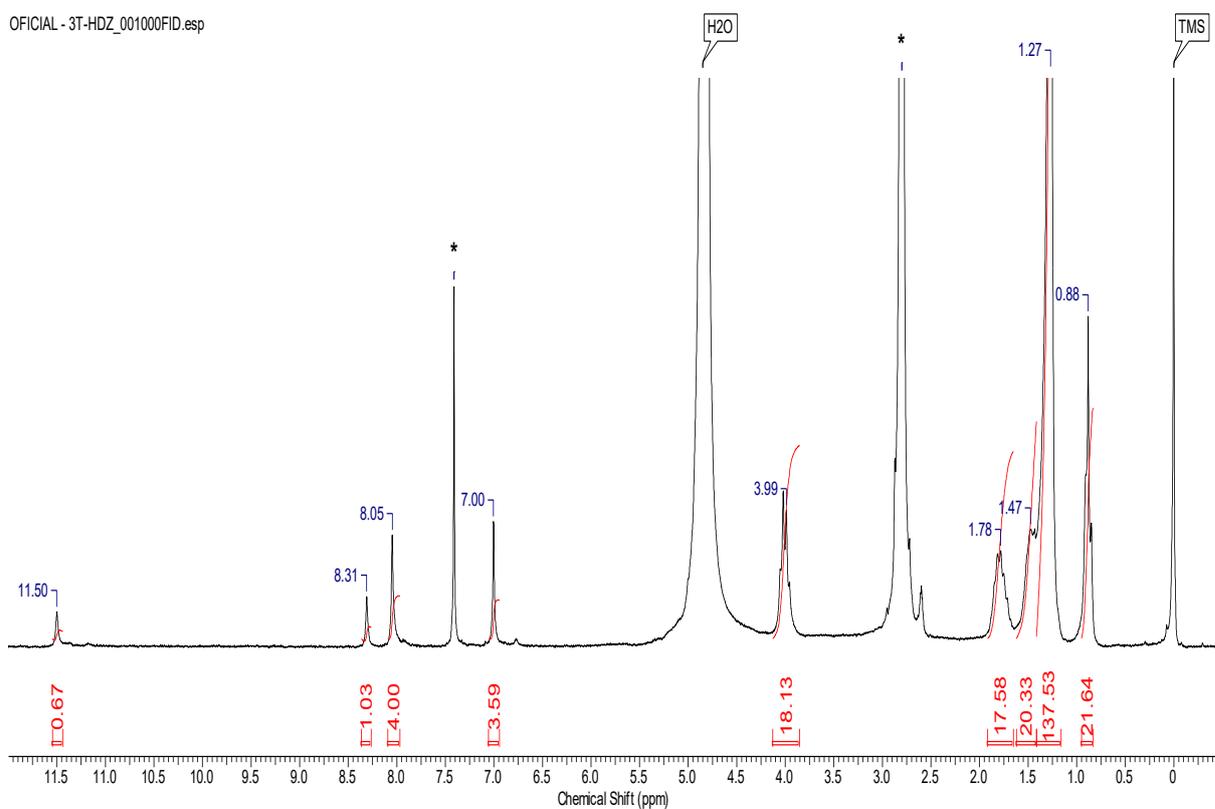


**N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-di[(E)-3,4,5-tri(dodecilóxi)benzilideno]tereftalohidrazida (3t-HDZ)**



O produto foi filtrado a vácuo, lavado com água deionizada e macerado em clorofórmio quente, obtendo-se 0,41 g (55 %) de um sólido branco. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> + gotas de DMSO-d<sub>6</sub>) ppm: 0,88 (t, 18H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,20-1,40 (sinal largo, 96H, -CH<sub>2</sub>-), 1,48 (m, 12H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1,78 (m, 12H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 4,00 (m, 12H, -OCH<sub>2</sub>-), 7,00 (s, 4H, Ar-H), 8,05 (s, 4H, Ar-H), 8,31 (s, 2H, -N=CH-), 11,50 (s, 2H, -CONH-).

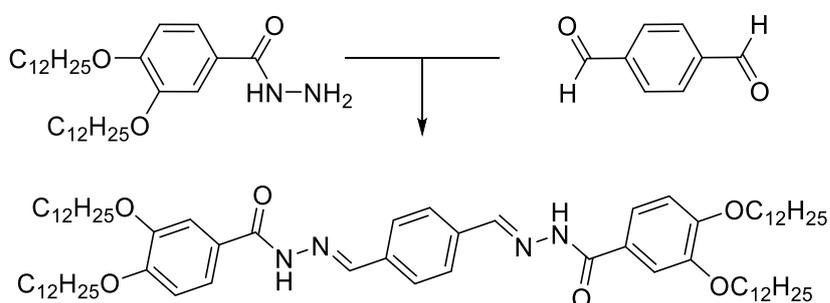
RMN-<sup>1</sup>H 200MHz em CDCl<sub>3</sub> com gotas de DMSO-D<sub>6</sub>



## Produtos Finais nd-HDZ

Em um balão de 50 mL foram adicionados 0,067 g (0,50 mmol) de tereftaldeído (9) e 1,05 mmol da respectiva hidrazida (8). Os reagentes foram solubilizados a quente em 30 mL de etanol e então foram adicionadas 5 gotas de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH). A reação permaneceu em refluxo *overnight*, sendo resfriada após esse período. A purificação e rendimento dos produtos finais **nd-HDZ** serão descritas separadamente.

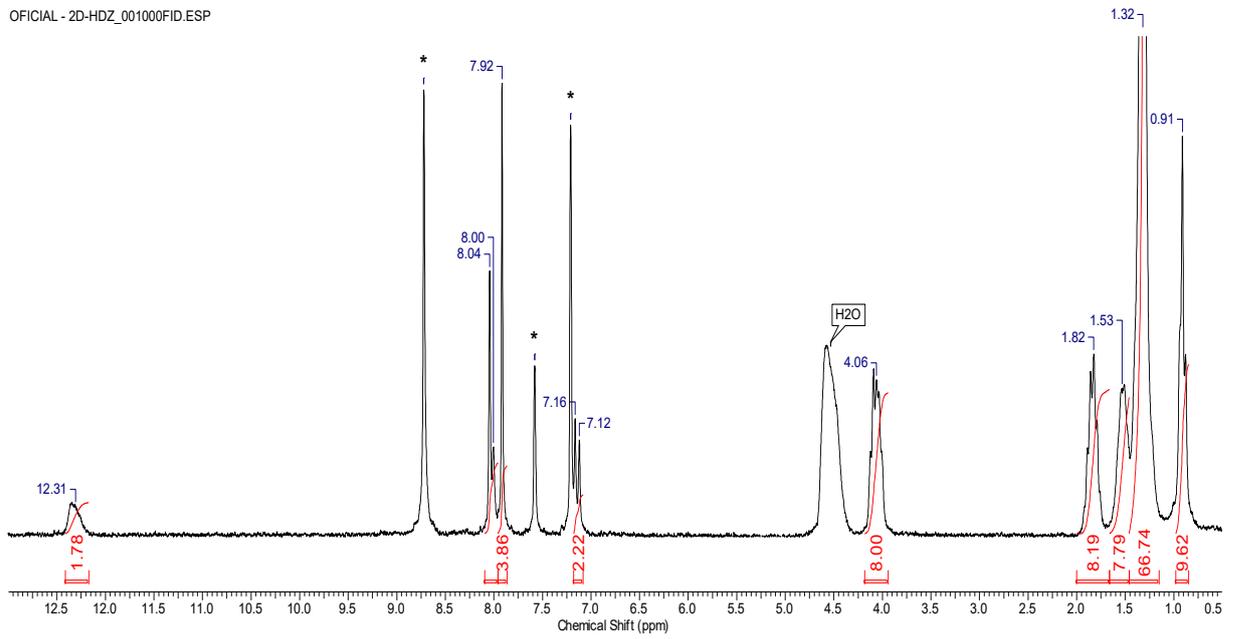
### *N',N'''*-(1*E*,1'*E*)-[1,4-fenilenodi(metanililideno)]di(3,4-didodeciloxibenzohidrazida) (2d-HDZ)



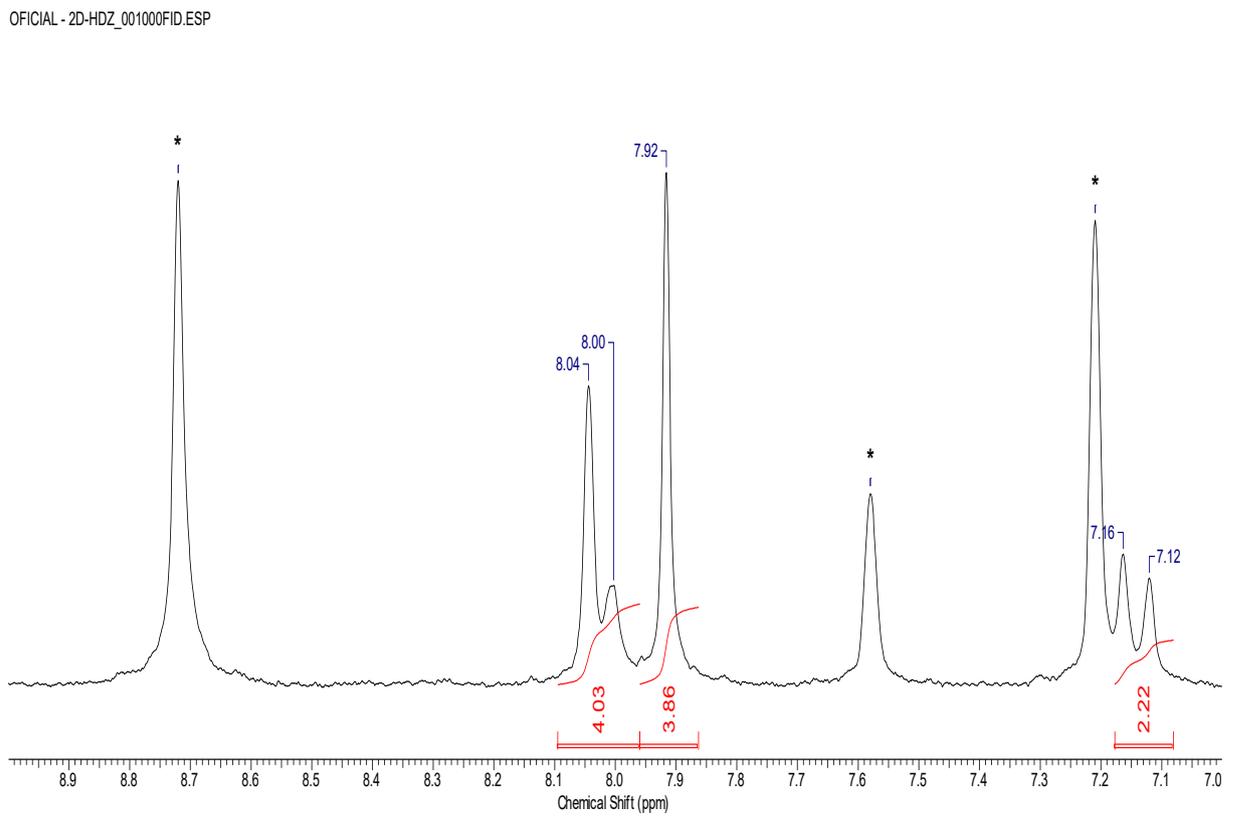
O produto foi filtrado a vácuo, lavado com etanol e macerado diversas vezes utilizando etanol quente e clorofórmio quente, obtendo-se 0,50 g (90 %) de um sólido branco. **RMN-<sup>1</sup>H** (Piridina-d<sub>5</sub>) ppm: 0,93 (t, 12H, -CH<sub>3</sub>), 1,27-1,47 (sinal largo, 74H, -CH<sub>2</sub>-), 1,54 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1,86 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 4,09 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>-), 7,15 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,94 (s, 4H, Ar-H), 8,05 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 8,06 (s, 2H, Ar-H), 12,34 (s, 4H, -NH- e -CH-).

RMN-<sup>1</sup>H 200MHz em Piridina-D<sub>5</sub>

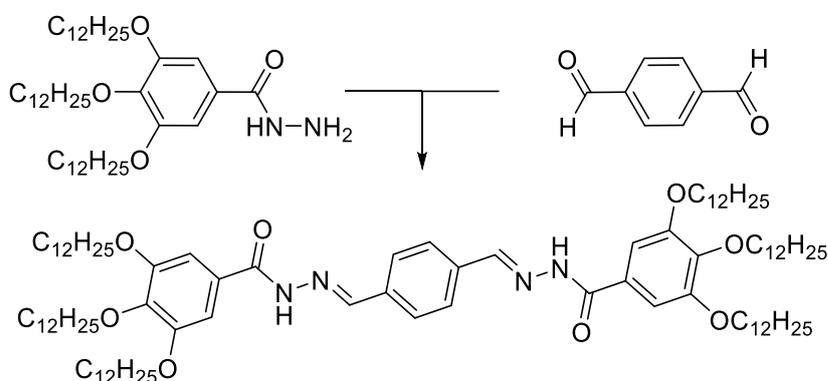
OFICIAL - 2D-HDZ\_001000FID.ESP



OFICIAL - 2D-HDZ\_001000FID.ESP



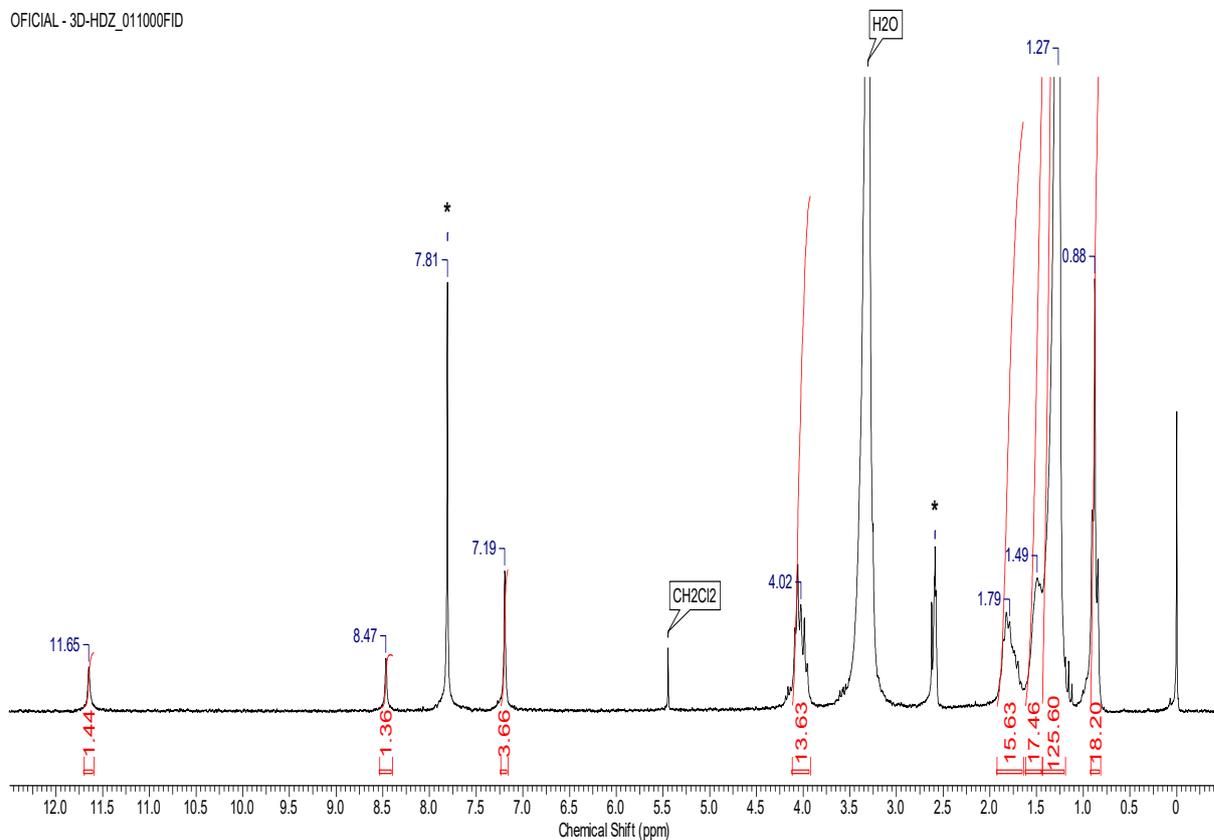
***N',N'''-(1E,1'E)-[1,4-fenilenodi(metanililideno)]di(3,4,5-tridodeciloxybenzohidrazida)***  
**(3d-HDZ)**



O produto foi filtrado a vácuo, lavado com etanol e macerado em etanol quente. Obteve-se 0,52 g (84 %) de um sólido branco. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> + gotas de DMSO-D<sub>6</sub>) ppm: 0,88 (t, 18H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,20-1,40 (sinal largo, 96H, -CH<sub>2</sub>-), 1,49 (m, 12H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1,82 (m, 12H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 4,04 (m, 12H, -OCH<sub>2</sub>-), 7,18 (s, 4H, Ar-H), 7,81 (s, 4H, Ar-H), 8,47 (s, 2H, -N=CH-), 11,65 (s, 2H, -CONH-).

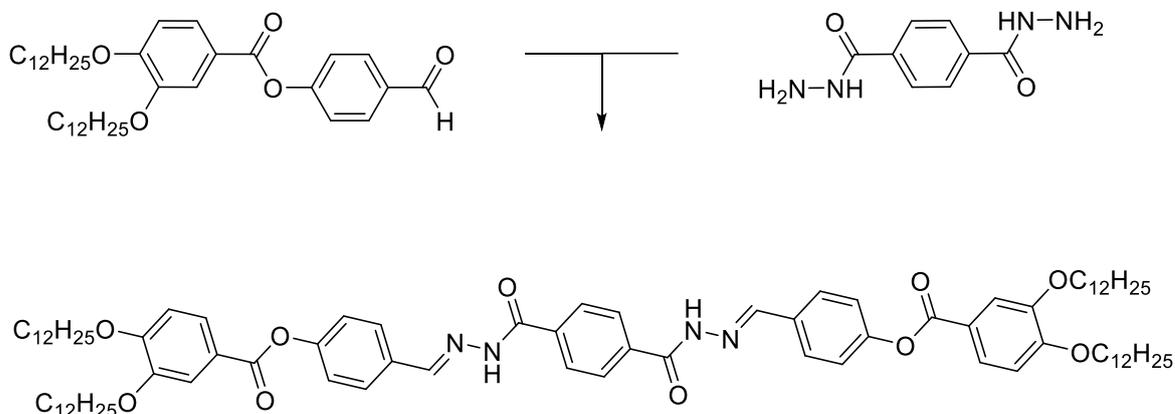
RMN-<sup>1</sup>H 200MHz em CDCl<sub>3</sub> com gotas de DMSO-D<sub>6</sub>

OFICIAL - 3D-HDZ\_011000FID



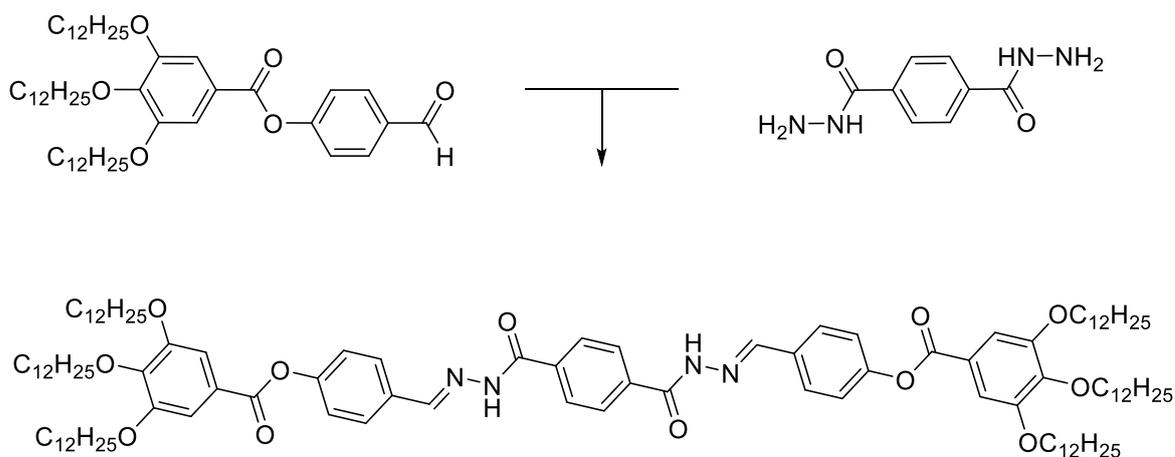
## Produtos finais nt-EST

### (1*E*,1'*E*)-[tereftaloildi(hidrazina-2-il-1-ilideno)]di(metanililideno)di(4,1-fenileno)di(3,4-didodeciloibenzoato) (2t-EST)



Em um balão de 50 mL foram adicionados 0,020 g (0,10 mmol) de tereftalohidrazida (**2**) e 0,18 g (0,30 mmol) do 4-(3,4-didodeciloxi)benzaldeído (**7b**). Os reagentes foram solubilizados a quente em 30 mL de 1,2-dicloroetano e então foram adicionados 2 mL de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH). A reação permaneceu em refluxo *overnight*. O sólido obtido foi filtrado e recristalizado em tolueno, obtendo-se 0,15 g (73 %) de um sólido branco.

### (1*E*,1'*E*)-[tereftalodi(hidrazina-2-il-1-ilideno)]di(metanililidene)di(4,1-fenileno)di(3,4,5-tridodeciloibenzoato) (3t-EST)

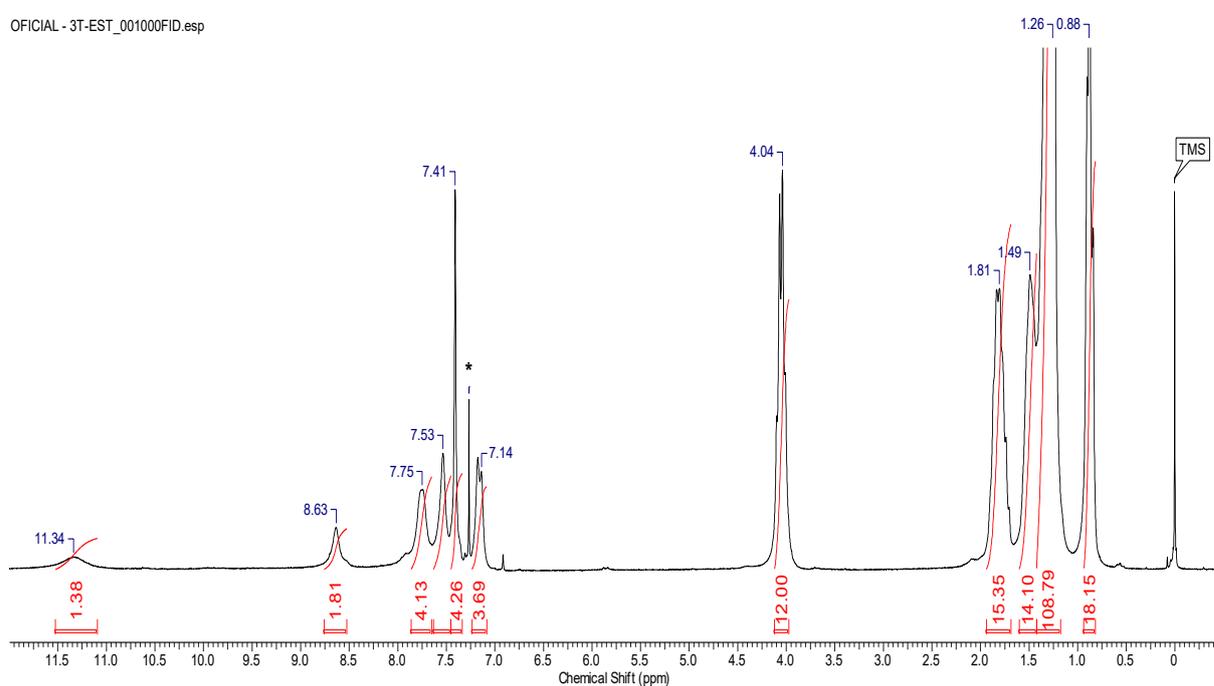


Em um balão de 50 mL foram adicionados 0,10 g (0,51 mmol) de tereftalohidrazida (**2**) e 0,86 g (1,1 mmol) do 4-(3,4,5-tridodeciloibenzoil)benzaldeído (**7c**). Os reagentes foram solubilizados a quente em 30 mL de 1,2-dicloroetano e então foram adicionados 0,1 mL de

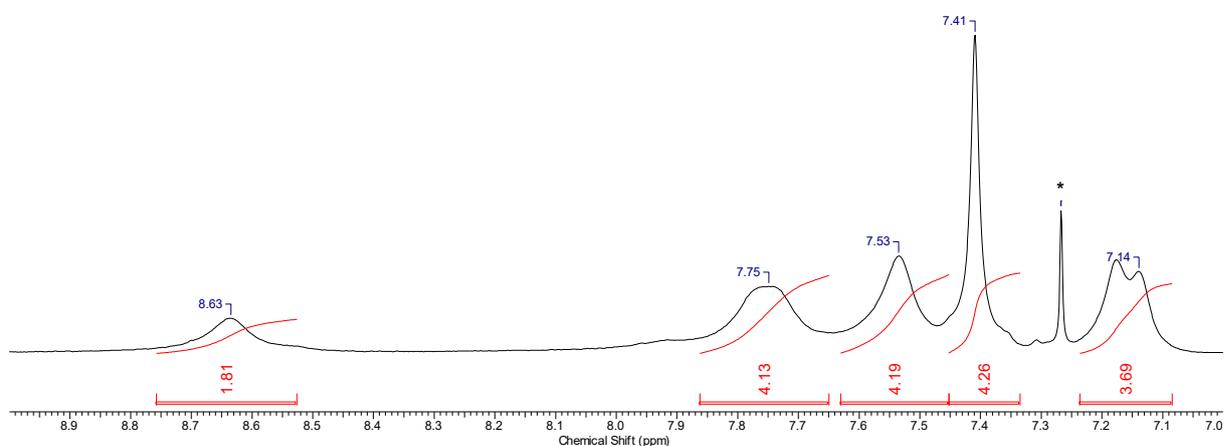
ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). A reação permaneceu em refluxo *overnight*. O sólido obtido foi filtrado e lavado com etanol. O produto da reação foi purificado em coluna cromatográfica de sílica utilizando uma solução diclorometano:acetato de etila (95:5) como eluente. Foram obtidos 0,06 g (73 %) de um sólido branco. **RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 0,88 (t, 18H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,20-1,40 (sinal largo, 96H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,49 (m, 12H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1,81 (m, 12H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ), 4,05 (m, 12H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 7,15 (d,  $J = 7,8$  Hz, 4H, Ar-H), 7,41 (s, 4H, Ar-H), 7,53 (s, 4H, Ar-H), 7,75 (sinal largo, 4H, Ar-H), 8,64 (s, 2H,  $-\text{N}=\text{CH}-$ ), 11,33 (sinal largo, 2H,  $-\text{CONH}-$ ).

RMN- $^1\text{H}$  200MHz em  $\text{CDCl}_3$

OFICIAL - 3T-EST\_001000FID.esp

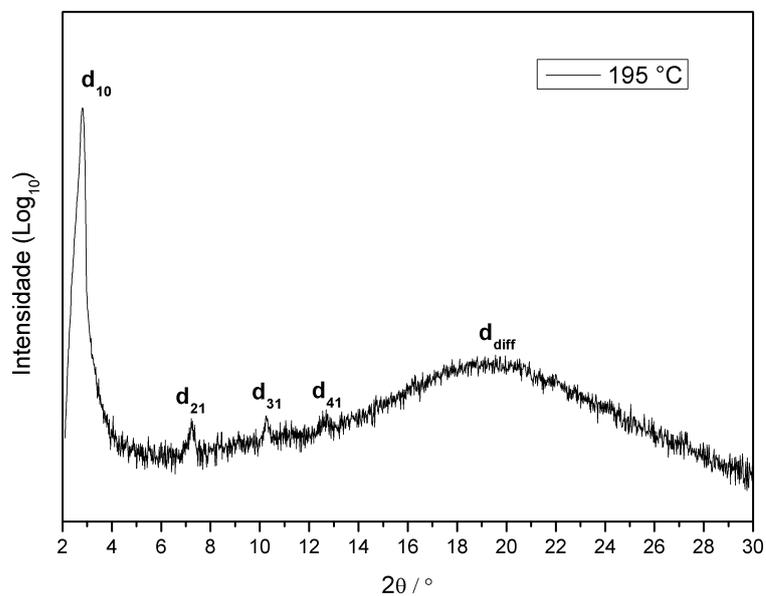


OFICIAL - 3T-EST\_001000FID.esp

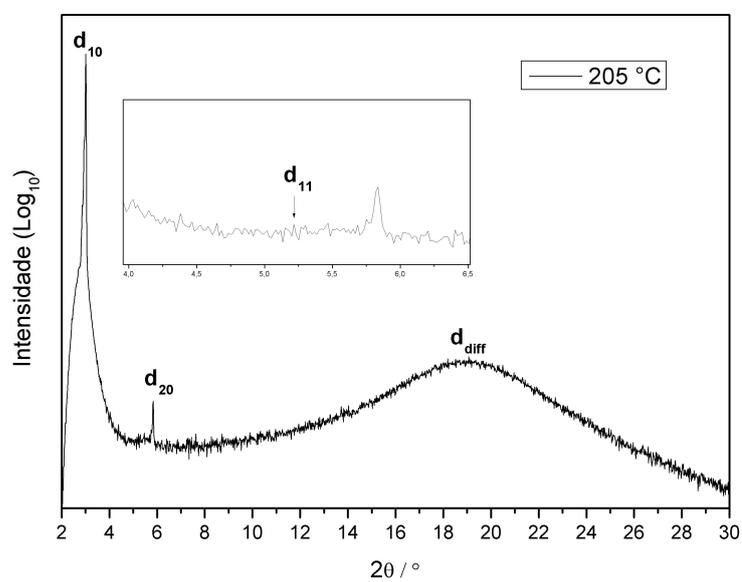


## APÊNDICES

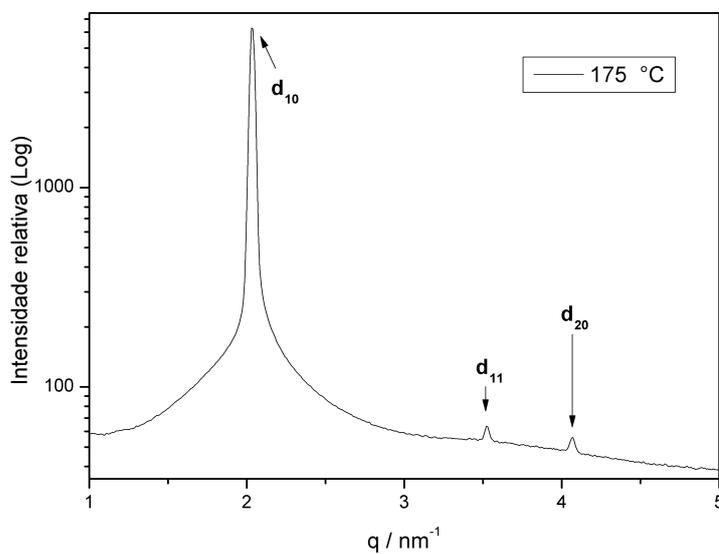
**Apêndice 1.** Difratomia de Raios X para a molécula **2t-HDZ** à 204 °C, durante o resfriamento a partir do estado líquido isotrópico.



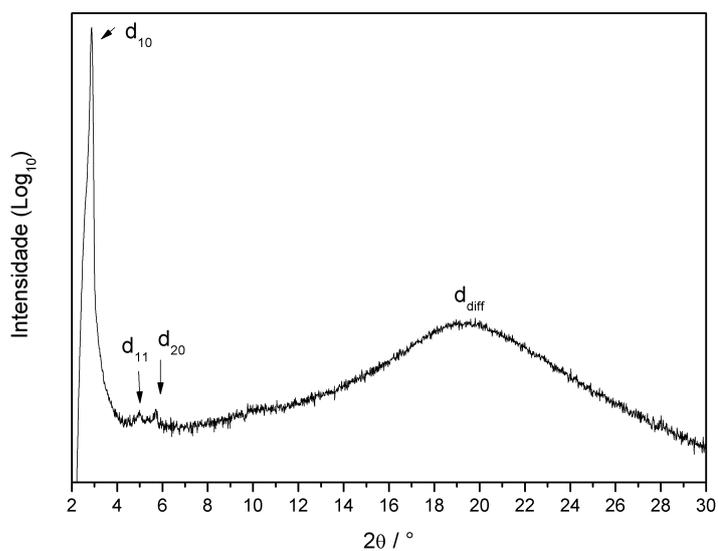
**Apêndice 2.** Difratomia de Raios X a para a molécula **2d-HDZ** à 197 °C, durante o resfriamento a partir do estado líquido isotrópico.



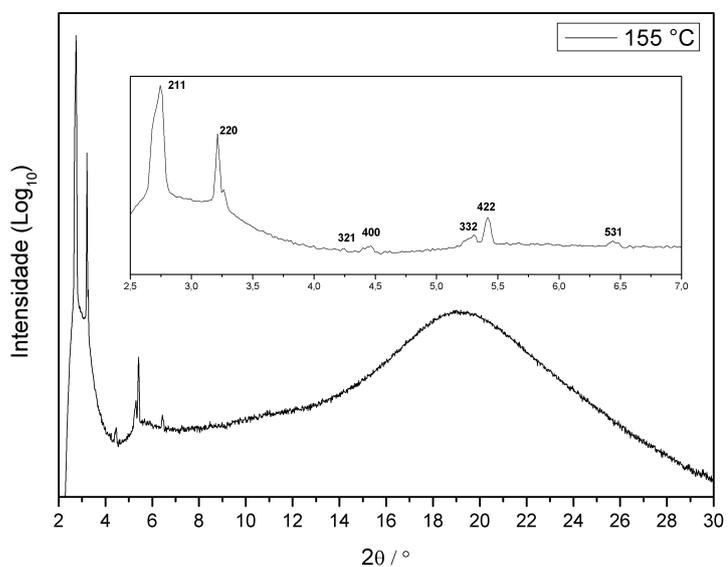
**Apêndice 3.** Difratometria de Raios X a baixo ângulo para a molécula **3t-HDZ** na fase  $Col_h$  à 175 °C, durante o resfriamento a partir do estado líquido isotrópico.



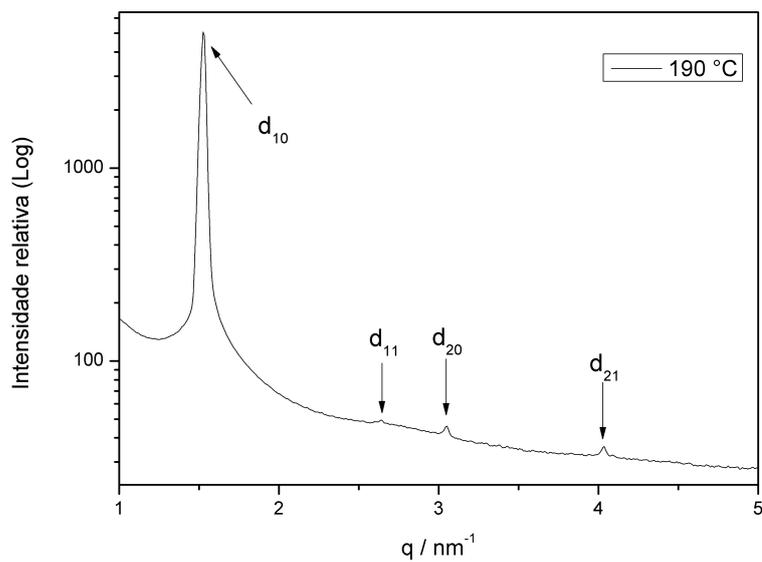
**Apêndice 4.** Difratometria de Raios X a para a molécula **3t-HDZ** na fase  $Col_h$  à 170 °C, durante o resfriamento a partir do estado líquido isotrópico.



**Apêndice 4.** Difratometria de Raios X a para a molécula **3d-HDZ** à 155 °C, durante o resfriamento a partir do estado líquido isotrópico, demonstrando os picos da mesofase  $Cub_{bi}$ .

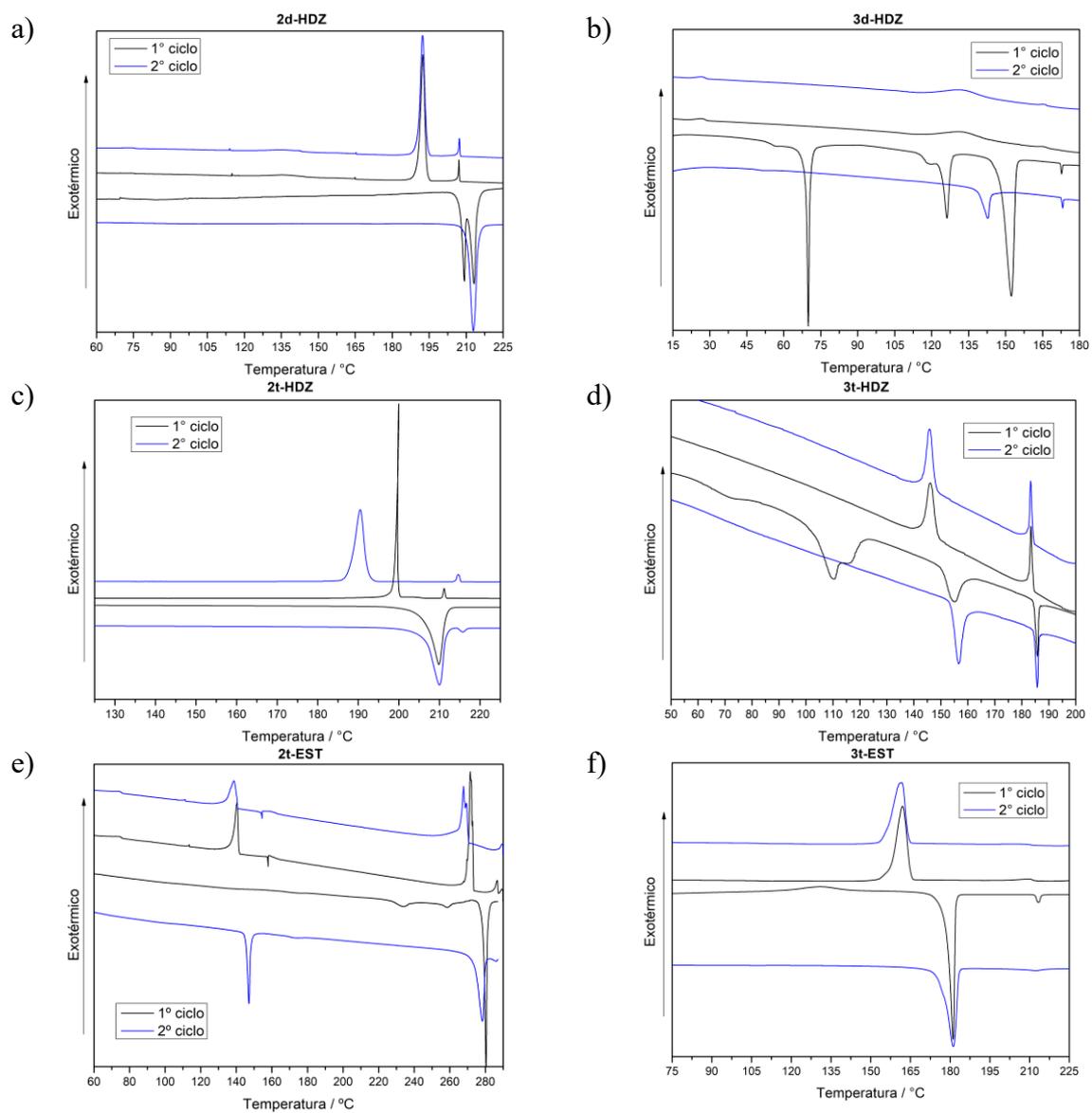


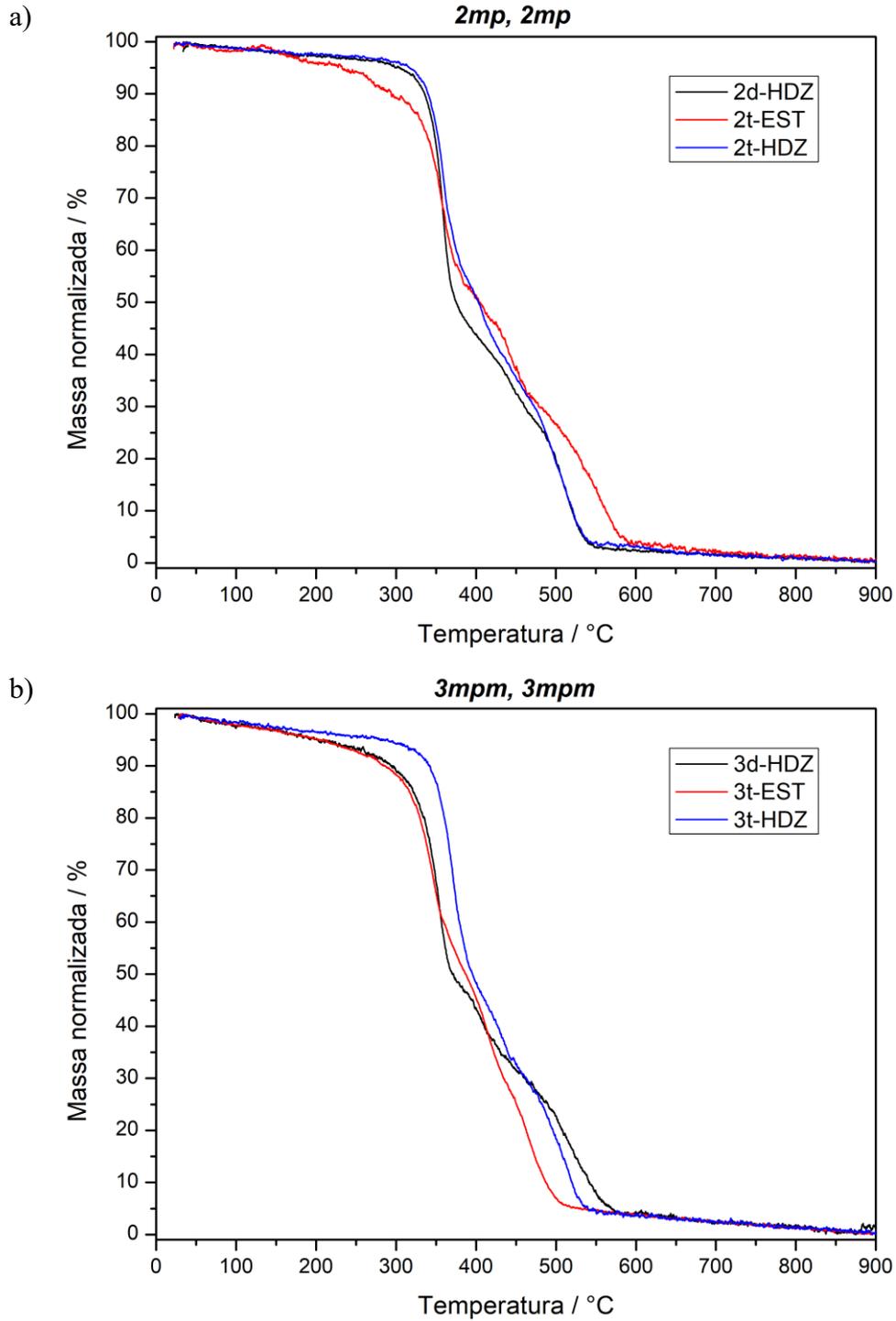
**Apêndice 6.** Difratometria de Raios X a baixo ângulo para a molécula **3t-EST** à 190 °C na mesofase  $Col_h$ , durante o resfriamento a partir do estado líquido isotrópico.



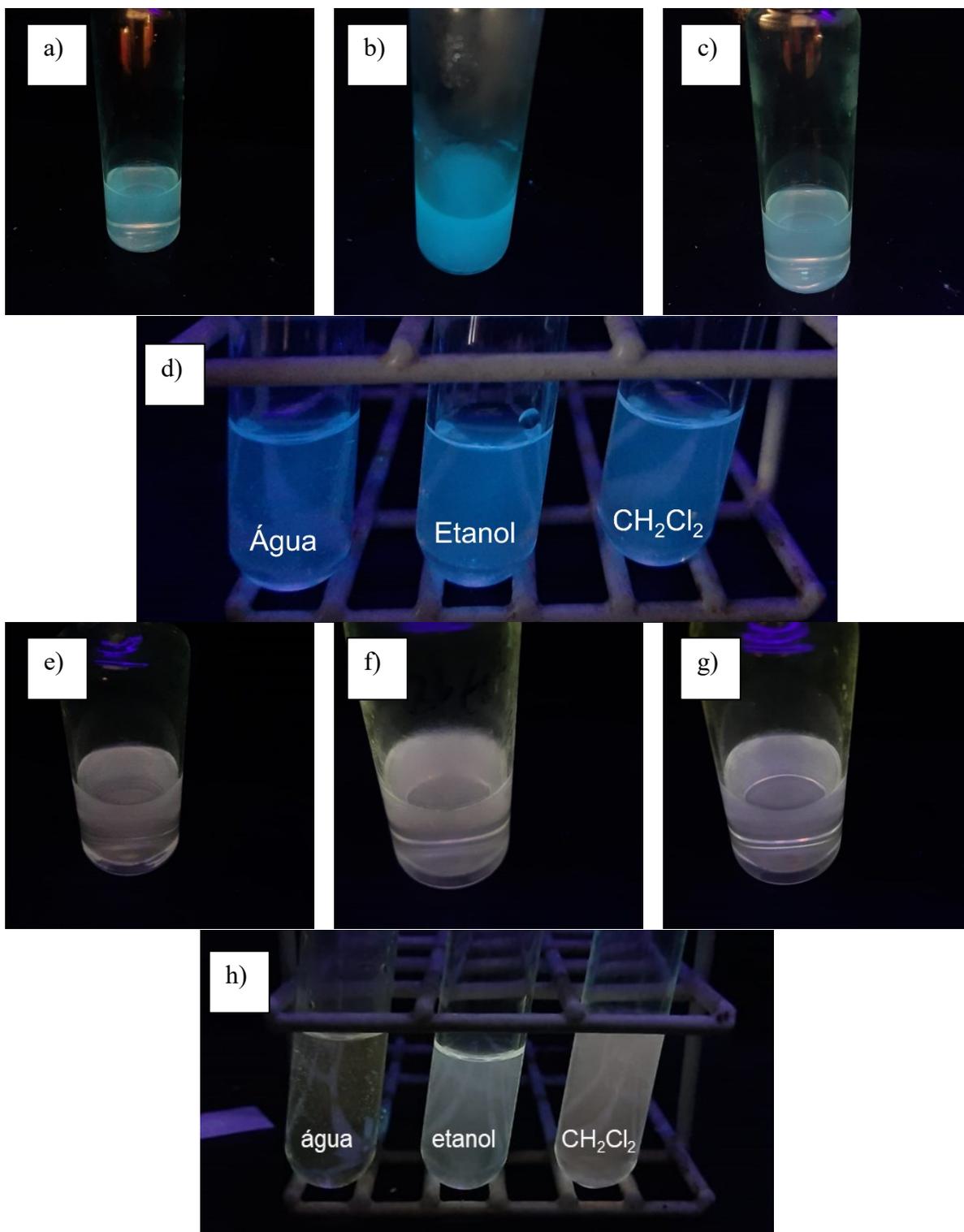
**Apêndice 7.** Tabela de dados de XRD, SAXS e indexação da mesofase as moléculas finais.

Molécula	Mesofase (T / °C)	Índices de Miller (hkl)	$d_{obs}$ / nm	Parâmetros de cela
<b>2t-HDZ</b>	Col <sub>h</sub> (195)	100	3,17	$\alpha = 3,65$ nm $Z = 2,9$
		210	1,22	
		310	0,86	
		410	0,70	
<b>2d-HDZ</b>	Col <sub>h</sub> (202)	100	3,01	$\alpha = 3,45$ nm $Z = 2,6$
		110	1,69	
		200	1,56	
		211	3,19	
<b>3d-HDZ</b>	Cub <sub>bi</sub> (155)	220	2,77	$\alpha = 7,91$ nm (Ia3d) $Z = 202$
		321	2,08	
		400	1,98	
		332	1,67	
		422	1,63	
		530	1,37	
<b>3t-HDZ</b>	Col <sub>h</sub> (175)	100	3,089	$\alpha = 3,57$ nm $Z = 2,1$
		110	1,782	
		200	1,544	
<b>3t-EST</b>	Col <sub>h</sub> (190)	100	4,109	$\alpha = 4,75$ nm $Z = 3,2$
		110	2,380	
		200	2,061	
		210	1,558	

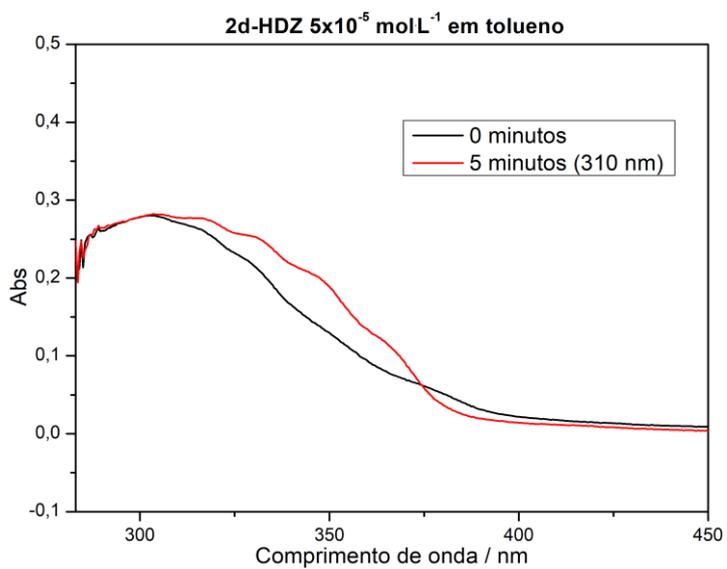
**Apêndice 8.** Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para todos os compostos finais.

**Apêndice 9.** Curvas de análise termogravimétrica (TGA) para os compostos finais.

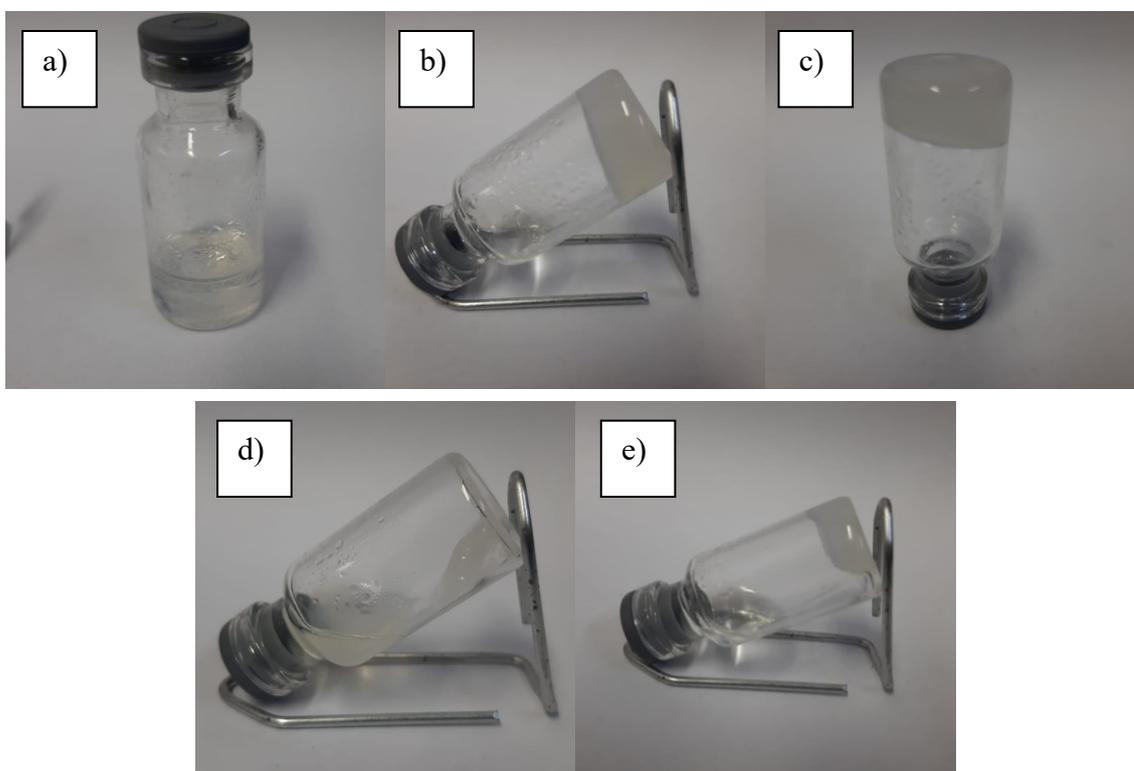
**Apêndice 10.** Luminescência do composto **2t-HDZ** em etanol: temperatura ambiente (a), resfriado (b), aquecido (c), com adição de água e com de diclorometano (d). Luminescência do composto **2t-EST** em etanol: temperatura ambiente (e), resfriado (f), aquecido (g), com adição de água e de diclorometano (h).



**Apêndice 11.** Espectro de absorção no UV-Vis do composto **2d-HDZ** em solução  $5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em tolueno.



**Apêndice 12.** Testes de gelificação. Solução antes da gelificação (a); amostra inclinada a  $-30^\circ$  (b); amostra invertida a  $-90^\circ$  (c) sem alterar a sua forma; quebra do gel após 10 minutos de exposição a luz em 310 nm (d); separação do solvente e gel (sol-gel) após permanecer inclinado 10 minutos em  $-30^\circ$  (e).



## ANEXOS

### Anexo 5. Autorização de uso de imagem da figura 6.

sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1566119917302574

05/08/2021

RightsLink Printable License

#### ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Aug 05, 2021

---



---

This Agreement between Mr. Wilson Oliveira -- Wilson Oliveira ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5080351353019
License date	Jun 01, 2021
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Organic Electronics
Licensed Content Title	Theoretical study on the thermal cis - Trans isomerization of novel acylhydrazone photoswitches
Licensed Content Author	Ting-Ting Yin,Zeng-Xia Zhao,Li-Ying Yu,Hong-Xing Zhang
Licensed Content Date	Sep 1, 2017
Licensed Content Volume	48
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	11
Start Page	154
End Page	164
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation

05/08/2021

RightsLink Printable License

Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No
Title	CRISTAIS LÍQUIDOS POLICATENARES CONTENDO DUAS UNIDADES ACILHIDRAZONA: MESOMORFISMO, FOTOISOMERIZAÇÃO E GELIFICAÇÃO
Institution name	UTFPR
Expected presentation date	Sep 2021
Portions	Fig. 8. Potential energy profiles along the inversion of N1N2C3 angle (a) and rotation around C5N1N2C3 dihedral angle (b).
Requestor Location	Mr. Wilson Oliveira R. João Rodolfo Schelenker 438 Curitiba, Paraná 80620030 Brazil Attn: Mr. Wilson Oliveira
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

### INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your Rightslink account and that are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

<https://s100.copyright.com/CustomerAdmin/PLF.jsp?ref=2fb63b21-5d68-47c2-8930-875bb2395a4a>

2/7

**Anexo 2.** Autorização de uso de imagem da figura 25. [pubs.acs.org/doi/10.1021/ja502410e](https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja502410e)

05/08/2021

Gmail - ACS Author Choice permission to reuse content

Wilson Oliveira <[wilson.2.0.wi@gmail.com](mailto:wilson.2.0.wi@gmail.com)>**ACS Author Choice permission to reuse content**

1 message

**IT Service Desk** <[support@services.acs.org](mailto:support@services.acs.org)>  
Reply-To: [support@services.acs.org](mailto:support@services.acs.org)  
To: [wilson.2.0.wi@gmail.com](mailto:wilson.2.0.wi@gmail.com)

Wed, Aug 4, 2021 at 9:27 PM

Dear Wilson,

Thank you for contacting ACS Publications Support.

Your permission requested is granted and there is no fee for this reuse. In your planned reuse, you must cite the ACS article as the source, add this direct link <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja502410e>, and include a notice to readers that further permissions related to the material excerpted should be directed to the ACS.

If you need further assistance, please let me know.

Best regards,  
Keith Pearl

-----  
Keith Pearl  
ACS Publications Support  
Customer Services & Information  
Website: <https://acs.service-now.com/acs>  
Email: [support@services.acs.org](mailto:support@services.acs.org)  
Phone: 800-227-9919 | 202-872-(HELP) 4357

On August 4, 2021 3:28:27 PM PDT, '[wilson.2.0.wi@gmail.com](mailto:wilson.2.0.wi@gmail.com)' wrote:

To whom it may concern,  
I'm contacting the ACS support to ask permission for reusing the content on my Master's Degree in Chemistry thesis entitled "Polycatenar Liquid Crystals with two acylhydrazones units: Mesomorphism, photoisomerization and Gelation"  
I would be using Figure 4 (b) of the article "Skeletal Cubic, Lamellar, and Ribbon Phases of Bundled Thermotropic Bolapolyphiles" ([doi.org/10.1021/ja502410e](https://doi.org/10.1021/ja502410e))  
Thank you for your assistance regarding this matter.  
With kind regards,

Wilson

Ref:MSG0111943\_tabyFNlwrwiuCzBKkCps