

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA**

BRUNA REIS DOS SANTOS

**SÍNTESE DO PRIMEIRO CRISTAL LÍQUIDO IÔNICO DERIVADO DA
TRISTRIAZOLOTRIAZINA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2017

BRUNA REIS DOS SANTOS

**SÍNTESE DO PRIMEIRO CRISTAL LÍQUIDO IÔNICO DERIVADO DA
TRISTRIAZOLOTRIAZINA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia –DAQBi- da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Molin

CURITIBA

2017

BRUNA REIS DOS SANTOS

**SÍNTESE DO PRIMEIRO CRISTAL LÍQUIDO IÔNICO DERIVADO DA
TRISTRIAZOLOTRIAZINA**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira
Universidade Federal do Paraná

Membro 2 – Prof. Dr. Eduard Westphal
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientador – Prof. Dr. Fernando Molin
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coordenador de Curso – Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria

Curitiba, 15 de setembro de 2017

AGRADECIMENTO

Gostaria de agradecer primeiramente ao professor Fernando Molin que antes mesmo de se tornar meu orientador destacava a importância da pesquisa e extensão na minha carreira acadêmica e profissional e, graças aos seus incentivos, consegui alcançar objetivos que antes me pareciam inalcançáveis. Obrigada por sempre confiar em mim, pela paciência muitas vezes necessária e muito obrigada pelos ensinamentos e discussões científicas que tanto contribuirão para minha formação e meu trabalho no laboratório ao longo desses anos.

Agradeço também a todos os meus colegas de bancada, por tornarem os dias de trabalhos mais descontraídos e alegres, e por estarem sempre disponíveis a trocar conhecimento, contribuindo imensamente para o meu desenvolvimento dentro do laboratório. Em especial agradeço ao colega Étor Lucca pela paciência, pelos ensinamentos e pelas análises, ao André Krasinski por me apresentar e me ajudar na inserção no grupo e ter se tornado um grande amigo e por fim a Bruna e a Monike pelo carinho e amizade que fizeram tanta diferença na minha vida.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química da UTFPR que ajudaram direta ou indiretamente durante a execução deste trabalho e durante a graduação.

A UFSC, em especial a Central de análises onde as análises de Raios X e DSC foram realizadas.

A UFPR pelas análises de RMN.

Ao professor Dr. Eduard Westphal pelas análises realizadas, pela grande contribuição no laboratório e também pelas discussões científicas que com certeza contribuíram imensamente para minha formação e também me incentivaram a seguir na área de pesquisa.

Novamente ao professor Dr. Eduard Westphal e ao professor Dr. Paulo Oliveira por aceitarem fazer parte da banca examinadora.

Especialmente para minha família que são os responsáveis por mais essa conquista na minha vida. Sem suas palavras de conforto, positividade e amor infinito nada disso seria possível.

E por fim, em especial a meu namorado Alix, pela paciência infinita e compreensão, mesmo quando minhas escolhas não foram fáceis para nós.

RESUMO

SANTOS, Bruna R. **Síntese do primeiro cristal líquido iônico derivado da tristriazolotriazina.** Trabalho de Conclusão de Curso - Bacharelado em Química - Departamento Acadêmico de Química e biologia - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Neste trabalho, são descritas a síntese, caracterização e os estudos das propriedades térmicas e organizacionais de um novo material líquido-cristalino iônico derivado da tristriazolotriazina (TTT). Inicialmente, o TTT foi sintetizado através de uma reação de Huisgen reagindo o cloreto cianúrico com o 4-piridiltetrazol. Em seguida o TTT previamente sintetizado foi alquilado com 4-(Bromometil)-1,2- di(deciloxi)benzeno. Ao fim da alquilação, após purificação do composto final em coluna cromatográfica de sílica flash, em um gradiente de clorofórmio e metanol, foi detectado a existência de dois diferentes compostos, que foram denominados TTT-6,3+ e TTT-12,6+. Assim, o resultado final deste trabalho foram duas diferentes moléculas, sendo uma constituída de seis cadeias flexíveis e três cargas e a outra de doze cadeias flexíveis e seis cargas. Os compostos sintetizados tiveram a sua estrutura e pureza confirmadas através de técnicas de espectroscopia no IV, RMN de ^1H e ponto de fusão. Já as propriedades térmicas e líquido-cristalinas foram investigadas por MOLP, DSC, XRD e SAXS. Essas moléculas foram sintetizadas com o intuito de se obter cristais líquidos iônicos com mesofase discótica colunar. Este comportamento foi observado para o TTT-12,6+ que apresentou textura comum para mesofase colunar hexagonal (Col_h). Através dos difratogramas de XRD e SAXS não foi possível confirmar que a mesofase apresentada por este composto seja de fato hexagonal, porém nos difratogramas obtidos por XRD se observa a ausência de interações do tipo π -stacking entre os discos, mostrando a existência de uma mesofase colunar desordenada. As temperaturas de transição foram confirmadas por análises realizadas em DSC, onde o aparecimento de mesofase foi detectado através de um pico exotérmico no resfriamento do material a partir do líquido isotrópico (143 °C). A ausência de mesoformismo para o composto TTT-6,3+, foi inicialmente observado por MOLP onde nenhuma mesofase líquido cristalina pode ser vista e uma degradação aparente do composto foi observada. Esta informação foi confirmada através de DSC onde a degradação é observada a partir de 125 °C.

Palavras-Chave: tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina. Cristais líquidos iônicos. Cristais líquidos discóticos.

ABSTRACT

SANTOS, Bruna R. **Synthesis of the first ionic liquid crystal derived from tristriazolotriazine**. Course Completion Work Project. Bachelor of Chemistry. Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2017.

This work describes the synthesis, characterization and the studies of the thermal and organizational properties of a new ionic liquid-crystalline material derived from tristriazolotriazine (TTT). Initially, the TTT was synthesized through a Huisgen reaction, which consists of reacting the cyanuric chloride with the 4-pyridyltetrazole. Afterwards, the previously synthesized TTT was alkylated with 4- (Bromomethyl) -1, 2-di (decyloxy) benzene. At the end of the alkylation, after purification of the final compound on a silica flash chromatographic column, using chloroform and methanol gradient, the existence of two different compounds, which were named TTT-6,3+ and TTT-12,6+, was discovered. Therefore, the final results of this work were two different molecules, one consisting of six flexible chains and three charges, and the other one consisting of twelve flexible chains and six charges. The synthesized compounds had their structure and purity confirmed by IR spectroscopy, ¹H-NMR and melting point. The thermal and liquid-crystalline properties were investigated by MOLP, DSC, XRD and SAXS. These molecules were synthesized in order to obtain ionic liquid crystals with columnar discotic mesophase. This behavior was observed only for the compound TTT-12.6+, which presented liquid crystalline texture common for hexagonal columnar mesophase (Col_h). The XRD and SAXS diffractograms could not confirm that the mesophase presented by this compound was, in fact, hexagonal. However, in the diffractograms obtained by XRD, the absence of the π-stacking type interactions between the disks was observed, showing the existence of a disordered columnar mesophase. Transition temperatures were confirmed by DSC analyses, where the mesophase transition was characterized by an exothermic peak in the cooling of the material from the isotropic liquid (143 °C). The absence of mesoformism for the compound TTT-6,3+ was initially detected by MOLP, where no liquid crystalline mesophase could be observed, and an apparent degradation of the sample was noticed. This result was confirmed by DSC, where the degradation from 125 °C was observed.

Keywords: tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazine. Ionic liquid crystals. Discotic liquid crystals.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDCI₃	Clorofórmio Deuterado
CL	Cristal Líquido
CLD	Cristal Líquido Discótico
CLI	Cristal Líquido Iônico
CLL	Cristal Líquido Liotrópico
CLT	Cristal Líquido Termotrópico
CLTD	Cristal Líquido Termotrópico Discótico
Col	Mesofase Colunar
Col_h	Mesofase Colunar Hexagonal
Col_r	Mesofase Colunar Retangular
Col_{ob}	Mesofase Colunar Oblíqua
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
H1	Fase Líquido cristalina hexagonal liotrópica
HOMO	Orbital Ocupado de Mais Alta Energia (Highest Occupied Molecular Orbital)
IV	Espectroscopia de Infravermelho
LUMO	Orbital desocupado de Mais Baixa Energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MOLP	Microscopia Óptica de Luz Plano Polarizada
N	Mesofase Nemática
N*	Mesofase Nemática Quiral
N_{col}	Mesofase Nemática Colunar
ND	Mesofase Nemática Discótica
ND*	Mesofase Nemática Discótica Quiral
NTC	Nanotubos de Carbono
OFET	Transistor Orgânico de Efeito de Campo (<i>Organic Field-Effect Transistor</i>)
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz (<i>Organic Light-Emitting Diode</i>)
OPV	Dispositivo fotovoltaico orgânico (<i>Organic Photovoltaics</i>)

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Sm	Mesofase Esmética
SmA	Mesofase Esmética A
SmB	Mesofase Esmética B
SmC	Mesofase Esmética C
SmC*	Mesofase Esmética C Quiral
SmF	Mesofase Esmética F
SmF*	Mesofase Esmética F Quiral
SmI	Mesofase Esmética I
SmI*	Mesofase Esmética I Quiral
SN2	Substituição Nucleofílica Bimolecular
TBAB	Brometo de Tetrabutilamônio
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TTT	Tris-1,2,4-Triazolo-1,3,5-triazina
XRD	Difratometria de Raios X

Sumário

1. INTRODUÇÃO	7
2. JUSTIFICATIVA	9
3. REFERENCIAL TEÓRICO	11
3.1. OS CRISTAIS LÍQUIDOS.....	11
3.2. CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	15
3.2.1. CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS	15
3.2.2. CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS (CLTs)	18
3.2.2.1. CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS	20
3.2.2.2. CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS DISCÓTICOS	22
3.3 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS IÔNICOS	28
3.4. TRIS-[1,2,4]-TRIAZOLO-[1,3,5]-TRIAZINA (TTT)	30
3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS MESOFASES.....	31
3.5.1. Calorimetria Diferencial de Varredura	32
3.5.3. Microscópio Óptico Equipado com Luz Plano-Polarizada	34
3.5.4. Difratometria de Raios X	36
4. OBJETIVOS	40
4.1. OBJETIVO GERAL	40
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
5. SEÇÃO EXPERIMENTAL	41
5.1. REAGENTES E EQUIPAMENTOS	41
5.2. SÍNTESE DA 4-PIRIDIL TRIS-[1, 2, 4] – TRIAZOLO-TRIAZINA (4py-TTT) ...	42
5.2.1. 5-(4-piridil)-tetrazol (1)	42
5.2.2. 4-piridil tris-[1, 2, 4]-triazolo-[1, 3, 5]- triazina (4py-TTT)	43
5.3. SÍNTESE DO 4-(BROMOMETIL)-1,2-DI(DECILOXI)BENZENO	44
5.3.1. 3,4-di(deciloxi)benzaldeido	44
5.3.2. [3,4-di(deciloxi)fenil]metanol	45

5.3.3. 4-(Bromometil)-1,2- di(deciloxi)benzeno	46
5.4. SÍNTESE DOS COMPOSTOS FINAIS.....	47
5.4.1. Síntese do TTT-6,3+ e TTT-12,6+.....	47
6. RESULTADOS E DISCUÇÃO	49
6.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	49
6.1.1. Síntese da tris-(4-piridil)tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (4py-TTT)	49
6.1.2. Síntese do 4-(bromometil)-1,2- bi(deciloxi)benzeno.....	55
6.1.3. Síntese do TTT-6,3+	64
6.1.4. Avaliação das características líquido cristalinas dos compostos.....	67
7. CONCLUSÃO	76
8. PERSPECTIVA.....	77
9 REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

A construção de semicondutores e dispositivos eletrônicos encontrados no mercado é tipicamente baseada única e exclusivamente em compostos inorgânicos.¹ No entanto, o interesse em desenvolver materiais com propriedades tão interessantes e competitivas quanto as do silício e do germânio, por exemplo, em termos de transporte de carga, impulsionou o ramo da eletrônica orgânica, que foi marcado pela chegada de dispositivos como os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) ao mercado.¹

Nas últimas décadas, materiais baseados em cristais líquidos (CLs) surgiram como uma promessa para o desenvolvimento da eletrônica orgânica, possuindo uma potencial aplicação na construção de semicondutores orgânicos de qualidade.

Estes materiais são caracterizados pela sua elevada mobilidade de carga, com defeitos estruturais eletricamente inativos graças a um agregado molecular macio,^{1,2} sendo esta “macies” proveniente da falta de ordenamento cristalina destes materiais. Estas características são algumas nas quais enquadram os cristais líquidos como sendo materiais moles (soft matter)³, que são materiais que possuem como característica comum entre eles uma ordem intermediária entre aquela dos sólidos cristalinos e dos líquidos isotrópicos.⁴

A aplicação dos CLs no desenvolvimento de novos materiais, incentiva o desenvolvimento de novas moléculas e o aperfeiçoamento das já existentes, o que resulta no surgimento de novas propriedades, que muitas vezes são superiores, possibilitando novas aplicações. Um grande exemplo foi a descoberta da condutividade eletrônica em cristais líquidos, que foi primeiramente descoberta para um cristal líquido discótico (CLD), o hexapentiloxitriifenileno.²

Os CLDs são moléculas constituídas de um núcleo rígido com sistema π -eletrônico conjugado e cadeias periféricas flexíveis, que funcionam como isolantes. Essas características, conferem a essas moléculas a capacidade de formar interações efetivas entre orbitais π , possibilitando um transporte de carga unidimensional.⁵ Além disso, o fato dos CLDs possuírem uma baixa ordem

translacional e orientacional contribui para a formação de materiais considerados ainda mais “moles”.⁴

Dentre as moléculas pesquisadas nos últimos anos, o sistema π -conjugado tristiazolotriazina (TTT) é considerado uma inovação no ramo dos CLs discóticos e discóticos iônicos. Sendo sua estrutura confirmada pela primeira vez pelo professor Hugo Galardo e colaboradores em 2008,⁶ esta é uma classe de compostos que chama atenção pela promessa de aliar as características promissoras dos CLDs convencionais com uma elevada conjugação.

Neste trabalho, o TTT será funcionalizado, o que resultará na formação de um sal que potencialmente apresentará não só as características dos cristais líquidos, mas também características comuns aos líquidos iônicos, com a condutividade iônica, por exemplo.⁷

2. JUSTIFICATIVA

Até o presente momento, é desconhecida a existência de cristais líquidos iônicos contendo o heterocíclico TTT como unidade mesogênica. As inúmeras novas possibilidades de aplicação por traz dos materiais líquido cristalinos iônicos, juntamente com a versatilidade dos TTTs, impulsionou o desenvolvimento deste trabalho que resultou na síntese de um cristal líquido iônico baseado no bloco construtor TTT.

Dentre os materiais já desenvolvidos a partir de cristais líquidos iônicos, estão os redox-ativos, que possuem potencial aplicação em células eletroquímicas emissoras de luz e dispositivos eletrocromáticos.^{8,9} Na literatura, é possível encontrar também trabalhos relatando o uso de cristais líquidos discóticos iônicos como dopantes em nanotubos de carbono (NTC).¹⁰ Seu uso nesta área é proveniente, principalmente, do potencial dos CLs em orientar os NTC para uma condução elétrica anisotrópica.¹⁰

Além do mais, sua contribuição pode ir além do mundo digital e promover avanços significativamente positivos relacionados a busca por fontes renováveis de energia, visto que sua aplicação já vem sendo explorada no desenvolvimento de novas células solares orgânicas.¹¹

Neste trabalho, a molécula final obtida, nomeada de **TTT-6,3+**, foi planejada de modo que suas características finais resultem na obtenção de um cristal líquido discótico iônico, sendo esperado o aparecimento de mesofases LC, que é induzida não só pela presença de uma anisometria discótica, resultando em uma potencial auto-organização dos mesógenos em fases colunares, mas também pela presença de cátions e ânions, que são responsáveis pela inserção de novas interações iônicas ao sistema. Esta presença de cargas possui um papel importante na formação de mesofase, podendo induzir ou suprimir a formação da mesma.

Para os cristais líquidos iônicos (CLIs), a presença de carga pode aumentar a estabilidade destes compostos através de fenômenos como a nano segregação. Na nano segregação, as partes compatíveis da molécula interagem entre elas, enquanto as partes incompatíveis segregam-se em espaços distintos, causando assim um micro segregação das fases.¹² Este fenômeno influencia fortemente a

morfologia da mesofase, que vai depender do tamanho, formato e volume dos segmentos incompatíveis.

Desta forma, o **TTT-6,3+** foi sintetizada de modo a apresentar um núcleo rígido central, o **4py-TTT**, rodeado por seis cadeias periféricas flexíveis, a existência dos núcleos poli aromáticos possibilitou a existência de fortes interações entre orbitais moleculares, potencialmente através de interações do tipo π -stacking. Já as cadeias periféricas possibilitam o preenchimento homogêneo do espaço entre os núcleos rígidos das colunas, prevenindo que estes se cristalizassem em estruturas tridimensionais, mantendo assim, a fluidez característica dos CLs. Neste caso, a existência de cargas agiria potencialmente na estabilização da molécula, através de interações eletrostáticas, podendo também favorecer o mesoformismo através do micro segregação, causada pelo contraste das moléculas mesomórficas.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

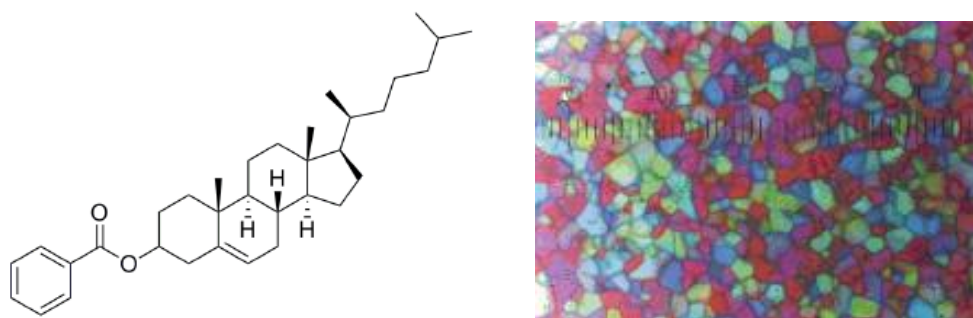
3.1. OS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos, também classificados como sendo o quarto estado da matéria, foram descobertos pelo cientista Friedrich Reinitzer em 1888, durante seus estudos sobre os derivados do colesterol.¹³ Apesar de tamanha descoberta, seu reconhecimento como quarto estado da matéria só aconteceu anos depois, após inúmeras indagações levantadas pela comunidade científica sobre o suposto “novo estado da matéria”.

Certamente, é imprudente iniciar um trabalho sobre estes compostos sem um breve apanhamento histórico, pois sem o trabalho árduo de muitos cientistas e os levantamentos feitos por eles, este estado da matéria não seria reconhecido como tal e os avanços tecnológicos que conhecemos hoje, principalmente na área de displays, não existiriam.

O início dessa descoberta se deu através de simples medidas de ponto de fusão realizados por Reinitzer, que observou para o composto benzoato de colesterila (figura 1)³ a existência de dois diferentes pontos de fusão; o primeiro observado a temperatura de 145,5 °C e o segundo a 178,5 °C.¹⁴ A curiosa existência de uma fase intermediária entre o estado líquido e o estado cristalino intrigou Reinitzer, que recorreu ao expert em microscopia polarizada, Otto Lehmann.

Figura 1. A esquerda, estrutura do benzoato de colesterila e a direita o tipo de textura do cristal líquido observado por Lehmann.³



Lehmann, um dos poucos cientistas da época que possuíam um microscópio óptico equipado com luz polarizada e controle de temperatura,¹³ identificou o líquido turvo observado a 145,5 °C descrito por Reinitzer, como sendo de fato um líquido homogêneo, no entanto, quando exposto a luz polarizada, apresentava a birrefringência óptica típica dos sólidos cristalinos.¹⁴

Após muitas observações, Lehmann concluiu que os fenômenos observados se tratavam de fato de um novo estado da matéria, onde era possível observar um tipo especial de estrutura (figura 1), que certamente, não poderia ser considerado nem líquido e nem sólido.¹⁵ Lehmann, inicialmente nomeou estes compostos de *fließend Kristalle* (cristais que apresentam fluidez) e mais tarde considerou que o nome mais adequado seria *flüssige Kristalle* (Cristais Líquidos).¹⁶

Apesar dos estudos iniciais realizados por Lehmann, por um longo período de tempo, muitos cientistas acreditavam que estes compostos se tratassem na verdade de uma mistura de tautômeros ou uma suspensão coloidal, e não de um novo estado da matéria, como defendia Lehmann.¹⁷

Porém, uma contribuição muito importante para área veio em 1922. Graças aos estudos realizados pelo mineralogista e cristalógrafo francês Georges Friedel, os cristais líquidos e suas propriedades foram consolidados e o “novo estado da matéria” foi finalmente aceito pela comunidade científica.¹³ Friedel publicou na época um completo artigo de revisão¹⁶ onde relatou com maior riqueza de detalhes a estrutura dos cristais líquidos, propondo uma classificação destes compostos de acordo com o tipo de mesofase.¹⁵

Muitos autores consideram os acontecimentos descritos acima como sendo a primeira fase dos estudos envolvendo os cristais líquidos.¹⁷ A segunda fase foi marcada por um grande nome da pesquisa nesta área, Vorländer.¹⁷

Vorländer tinha como principal objetivo em suas pesquisas ampliar o entendimento da comunidade científica em relação aos CLs. Isso era realizado através da síntese de novas moléculas e a mudança sistemática na estrutura dos mesógenos, o que possibilitava desenvolver um melhor entendimento do efeito dessas mudanças no comportamento líquido cristalino das moléculas.¹⁷ Graças a suas pesquisas, hoje se tem um maior conhecimento da influência da anisotropia da molécula e das

unidades mesogênicas que as constituem no comportamento líquido cristalino e também das propriedades desses compostos .¹⁷

Já a terceira e a quarta fase, são marcadas pelo início das descobertas voltadas para aplicação tecnológica. Os estudos realizados nesta época, resultaram não só na descoberta de novas moléculas, mas também na aplicação destes em materiais voltados para indústria optoeletrônica de displays, que é a forma que melhor conhecemos os CLs atualmente.¹⁷

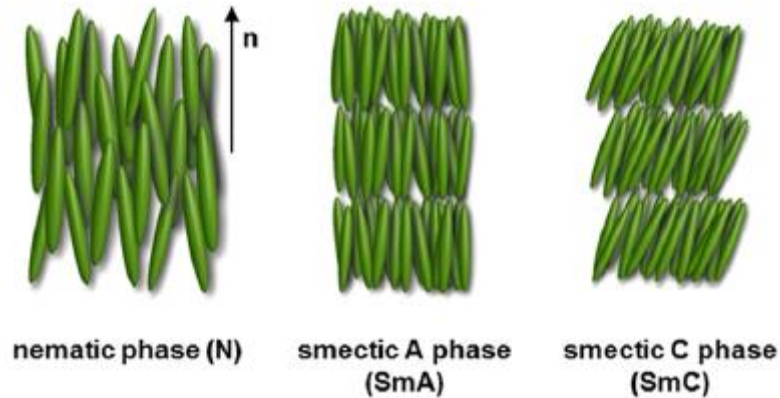
Por trás desses displays, cada vez mais comuns na sociedade moderna, estão os cristais líquidos, moléculas que atualmente são classificadas como sendo um estado da matéria intermediário entre o estado sólido e o líquido, e por este motivo o termo mesomórfico é utilizado para descreve-los.¹⁵

Os CLs são também conhecidos como compostos mesomórficos. Mesomórfico é uma palavra de origem grega e significa entre duas formas ou estados.^{12,15} Assim, por definição, refere-se às fases existentes entre a sólida e líquida como mesofase e as moléculas que constituem o CL são chamadas mesógenos.^{12,15}

Compostos mesomórficos possuem um dos eixos moleculares com dimensão superior aos outros dois eixos, ou então possuem anifilicidade, conferindo a anisometria, que é um atributo importante para que ocorra o mesoformismo.^{18,19} Essa elevada anisometria dos CLs é a responsável pela existência de um certo grau de ordenamento na organização molecular destes compostos, ordem esta que é muito menor do que em um sólido, que possui orientação, posição e rotação fixas em todas dimensões, porém maior do que em um líquido que não possui nenhum grau de ordenamento.³

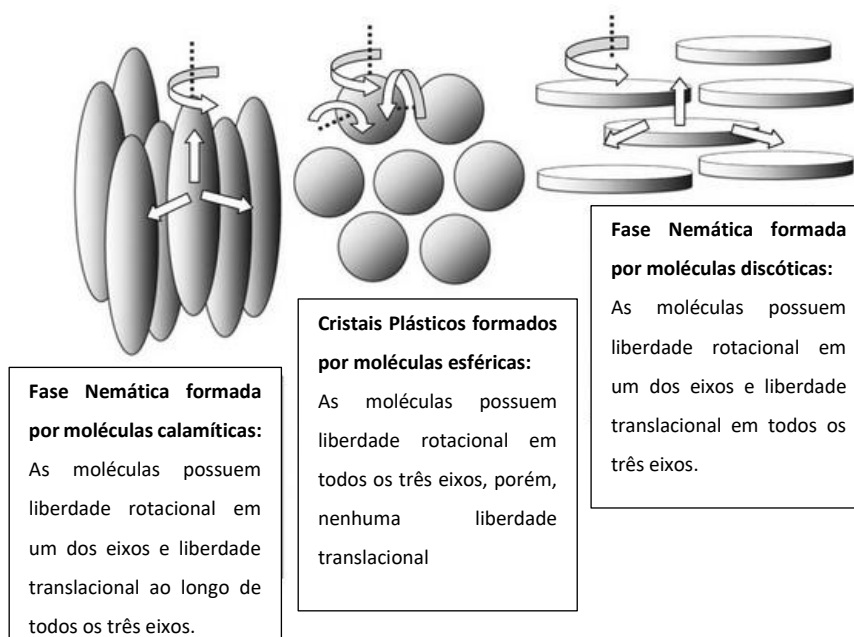
Dessa forma, nos CLs existe uma pequena tendência da molécula em apontar mais em uma direção do que em outra, ou de permanecer mais em algumas posições do que em outras.²⁰ Isso possibilita que a estrutura se torne mais desordenada e fluida em determinada direção.²¹ Essa direção preferencial é conhecida como diretor, sendo indicada pelo vetor unitário n , como exemplificado na figura 2.²⁰ Na figura 2, também é possível observar a diferença no padrão organizacional de uma mesofase smética A (SmA) e uma smética C (SmC).

Figura 2. Exemplo de duas fases líquido cristalinas que apresentam ordem posicional.²⁰



Além disso, é observada presença de liberdade rotacional podendo apresentar também liberdade translacional, como mostra a figura 3.²¹ A presença de liberdade rotacional e translacional é a responsável por manter esse estado intermediário, onde a cristalinidade é mantida juntamente com a fluidez, pois a barreira energética para iniciar o processo de rotação ou translação da molécula são diferentes, impedindo que haja um colapso da estrutura 3D da molécula.

Figura 3. Ilustração da importância da assimetria na formação das fases líquido cristalinas.²¹



Não menos importante do que a anisometria, as interações intermoleculares possuem um papel importante na formação destes materiais e na determinação de suas propriedades mesomórficas, sendo que estas são responsáveis pela ordem posicional e pela auto-organização dos mesógenos.^{12;21} Um exemplo da atuação dessas forças, pode ser visto analisando as interações existentes entre os núcleos π -conjugados dos mesógenos, cujo as forças de interação entre os núcleos rígidos é contrabalanceada pelo movimento térmico de cadeias alquílicas, impedindo que as forças intermoleculares entre os núcleos sejam fortes o suficiente a ponto de ocorrer a cristalização da molécula em estruturas tri-dimensionais.²²

3.2. CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

De um modo geral, os cristais líquidos podem ser classificados em duas grandes categorias, que são divididas de acordo com os fenômenos físicos responsáveis por impelir as transições de fases: os CLs termotrópicos (CLTs), que são aqueles que formam mesofases a partir de transições térmicas e os liotrópicos (CLLs), onde a formação de mesofase é impelida pela presença de um solvente.^{7,18}

3.2.1. CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

Os CLLs são formados pela dissolução de uma molécula anfifílica em um solvente, normalmente porem não necessariamente aquoso.²³ Os compostos anfifílicos são altamente polares e o seu comportamento líquido cristalino é resultado da segregação das partes polares e apolares da molécula, que provem da incompatibilidade dos grupos constituintes e também das interações da molécula com o solvente.⁷ Esta segregação é a responsável por promover a agregação das

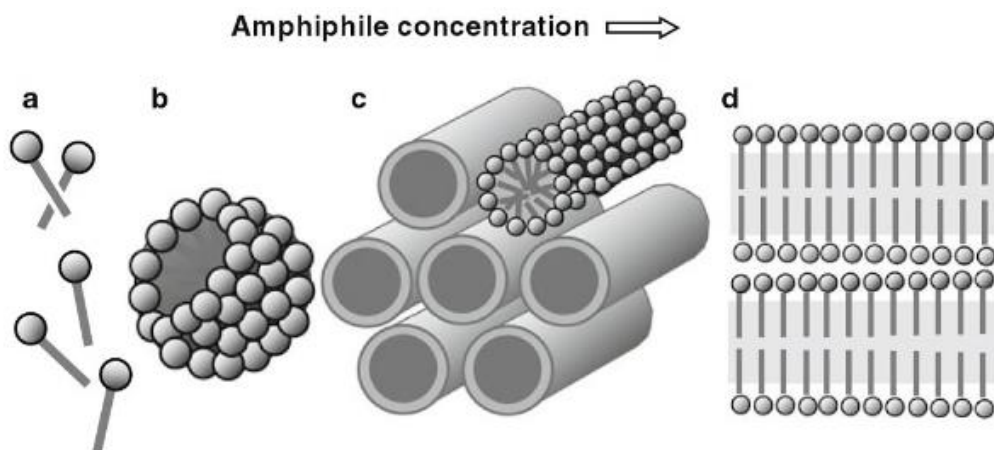
moléculas, resultando na formação de micelas de moléculas anfifílicas, ou também na formação de bicamadas, que darão origem a mesofase.^{1,18}

Para os sistemas liotrópicos, a concentração de soluto contida no solvente determina o tipo de fase que esse CLL exhibe, podendo-se a certas concentrações, observar as transições entre as mesofases.⁴ A figura 4, ilustra um processo de formação de mesofase em sistemas liotrópicos, levando em consideração o aumento da concentração das moléculas anfifílicas no meio e o aumento da temperatura do solvente.²¹

A figura **4-a**, ilustra o comportamento das moléculas anfifílicas a baixas concentrações, onde estas se encontram dispersas no solvente. Com o aumento da concentração, inicia-se a formação de agregados, que crescem até a formação de estrutura micelares altamente estáveis, como ilustra a figura **4-b**.

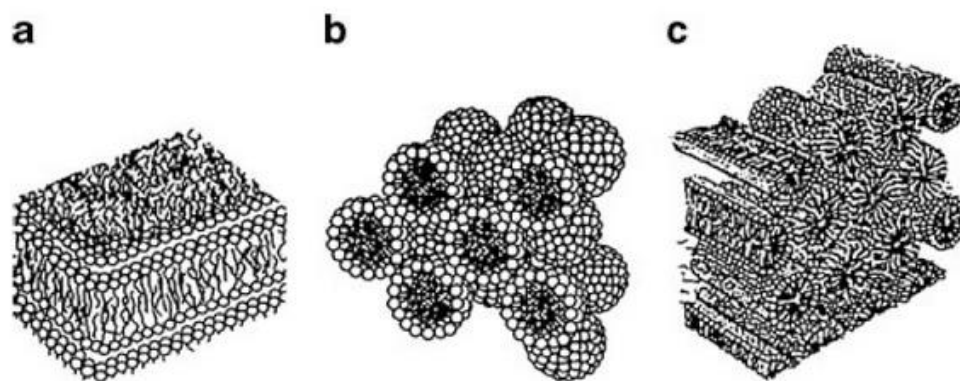
A figura **4-c**, ilustra o início da formação de mesofase, que neste caso ocorre com o aumento simultâneo da temperatura do solvente e da concentração dos aglomerados esféricos.²¹ Estes aglomerados começam a coalescer, formando micelas cilíndricas, que se auto organizam de forma hexagonal, resultando no aparecimento de uma mesofase hexagonal.²¹ Com o aumento da concentração, esses cilindros podem se fundir de modo a gerar lamelas, o que resulta em uma segunda mesofase, que é chamada de mesofase lamelar liotrópica, representada na figura **4-d**.²¹

Figura 4. Ilustração simplificada do processo de formação de mesofase em sistemas liotrópicos. As imagens **a, b, c** e **d** ilustram o comportamento das moléculas anfifílicas conforme um aumento da concentração destas no meio e conforme também ao aumento da temperatura do solvente.²¹



Ao se auto organizarem, as micelas podem apresentar forma esférica ou cilíndrica, formando estruturas com diferentes formas, dimensões e complexidade, sendo as comumente observadas (figura 5): lamelar **5a**, hexagonal **5b** e cubica **5c**.¹⁸

Figura 5. Representação dos três tipos de mesofases comumente formadas para os CLLs. **4a** mesofase lamelar; **4b** Mesofase cubica; **4c** Mesofase hexagonal¹⁸



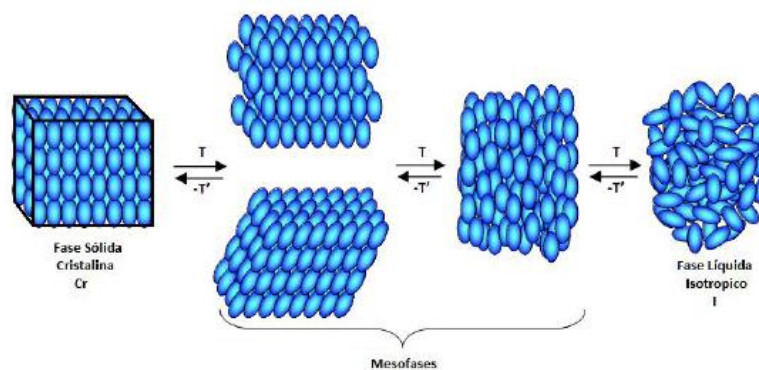
Esses sistemas moleculares que apresentam comportamento liquido cristalino na presença de um solvente são amplamente encontrados no nosso dia a dia. Alguns exemplos destes materiais são encontrados em muitos dos surfactantes em meio aquoso e nos biopolímeros como o DNA.²³

3.2.2 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS (CLTs)

Para os cristais líquidos termotrópicos, a formação de fase liquido-cristalina ocorre devido a ação de fenômenos térmicos.¹² Para entender melhor o processo de formação da mesofase para esta classe de CL, podemos analisar o comportamento dessas moléculas altamente anisotrópicos quando aquecidas a partir de sua fase sólida.

Quando a energia térmica é fornecida ao CL, o grau de agitação térmico das moléculas é elevado de tal modo que esta atinge seu ponto de fusão.¹² No ponto de fusão, a ordem posicional é totalmente ou parcialmente perdida, enquanto uma parte da ordem orientacional é mantida.⁷ Essa quebra na ordem estrutural e/ou orientacional são as responsáveis pelas transições de fase e dependendo da estrutura molecular do CL, pode acontecer com a passagem por uma ou mais fases intermediárias antes de atingir o ponto de clareamento, onde será observada a fase líquida isotrópica.³ A Figura 6 ilustra as etapas envolvidas na transição de fases para uma molécula calamítica, onde ocorre a formação de diferentes mesofases antes de se atingir a fase líquida isotrópica.²⁴

Figura 6. Esquema representativo do arranjo molecular durante as transições de fase para um CLT calamítico, em função da temperatura. Pode-se observar que antes do sistema atingir a fase líquida isotrópica ocorre a formação de múltiplas fases liquido cristalinas, sendo estas a mesofase esméctica e nemática.²⁴



Neste sentido, a temperatura na qual um cristal atinge a sua mesofase líquido-cristalina é chamada de ponto de fusão, já a temperatura onde a mesofase atinge o estado líquido isotrópico é chamado de ponto de clareamento (figura 7).¹²

Figura 7. Denominação dos estados físicos percorridos por um material líquido cristalino durante o aquecimento.



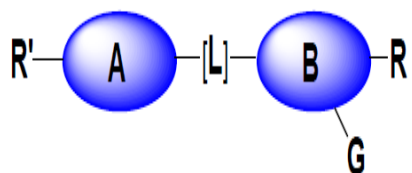
As mesofases termotrópicas podem ser formadas tanto pelo aquecimento do sólido, quanto pelo resfriamento do líquido isotrópico.²⁵ Quando é observada a presença de mesofase tanto no aquecimento, quanto no resfriamento, o CL é dito enantiotrópico, e monotrópico quando a organização de mesofases ocorre apenas no resfriamento.¹²

Na classe dos termotrópicos as moléculas mesogênicas são essencialmente anisométricas.¹⁸ Assim, estes podem ser classificados de acordo com o formato dos mesógenos, sendo os CLTs mais comumente encontrados, os discóticos e os calamíticos. Atualmente, existe um crescente interesse em mesógenos diferenciados, o que resulta na constante descoberta de diversas novas subdivisões, um exemplo é a classe dos CLTs curvados, que possuem mesógenos em forma de banana e bumerangue.³

4.2.2.1. CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS CALAMÍTICOS

Os mesógenos calamíticos são moléculas em formato de bastão onde em sua região central existe uma certa rigidez.¹² Como mostra a figura 8, essa rigidez é proveniente da presença de anéis cíclicos centrais, ligados através de um grupo conector. Estas possuem cadeias laterais em suas extremidade, podendo conter grupos laterais, que irão influenciar no empacotamento destas moléculas.³

Figura 6. Representação esquemática da estrutura básica de CLT calamíticos, demonstrando também sua anisometria molecular similar a um bastão.



A e B = anéis cíclicos centrais: parte rígida

L = grupo conector: conecta os anéis

R', R = Unidades terminais: parte flexível

G = grupos laterais: polaridade, empacotamento

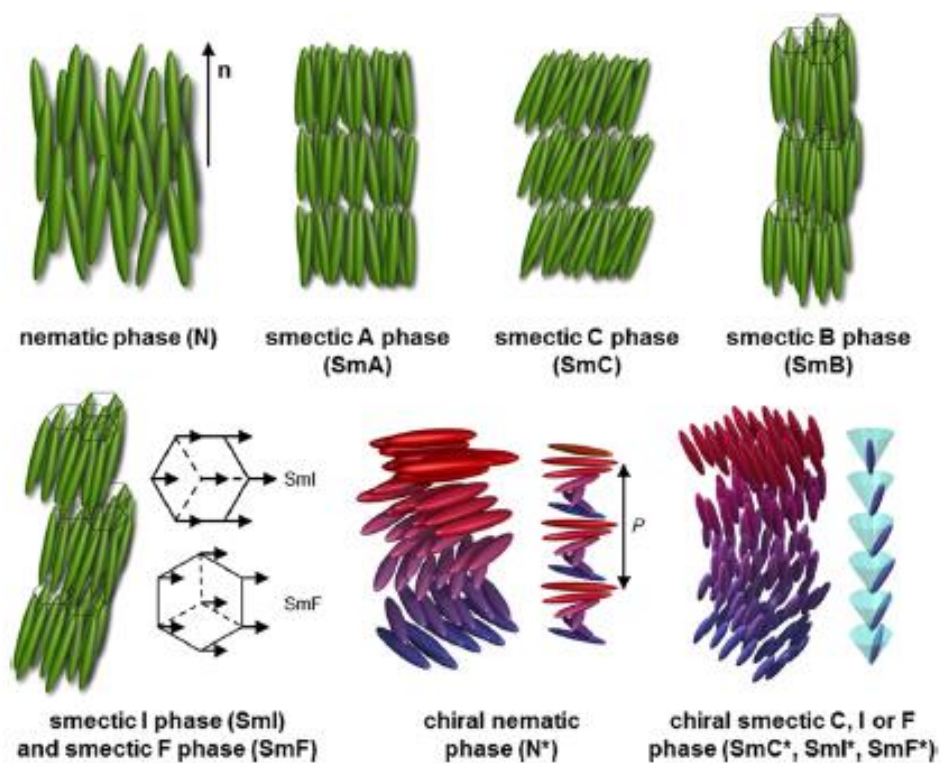
Este tipo de molécula possui a capacidade de formar cristais líquidos com alta fluidez, capazes de manter um padrão estendido de alinhamento, com os seus longos eixos moleculares organizados paralelamente.²⁶

Estes normalmente podem apresentar três tipos diferentes de mesofase: a nemática (**N**), esmética (**Sm**) e colestérica, como ilustra a figura 9¹²

A mesofase nemática se subdivide em nemática e nemática quiral,¹² e de modo geral possui ordem orientacional nos longos eixos de suas moléculas e ausência de ordem posicional.³ Esta é considerada como sendo a mais simples e mais desordenada dentre as mesofases calamíticas. A mesofase nemática quiral **N*** é

formada a partir da adição de quiralidade em uma estrutura nemática convencional, isso confere não apenas complexidade a esta fase, mas também faz com que um padrão helicoidal de agregamento seja formado.¹² A N^* é também conhecida como colestérica.¹²

Figura 7. Representação dos principais tipos de mesofases encontrada para os cristais líquidos calamíticos.¹²



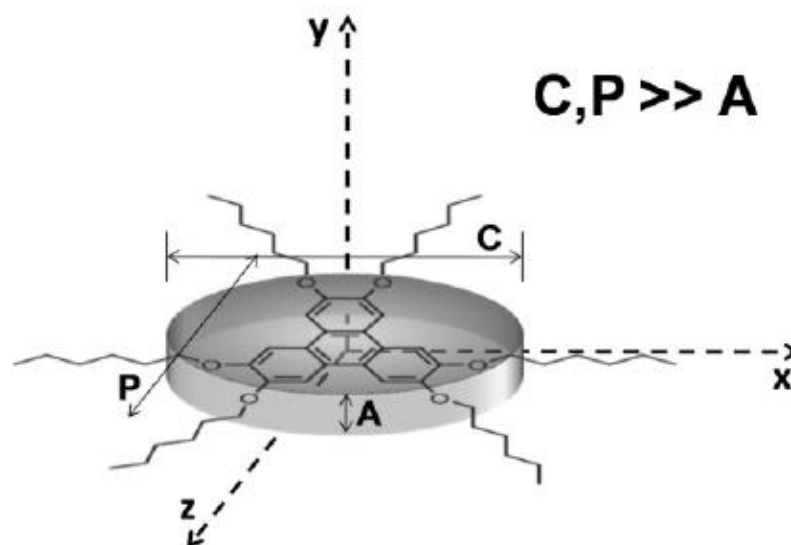
Já a mesofase esméctica, ao contrário da mesofase nemática, possui um certo grau de ordenamento posicional. Esta ordem posicional resulta na formação de

camadas com padrão de agregamento mais ordenado.¹² Esta é também conhecida como mesofase lamelar e possui como principal característica um empilhamento unidimensional das camadas.¹² Esta classe é subdividido de acordo com as variações do padrão de ordenamento posicional e orientacional da mesofase, podendo ser classificado em esmética A, esmética B, esmética C, esmética I e esmética F.¹²

4.2.2.2. CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS DISCÓTICOS

Os cristais líquidos discóticos, são considerados uma descoberta recente, sendo sua descoberta atribuída ao cientista indiano Chandrasekhar em 1977.²¹ Em geral, moléculas discóticas são achatadas ou em formato de disco, e diferente dos calamíticos possuem um dos seus eixos muito mais curto do que os outros dois eixos, conforme ilustra a figura 10.²⁷

Figura 8. A figura evidência a anisometria molecular característica das moléculas discóticas onde as dimensões C e P são muito maiores que A.³



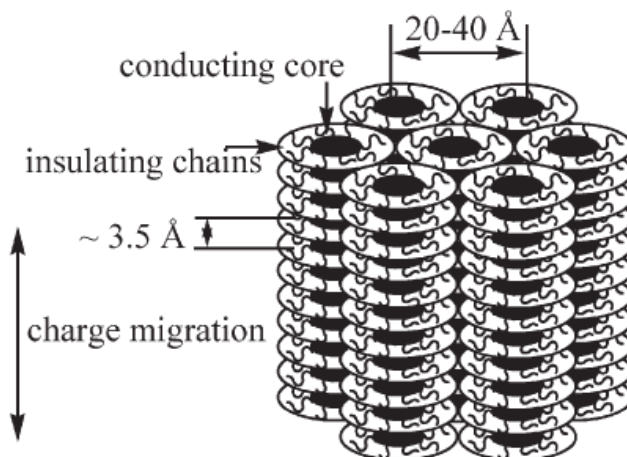
Estas são moléculas constituídas de um núcleo rígido central, em geral aromático e cadeias periféricas flexíveis, sendo que sua grande vantagem está na habilidade de se auto organizar potencialmente em mesofases colunares onde as moléculas se dispõem uma sobre a outra.²⁸

Como dito anteriormente, a maioria dos cristais líquidos discóticos formam mesofases colunares, isso se deve as fortes interações π - π existentes entre núcleos poli-aromáticos. Estas interações, são resultantes da curta distância existente entre os núcleos de moléculas adjacentes, geralmente na ordem de 3,5 Å, o que favorece significativamente a sobreposição dos orbitais π .^{22,28}

As interações entre moléculas de uma mesma coluna são de fato muito mais fortes do que as interações entre colunas vizinhas. Se compararmos com a distância entre núcleos rígidos centrais de duas colunas, veremos que distância intermolecular apresenta valores entre 20 à 40 Å, dependendo do comprimento da cadeia.²²

E é devido à estas fortes interações entre orbitais moleculares, também denominada π -stacking, que os cristais líquidos discóticos são capazes de formar mesofases com excelente capacidade de transporte de carga, que pode chegar a ser praticamente unidimensional, como é ilustrado na figura 11.²²

Figura 9. Representação esquemática da migração de carga em uma mesofase líquido cristalina colunar hexagonal. Na ilustração é possível observar a localização das cadeias isolantes, assim como as distâncias existentes entre os núcleos de moléculas adjacentes e colunas vizinhas.²⁹



Neste sentido, as cadeias periféricas flexíveis atuam como isolantes que dificultam a troca de portadores de carga entre colunas vizinhas. Além desta função, estas cadeias preenchem homogeneamente o espaço entre os núcleos rígidos das colunas, prevenindo que estes se cristalizem em estruturas tri-dimensionais, mantendo a fluidez característica dos CLs.²²

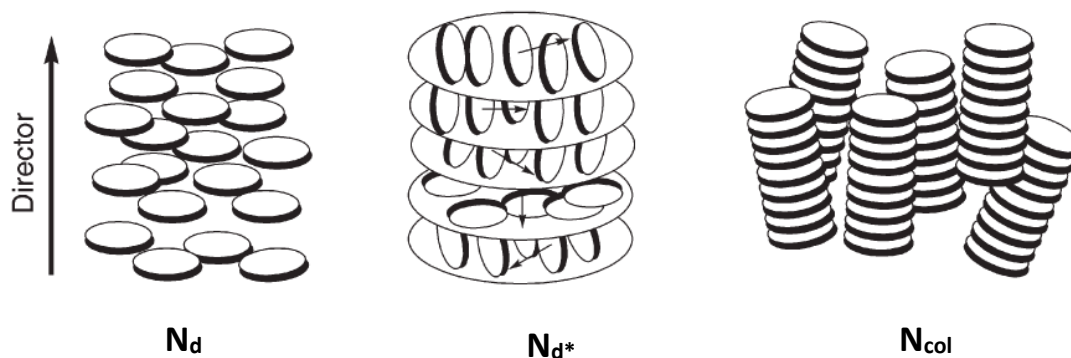
Apesar da existência de alguns casos de polimorfismo, ou seja, a formação de mais de uma mesofase, em compostos discóticos, a maioria apresenta apenas um tipo de mesofase. As mesofase mais comuns para esta classe de CL são a nemática e a colunar, sendo a que a lamelar e a cubica se enquadram como sendo pouco usuais para este tipo de composto.²¹

A mesofase nemática é a menos comum dentre os CLDs e é também a mesofase mais simples entre os CLs. Esta apresenta apenas ordem orientacional de longo alcance, sendo ausente de ordem posicional de longo alcance. A mesofase nemática pode existir em três diferentes tipos: nemática discótica (N_D), nemática quiral (N_D^*) e nemática colunar (N_{col}).²²

A fase N_D é considerada a fase mais fluida, porém a menos ordenada. De acordo com sua estrutura molecular, esta dispõe de ordem orientacional porém é desprovida de ordem posicional de longo alcance.¹² As moléculas se encontram em média alinhadas paralelamente umas com as outras, e neste caso, a direção do vetor

diretor se dá ao longo do eixo molecular mais curto,¹⁹ como pode ser observado na figura 12 abaixo.^{12,19,28}

Figura 10. Esquema representativo das mesofases **a)** nemática discótica (N_D), **b)** nemática quiral (N_D^*) e **c)** nemática colunar (N_{col}).²²

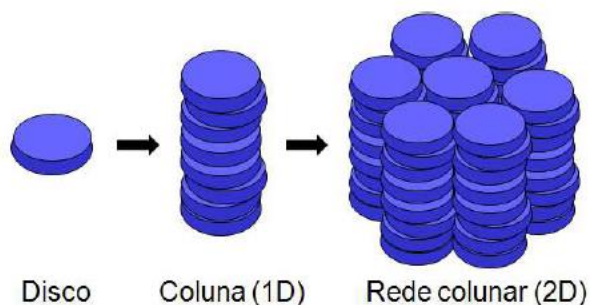


Já a fase N_D^* , também conhecida como fase nemática torcida, apresenta um arranjo helicoidal em sua estrutura devido a assimetria dos compostos quirais.¹⁹ Neste tipo de mesofase o vetor diretor é continuamente torcido na direção normal ao diretor local (figura 12).²² Esta assimetria pode ser formada por mesógenos discóticos quirais ou também pela adição de dopantes quirais à uma fase nemática discótica não quiral.²²

Por fim na mesofase N_{col} (figura 12), colunas unidimensionais são formadas através do empilhamento dos mesógenos, que ocorre devido a fortes interações intermoleculares existentes entre as moléculas. As colunas formadas, em geral são curtas e tendem a se alinhar paralelamente uma com as outras, sem apresentar correlação lateral de longo alcance devido a presença de cadeias laterais de diferentes comprimentos e volumes. Como resultado estas são incapazes de formar estruturas colunares bidimensionais, porém as estruturas formadas apresentam ordem posicional de curto alcance e orientacional de longo alcance.^{22,28}

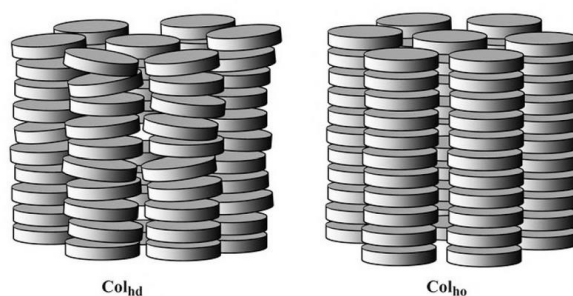
Já nas mesofases colunares, os mesógenos se comportam de forma similar ao que ocorre para as mesofases nemáticas colunares, porém as colunas unidimensionais formadas atuam como blocos construtores, resultando em estruturas colunares bidimensionais, conforme ilustra a figura 13.¹

Figura 11. Representação esquemática de uma mesofase colunar onde as colunas geradas atuam como blocos construtores do mesomorfismo formando estruturas colunares bidimensionais.¹



Primeiramente, as colunas unidimensionais formadas apresentam um padrão de ordenamento interno e de acordo com a ordenamento existente, as mesofases podem ser classificadas em ordenadas ou desordenadas, como é ilustrado pela Figura 14.²⁸ As mesofases ordenadas possuem uma ordem de longo alcance. Já as mesofases desordenadas, apresentam ausência de periodicidade no empacotamento molecular.³

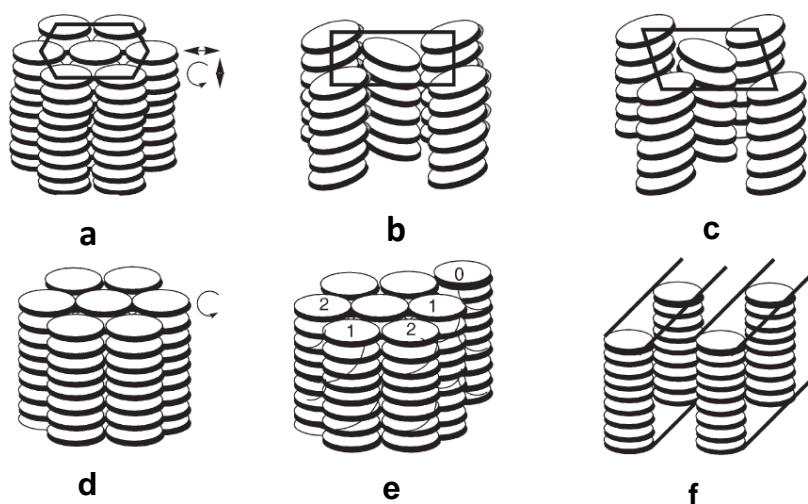
Figura 12. Representação das variações de uma mesofase colunar discótica hexagonal com estrutura ordenada (direita) e desordenada (esquerda).²¹



As cadeias alifáticas flexíveis possuem um papel importante na formação desta rede colunar 2D, cujo padrão de formação irá depender da natureza dos grupos mesogênicos e dos tipos de interações envolvidas. Deste modo, de acordo com a rede 2D formada, a mesofase pode ser classificada em: hexagonal (**Col_h**), retangular (**Col_r**), oblíqua (**Col_{ob}**), dentre outras.^{22,28}

Na Figura 15, as mesofases **Col_h 15a**, **Col_r 15b** e oblíquas **Col_{ob} 15c** podem ser observadas. Além destas, são ilustradas também três mesofases colunares diferentes das estudadas anteriormente, sendo elas: **15d** colunar plástica; **15e** helicoidal; **15f** colunar lamelar.²²

Figura 13. Esquema representativo das fases **a**) colunar hexagonal (**Col_{hex}**) **b**) colunar retangular (**Col_r**) **c**) colunar oblíqua (**Col_{ob}**) **d**) colunar plástica **e**) helicoidal **f**) colunar lamelar.²⁹



Na mesofase **Col_{hex}**, as colunas unidimensionais formam uma mesofase com padrão organizacional hexagonal, que pode exibir ordem molecular interna ordenada ou desordenada, e independente da ordem molecular, este tipo de mesofase sempre apresentará fluidez.²²

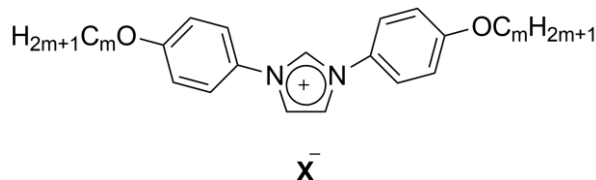
Semelhante a mesofase colunar hexagonal, as mesofases **Col_r** e **Col_{ob}**, se diferenciam uma das outras pela inclinação em relação ao eixo colunar, que por apresentar uma leve inclinação formam um padrão 2D retangular e oblíquo, respectivamente.⁵

3.3 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS IÔNICOS

Os cristais líquidos iônicos foram descritos pela primeira vez por Heintz, em 1855, quando o termo cristal líquido ainda não era reconhecido como tal. Heintz observou a ocorrência de dois pontos de fusão para o Mg (tetradecanoato) durante seu aquecimento.¹⁷ Em 1996, graças a descoberta do cristal líquido baseado no sal N-metil-N-alkilimidazólio por Bruce e Seddon, as pesquisas nesta área deslancharam, sendo essa classe de CLIs a mais estudada nos dias de hoje.¹⁷

Na maioria das vezes, os CLIs são formados por um núcleo orgânico catiônico, que geralmente é formado por átomos de nitrogênios quaternários, que são ligados a longas cadeias hidrofóbicas e pareados a um ânion inorgânico, como ilustra o exemplo apresentado pela figura 16.^{12,30}

Figura 14. Exemplo de CLI formado utilizando como cátion orgânico o anel imidazólio.¹²



Sabe-se que é possível alterar comportamento de um cristal líquido convencional através da adição de grupos iônicos, o que pode resultar em propriedades que são consideradas uma combinação efetiva das propriedades dos cristais líquidos termotrópicos com as propriedades comuns aos líquidos iônicos.

Muitos autores defendem que essa seria uma “combinação do melhor dos dois mundo”, onde os cristais líquidos aliarão suas propriedades anisotrópicas, como por exemplo, propriedades mecânicas, índice de refração, permissividade elétrica e suscetibilidade magnética, que são direcionalmente dependentes, com as

propriedades de condutividade iônica, capacidade de ajuste da polaridade e solubilidade através da escolha adequada do ânion e do cátion, baixa inflamabilidade, baixa pressão de vapor devido ao caráter salino e uma ampla janela eletroquímica, que são características dos líquidos iônicos.¹⁷

Em um CL, as interações iônicas que passam a existir nestas moléculas podem resultar na estabilização das mesofases. Essa estabilidade pode ser resultado da repulsão entre cátions, das interações hidrofóbicas de Van-der Waals entre as cadeias alifáticas, ou até mesmo das ligações de hidrogênio entre ânions e cátions.²⁵ Na literatura, são apresentadas diversos estudos que mostram que o arranjo molecular apresentado por mesofases iônicas termotrópicas, por exemplo, apresentam uma estabilidade significativa frente ao arranjo molecular dos CLs convencionais.^{12,25,31}

A presença de cargas nas unidades mesogênicas, tem um efeito direto nos tipos de mesofase que podem ser formadas. Por exemplo, enquanto as mesofases nemática, esmética, colunar e cubica são comuns para mesógenos termotrópicos, para os correspondentes CLs é favorecido o aparecimento de uma esmética A, onde os mesógenos carregados são facilmente acomodados em camadas.¹⁷ Além da SmA, é comum também o aparecimento de mesofases cubicas e colunares.^{12,17} Eventualmente, estes CLs são capazes também, de formar mesofases consideradas incomuns, como a mesofase nemática colunar.¹²

Como era de se esperar, os cristais líquidos iônicos apresentam uma sensibilidade morfológica, sendo assim é muito importante que se conheçam os possíveis efeitos que pequenas alterações em sua estrutura podem causar. Um exemplo dessa sensibilidade, é observado na alteração da natureza do contra íon, que é uma operação que deve ser realizada com cautela, visto que esta pode acarretar em alterações de propriedades como: a viscosidade, hidrofobicidade e até mesmo na estabilidade térmica destes compostos.¹²

Apesar da maioria dos CLs pertencerem ao grupo dos calamíticos, alguns poucos cristais líquidos iônicos discóticos são conhecidos e encontrados na literatura.³² No entanto, estes são compostos promissores visto o potencial quando se alinham o transporte de carga dos CLDs com as inúmeras propriedades que podem surgir provenientes da adição de mesógenos iônicas.

3.4. TRIS-[1,2,4]-TRIAZOLO-[1,3,5]-TRIAZINA (TTT)

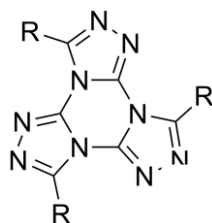
Compostos constituídos por um núcleo baseado em sistemas de anéis condensados, são conhecidos por formar cristais líquidos onde os mesógenos se auto organizam de modo a formar mesofases colunares. Estas são mesofases que podem apresentar uma elevada anisotropia e um potencial transporte de carga unidimensional, devido as interações intermoleculares entre os orbitais π das moléculas.^{33,34}

Em um hidrocarboneto policíclico, as propriedades de luminescentes e transporte de elétrons podem ser aprimoradas, através da substituição de um átomo de carbono sp^2 por átomos de nitrogênio, principalmente em moléculas discóticas.^{6,34} Nestes azo-análogos, as características estruturais das respectivas moléculas carbocíclicas serão mantidas, já suas propriedades eletrônicas podem ser alteradas, podendo resultar em excelentes semicondutores, que podem ser do tipo-n ou tipo-p.³⁵

Ainda pouco explorado, o heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (TTT), cuja estrutura é ilustrada na figura 17, se mostra uma alternativa promissora como unidade mesogênica na síntese de novas moléculas discóticas. O TTT é formado por três unidades do 1,2,4-triazol que estão unidos ao heterociclo pela 1,3,5-triazina, formando uma grande estrutura planar conjugada, com uma elevada quantidade de nitrogênios.^{35 36}

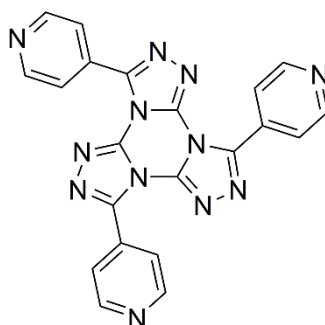
O TTT é caracterizado pela sua deslocalização de elétrons nos anéis triazolo e triazina. Todos átomos de nitrogênio na estrutura formam 3 ligações σ através de uma hibridização sp^2 , formando 18 elétrons em orbitais p, incluindo 6 π -n elétrons deslocalizados na estrutura formando um grande sistema conjugado.³³

Figura 17. Estrutura geral da tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (TTT)



Como ilustra a figura 18, a adição de cadeias laterais constituídas pelo heterociclo piridina, um núcleo π conjugado, adiciona ao TTT ainda mais conjugação. Essa conjugação é proveniente átomos de nitrogênio na molécula da piridina que possuem hibridização sp^2 , doando um elétron ao sistema π . Este elétron juntamente com os outros cinco, um de cada átomo de carbono, conferem a piridina um sexteto de elétrons similar ao do benzeno.³⁷

Figura 18. Estrutura da Tris-(4-piridil)tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina



3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS MESOFASES

3.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura

A calorimetria diferencial de varredura do inglês differential scanning calorimetry (DSC), mede a capacidade calorífica de um material em função da temperatura, utilizando como referencial uma amostra padrão.¹⁷ Esta técnica é utilizada para identificar a presença de transições de fase nos cristais líquidos termotrópicos, através da detecção das mudanças de entalpia que estão associadas a cada transição de fase.³⁸

Neste sentido, o uso do DSC, é capaz de fornecer dados importantes em relação a parâmetros envolvidos nas transições de fases como: temperatura, calor de transição e capacidade calorífica.³⁸

As transições de fases correspondem a quebra de alguma simetria existente na molécula. Dessa forma, as transições de fase mais comuns são aquelas que conforme se atinge uma determinada temperatura de transição, ocorre a passagem de uma fase ordenada para uma fase desordenada.³⁸ Considerando que o aumento da temperatura resulta em uma destruição progressiva da ordem molecular, a estabilidade do ordenamento de diferentes fases, pode ser prevista aumentando a escala de temperatura.³⁸ Quanto maior for a simetria, ou seja, quanto mais ordenada a mesofase, mais próxima da temperatura da fase cristalina sua transição ocorrerá.

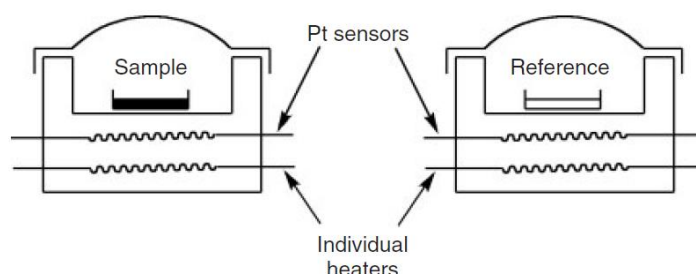
Assim, quando um CL é aquecido a partir do seu estado sólido até uma temperatura acima do seu ponto de clareamento, podem ocorrer uma variedade de transições. Essas transições são acompanhadas por variações de entalpia e entropia, onde os valores de entalpia são utilizados para avaliar a energia necessária para que ocorra a mudança de fase e os de entropia para avaliar a variação no grau de desordem presente no sistema.³⁸

As transições de fase são ditas como sendo de primeira ou segunda ordem dependendo se esta for contínua ou descontínua no ponto de transição. As transições de fase de primeira ordem, envolvem o calor latente de transição, na qual o sistema absorve ou libera uma quantidade fixa de energia.¹⁷ Já a segunda, engloba as transições de segunda ordem, também conhecida como transição de fase contínua.¹⁷ Neste tipo de transição, ocorrem transições de diferentes simetrias onde

as propriedades do material variam continuamente, este tipo de transição não é acompanhado de liberação de calor.^{17,38}

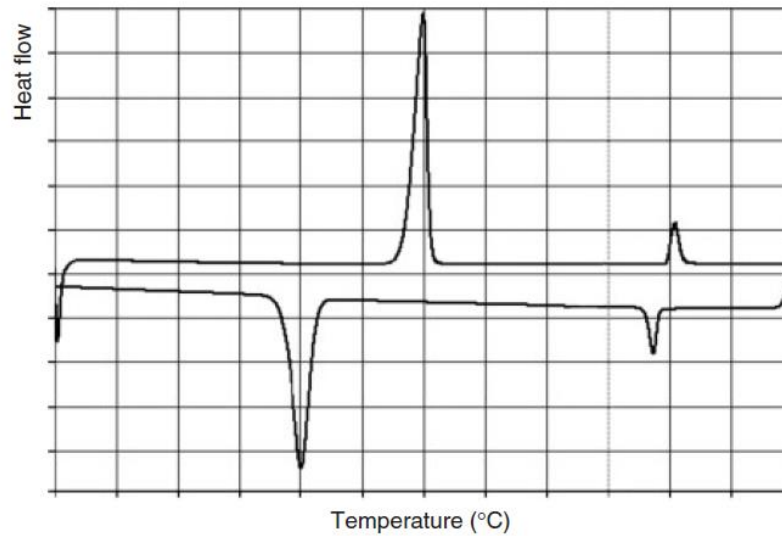
O equipamento (figura 19) é equipado com dois diferentes porta-amostra (um para o analito e outro para o referencial), que possuem sistema de aquecimento independentes, estes sistemas são rigorosamente programados, de modo que o aumento de temperatura ocorra de forma simultânea e na mesma proporção, permanecendo idênticas durando o ciclo de aquecimento e resfriamento.^{17,20}

Figura 19. Visão transversal da porta amostras.¹⁷



Durante o processo de aquecimento ou resfriamento dinâmico da amostra é realizada uma comparação do CL analisado com um referencial inerte,²⁰ e qualquer evento químico ou físico, cuja a amostra absorva ou libere energia, será compensada por este referencial, que irá variar a energia em ordem de manter o equilíbrio.^{3,17} Essa energia é medida e registrada pelo instrumento, resultando em sinais que correspondem as transições endo e exotérmicas. O resultado é uma curva de DSC, como a apresentada na figura 20, onde o eixo X é referente a temperatura em questão e o eixo Y o fluxo de calor do sistema.¹⁷

Figura 20. Exemplo de uma curva de aquecimento e resfriamento de DSC.¹⁷



No entanto, para a determinação dos tipos de mesofase exibidos por um material, a análise de DSC é complementada pela microscopia óptica equipada com luz plano-polarizada (MOLP), pois o grau de variação de entalpia envolvida nas transições de fase, fornecem apenas uma indicação do tipo de transição.

3.5.3 Microscópio Óptico Equipado com Luz Plano-Polarizada

A microscopia Óptica equipada com luz plano polarizada (MOLP) permite a identificação dos cristais líquidos e suas mesofase a partir de textura óptica gerada. Semelhantemente aos cristais ordenados, os cristais líquidos se organizam em estruturas definidas, porém imperfeitas, que resultam na presença de alguns defeitos na sua formação.¹⁷ Quando o material é analisado utilizando o MOLP, esses defeitos resultam em texturas ópticas, que são específicas para cada tipo de mesofase líquido cristalina.¹⁷

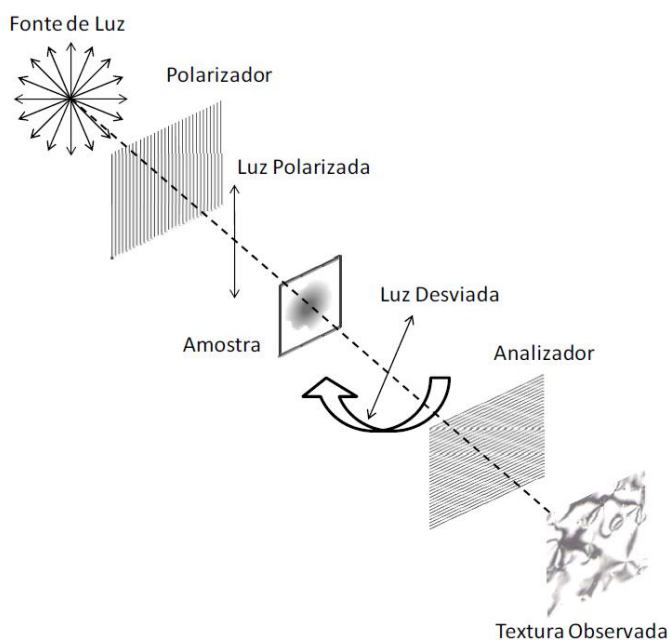
Essa é uma valiosa ferramenta para identificação do tipo de mesofase e baseia-se no fato de que materiais anisotrópicos, como os sólidos e os cristais líquidos, possuem a propriedade de birrefringência, desviando o plano da luz

polarizada ao atravessar o material.³ Na birrefringência, a luz incidente no material é desviada em diferentes eixos ópticos, onde a velocidade da luz apresenta diferentes valores.³⁹ Quando essa luz é recombinada, como no MOLP, ocorre interferência e um interferograma visual é formado atrás do plano focal do objeto.³⁹

Nas análises realizadas no MOLP o CL é posicionado entre duas lamina de vidro, que são posicionadas em uma plataforma de aquecimento localizada entre os polarizadores cruzados. Nesta plataforma de aquecimento, em alguns equipamentos a temperatura pode ser controlada, podendo variar de -20 até 300°C.²⁰

A luz emitida pela fonte passa por um polarizador e segue em direção ao material a ser analisado, com mostra a figura 21. Após o contato com o material a luz passa por um segundo polarizador, também chamado de analisador, que está configurado em um ângulo de 90° em relação ao primeiro polarizador.²⁰ Como os polarizadores do microscópio estão cruzados a 90°, sem a presença da amostra no microscópio ou na presença de um líquido isotrópico, a luz é extinguida e é observada apenas a escuridão.^{3,20} Porém quando um meio anisotrópico, birrefringente é exposto a luz, esta não será extinguida e uma textura óptica será observada, dando informação em relação ao arranjo molecular das moléculas no meio.²⁰

Figura 21. Esquema simplificado do funcionamento do MOLP³.



3.5.4. Difractometria de Raios X

A difração de raios X, do inglês X-ray Diffraction (XRD), vem de modo a complementar os resultados obtidos com as técnicas de MOLP e DSC, sendo que esta prove informações de extrema importância relacionadas a organização molecular na mesofase. Através desta técnica é possível não só a identificação da estrutura do cristal líquido, mas também ilustrar a presença do ordenamento de longo alcance existente nestas moléculas.^{3,40}

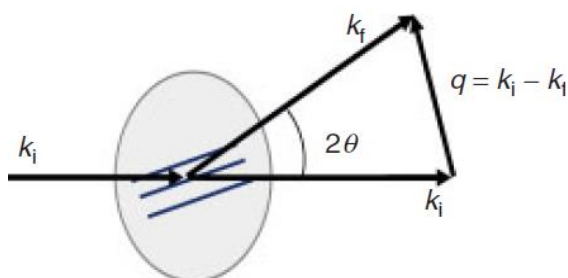
Em uma análise por raios X quando uma amostra cristalina é irradiada por um feixe de ondas eletromagnéticas, os raios incidentes sofrem difração. A difração é dependente da distribuição da densidade eletrônica no material, visto que os raios X sofrem dispersão por elétrons. O ângulo formado entre o feixe de ondas incidente e o feixe difratado é dependente do comprimento de onda do raio-X e também da distância entre os planos atômicos do cristal. A distância entre estes planos pode ser calculada pela da lei de Bragg.^{4,15}

De acordo com o ângulo de incidência do feixe (θ), os experimentos de difração de raios X são classificados em dois tipos. O primeiro tipo envolve experimentos de dispersão realizados com ângulos θ menores do que 5° , também denominado SAXS (small-angle x-ray scattering).⁴ O segundo tipo, denominado WAXS (wide-angle X-ray scattering) ocorre quando θ é maior do que 5° .⁴

Na figura 22,¹⁷ é possível observar o vetor de dispersão q , que é definido como a diferença entre os vetores de onda incidente e difratados, sendo que sua magnitude é definida na equação 1 onde λ é o comprimento de onda do raio X.

$$q = |q| = |K_i - K_f| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{Equação 1})$$

Figura 22. Difração de raios X de um conjunto de planos de cristal paralelos separados por uma distância d .



A base para XRD é a lei de Bragg, que afirma que a interferência construtiva entre os raios X, refletidos por planos adjacentes e separados por uma distância d irá ocorrer quando a diferença de caminho ($2d \cdot \sin\theta$) entre eles é um múltiplo inteiro do comprimento de onda.¹⁷ Esta é expressada matematicamente como apresentada na equação 2, onde: n é um número inteiro que determina a ordem de difração; λ é o comprimento de onda do feixe de raio-x; d é a distância entre os planos atômicos periódicos; e θ é o ângulo formado entre o feixe incidente e o plano de espalhamento.³

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Equação 2})$$

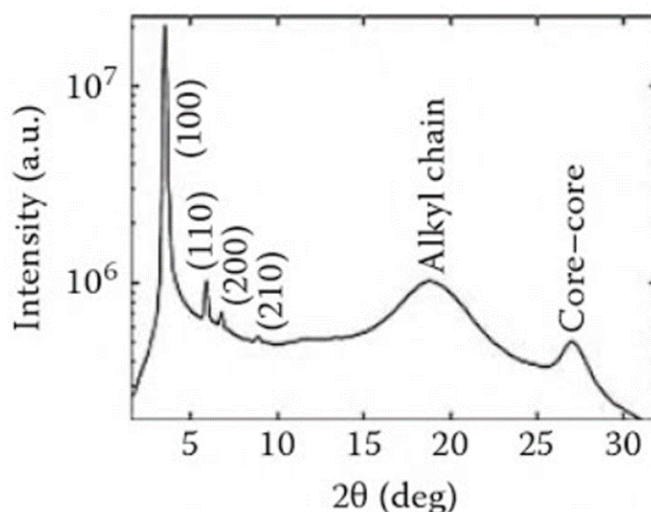
A determinação do ângulo 2θ , que representa a mudança na direção da propagação de raios X durante o espalhamento, é um dos principais objetivos do XRD. A posição e o perfil de intensidade de um pico de Bragg no difratograma, contém informações relativas não apenas ao espaçamento interplanar do cristal, mas também em relação ao tamanho do cristal, o volume de correlação e a orientação espacial específica da distribuição dos planos cristalinos.^{3,17}

Em um difratograma para um material líquido cristalino, que apresentam organização molecular com a formação de planos atômicos periódicos, não se mede a distância entre os planos atômicos e sim a distância dos planos moleculares das

mesofases líquido-cristalinas e no caso de mesofase colunares, esperadas neste trabalho, as distâncias entre colunas.¹⁵

Dessa forma, na interpretação de um difratograma a primeira etapa é a identificação dos picos seguido pela identificação da relação geométrica entre eles, sendo que esta relação varia conforme a mesofase. Um exemplo deste comportamento pode ser observado em um difratograma onde o cristal líquido apresenta uma mesofase colunar hexagonal. Neste caso, como mostra a figura 23, tipicamente, é possível visualizar um pico de alta intensidade na região de baixo ângulo, o qual se refere ao pico de Bragg (100), seguido de outros picos menos intensos.³

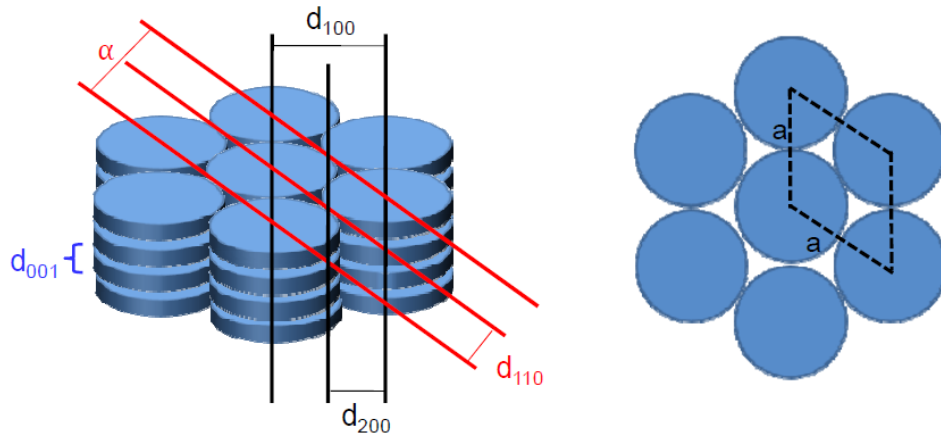
Figura 23. Exemplo de difratograma de raios X observado para um cristal líquido que apresenta mesofase colunar hexagonal



Estes picos menos intensos, possuem uma relação com este pico, sendo que a razão entre o pico (100) e os picos (110), (200), (210), (300) e (220) é de $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$, e $\sqrt{12}$ respectivamente.³ Estes valores são encontrados provenientes das relações geométricas existentes em um hexágono regular.³

Além disso, o espaçamento periódico entre os mesógenos em uma mesma coluna resulta em outro pico de Bragg, sendo este denominado de (001), e corresponde a distância d_{001} apresentada na figura 24.³

Figura 24. Esquema relacionando alguns picos de Bragg com as distâncias para uma mesofase hexagonal colunar. A direita é ilustrada a representação do parâmetro de cela (α).³



O parâmetro de cela (α) pode ser calculado através da equação 3, onde n é o número de picos de Bragg utilizados na equação, pois em alguns casos determinados sinais não aparecem no difratograma.

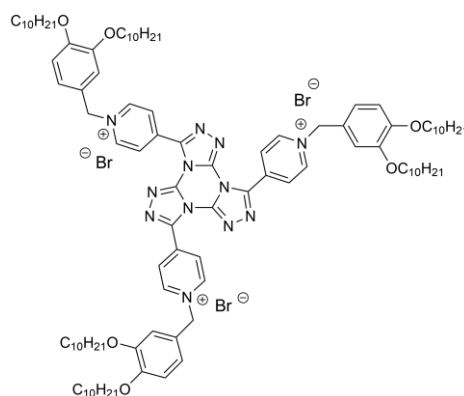
$$\alpha = \frac{2}{n\sqrt{3}} (d_{100} + \sqrt{3}d_{110} + 2d_{200}) \quad (\text{Equação 3})$$

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho consiste na síntese, purificação, caracterização e estudo térmico de um cristal líquido iônico discótico, denominado TTT-6,3+ (figura 25), sintetizado a partir do bloco construtor 4-piridil TTT.

Figura 25. TTT-6,3+ : Cristal líquido iônico discótico estudado neste trabalho.



4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e purificar o heterociclo 4-piridil tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (TTT);
- Sintetizar e purificar o intermediário 4-(bromometil)-1,2-bi(deciloxi)benzeno;
- Sintetizar e purificar a molécula final TTT – 6,3+;
- Caracterizar os compostos por infravermelho (FT-IR), espectrometria de massas, ponto de fusão e RMN de ¹H e ¹³C.

- Avaliar as propriedades térmicas e estruturais através de análises de DSC, MOLP SAXS e XRD a temperaturas variadas;

5. SEÇÃO EXPERIMENTAL

5.1. REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os solventes e reagentes utilizados nas reações foram das marcas Vetec, Sigma-aldrich, Merck e Acros. Estes reagentes foram utilizados sem previa purificação.

Para o acompanhamento das reações foi utilizada cromatografia de camada delgada (TLC) em placas de alumínio Machey-Nagel ALUGRAM Xtra SIL G/UV₂₅₄ com 0,20 mm de sílica Gel 60 com indicador de fluorescência UV₂₅₄. As caracterizações estruturais e espectroscópicas dos compostos foram feitas através de espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier Varian 640-IR utilizando a pastilha de KBR e refletância total atenuada o ATR com cristal de diamante, ambas as técnicas realizadas utilizando dezesseis scans de varredura. E o espectrômetro Bruker DPX 200 utilizando como solvente para as análises clorofórmio e/ou dimetilsulfóxido, ambos deuterados, para ressonância magnética nuclear.

As temperaturas das transições térmicas e os valores de entalpias foram determinados utilizando um equipamento de DSC da marca TA equipado com um módulo Q2000 ou um Perkin Elmer DSC-7. Foram utilizadas taxas de aquecimento/resfriamento de 10 °C min⁻¹ e um fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹.

Os pontos de fusão e transições de mesofases foram analisadas em um microscópio de luz polarizada, acoplado a uma placa de aquecimento controlado modelo Mettler Toledo FP-82 Hot Stage.

As medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando o difratômetro X'PERT-PRO (Panalytical) usando radiação Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), com uma potência aplicada de 1.2 kVA. As varreduras foram feitas de modo contínuo a partir de 2° até 30° (ângulo 2 θ) e os feixes difratados foram coletados com o detector

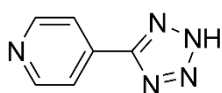
“X’Celerator”. A preparação das amostras foi realizada pelo aquecimento de uma pequena quantidade do composto estudado sobre uma lâmina de vidro, localizada sobre uma unidade de aquecimento controlado (TCU2000 – Anton Paar). As medidas foram realizadas no aquecimento e/ou no resfriamento, dependendo da necessidade.

A investigação por SAXS com variação de temperatura foi realizada na linha SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A amostra foi posicionada em anel metálico entre duas fitas Kapton® e os difratogramas adquiridos no resfriamento da amostra desde o líquido isotrópico até a temperatura de 30°C, com resfriamento por N₂ líquido a uma taxa de 5°C/min.

5.2. SÍNTESE DA 4-PIRIDIL TRIS-[1, 2, 4] – TRIAZOLO-TRIAZINA (4py-TTT)

A seguir serão descritas todas as etapas para a obtenção do composto (4py-TTT).

5.2.1- 5-(4-piridil)-tetrazol (1)



(1)

Foram adicionados a um balão de fundo redondo, a 4-cianopiridina (48,0 mmol; 5,0 g), NaN₃ (144,1 mmol; 9,4 g), NH₄Cl (114,1 mmol; 7,1 g) e aproximadamente 60 mL de DMF. O sistema foi mantido sob agitação e refluxo por 25 horas, a uma temperatura de aproximadamente 120 °C. Ao final da reação, a solução foi vertida em 100 mL de água gelada, e através da adição de HCl concentrado, o pH foi ajustado para aproximadamente 4, resultando na formação de um precipitado. A solução foi filtrada em funil de Büchner, e o precipitado recristalizado em água, rendendo 5,1 g de um sólido branco.

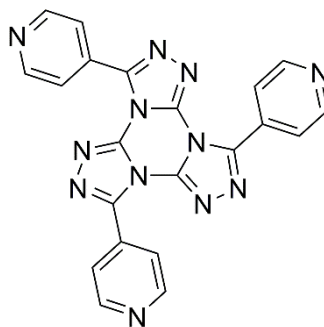
Rendimento: 73 %

FT- IR (cm⁻¹)-ATR: 3099, 3058, 3037, 2445, 2102, 2017,1629, 1527,1386,1351, 1093, 1039, 991, 840, 750.

RMN - ¹H (DMSO-d₆) δ (ppm): 8,83 (d, J = 6,23 Hz, 2H, NCH); 8,03 (d, J = 6,23Hz, 2H, CH); 4,00 (s,1H, tertH)

P.F: 261,3 °C

5.2.2 - 4-piridil tris-[1, 2, 4]-triazolo-[1, 3, 5]- triazina (4py-TTT)



(2)

Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl₂), foram adicionados a 5-(4-piridil)-tetrazol (13,6 mmol; 2,1 g), 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (4,5 mmol; 0,9 g), K₂CO₃ (54,4 mmol; 7,8 g) e aproximadamente 50 mL de butanona previamente seca em sulfato de sódio anidro. O sistema foi mantido sob agitação e refluxo por 24 horas, a uma temperatura de 85°C. Ao final deste período, o solvente foi evaporado com o auxílio do rotaevaporador, resultando em um uma mistura de sólidos de cor vermelho e K₂CO₃. A extração do produto foi realizada através de maceração a quente em acetonitrila, que foi repetida duas vezes. O filtrado resultante do processo de maceração, foi conduzido ao rotaevaporador onde o solvente foi evaporado, rendendo um sólido marrom escuro. O produto foi purificado através de maceração a quente com acetona, rendendo 0,8 g de um sólido marrom claro.

Rendimento: 37%

FT- IR (cm⁻¹)-ATR: 3233, 3041, 1685, 1614, 1446, 1425, 1376, 1220, 997, 842, 730, 698.

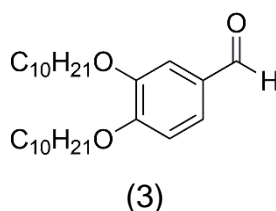
RMN - ¹H (DMSO-d₆): δ (ppm) 8,55 (d, J = 6,07 Hz, 2H, NCH); 7,89 (d, J = 6,07 Hz, 2H, CH)

P.F: Acima de 260 °C

5.3. SÍNTESE DO 4-(BROMOMETIL)-1,2-DI(DECIOXI)BENZENO

A seguir serão descritas todas as etapas para a obtenção do composto 4-(bromometil)-1,2-di(deciloxi)benzeno

5.3.1 - 3,4-di(deciloxi)benzaldeído



Em um balão de fundo redondo, acoplado a um condensador, foram adicionados o 3,4-dihidroxibenzaldeído (14,4 mmol; 2,0 g), carbonato de potássio (72,3 mmol; 10,0 g), bromodecano (31,8 mmol; 6,6 mL), aproximadamente 60 mL de butanona. O sistema foi refluxado e mantido sob agitação por 19 horas, a uma temperatura de 85 °C. Ao final da reação, a suspensão foi filtrada a quente, e o carbonato lavado com butanona. O solvente foi então evaporado em rotaevaporador, resultando em um óleo de cor amarelada que precipitou lentamente, rendendo um sólido branco amarelado. Por fim, o sólido foi recristalizado em metanol, rendendo 4,0 g do produto, um sólido de cor branca.

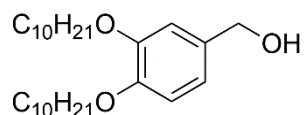
Rendimento: 66%

FT- IR (cm⁻¹) - ATR: 2954, 2917, 2871, 2848, 2755, 1685, 1673, 1594, 1585, 1508, 1465, 1438, 1392, 1270, 1236, 1164, 1132, 1066, 1020, 998, 863, 806, 723, 657.

RMN - ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 9,82 (s, 1H, HCO); 7,43 (m, 2H, Ar); 6,95 (d, J = 8,1 Hz, 01H, Ar); 4,06 (m, 4H, CH₂O); 1,84 (m, 4H, CH₂); 1,47 (m, 4H, CH₂); 1,27 (m, 20H, CH₂); 0,88 (t, J = 6,9 Hz, 6H, CH₃).

P.F: 66 °C

5.3.2 – [3,4-di(deciloxi)fenil]metanol



Em um balão de fundo redondo equipado com um condensador, foram adicionados o composto (3) (4,8 mmol; 2,0 g), NaBH₄ (4,8 mmol; 0,2g) e 50 mL de metanol. O sistema foi mantido sobre agitação e refluxo por 40 minutos a uma temperatura de 50 °C. Após o término da reação, esta foi vertida em água gelada e o pH ajustado até aproximadamente 4, resultando na formação de um precipitado branco, o qual foi filtrado em funil de Büchner e lavado com bastante água. O sólido branco foi recristalizado em metanol, rendendo 1,6 g do produto final.

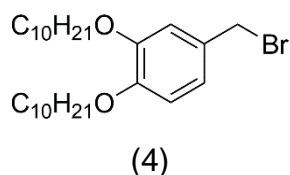
Rendimento: 80%

FT- IR (cm⁻¹) - ATR: 3344, 2952, 2917, 2848, 1517, 1467, 1427, 1390, 1261, 1234, 1137, 1024, 989, 802.

RMN - ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 6,88 (m, 3H, Ar); 4,60 (d, J = 5,7 Hz, 2H, CH₂-OH); 3,99 (m, 4H, CH₂O); 1,81 (m, 4H, CH₂); 1,58 (m, 4H, CH₂); 1,26 (m, 20H, CH₂); 0,88 (t, J = 0,88 Hz, 6H, CH₃).

P.F: 46 °C

5.3.3 - 4-(Bromometil)-1,2- di(deciloxi)benzeno



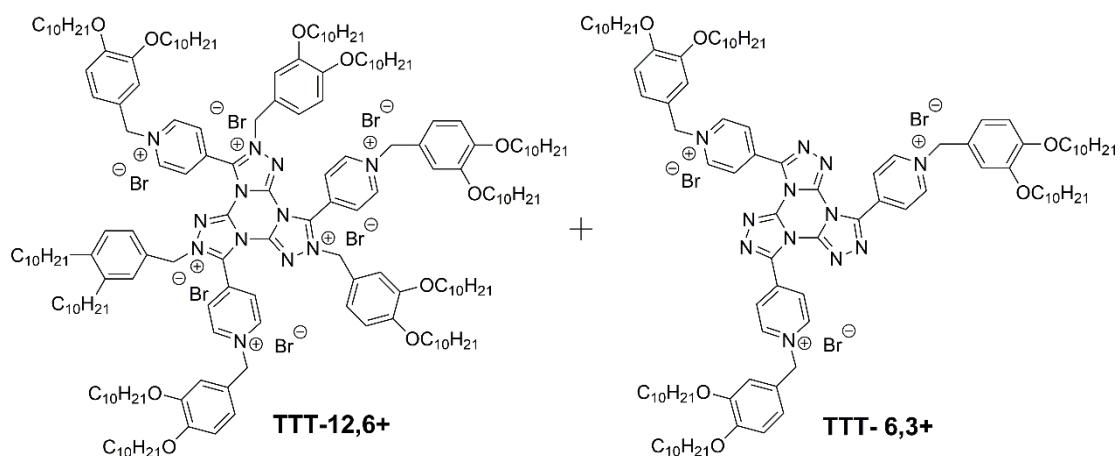
Foram adicionados a um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl_2), o composto (4) (3,6 mmol; 1,5 g), 50 mL de diclorometano e com o balão em banho de gelo, foi adicionado o PBr_3 (3,9 mmol; 0,4 mL). A reação foi mantida sob agitação por aproximadamente 30 minutos, após este período o banho de gelo foi removido e a reação prosseguiu sob agitação em temperatura ambiente por aproximadamente 1 hora. Em seguida, a solução foi vertida em água gelada, e as fases separadas em um funil de separação. A fase orgânica foi lavada com água duas vezes e posteriormente NaHCO_3 . A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 , concentrada em rotaevaporador, rendendo 1,6 g de um sólido branco.

Rendimento: 92%

RMN - ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 6,85 (m, 3H, Ar); 4,48 (s, 2H, CH_2); 3,98 (m, 4H, OCH_2); 1,81 (m, 4H, CH_2); 1,26 (m, 28H, CH_2); 0,88 (t, $J = 6,7$ Hz, 6H, CH_3).

5.4. SÍNTESE DOS COMPOSTOS FINAIS

5.4.1- Síntese do TTT-6,3+ e TTT-12,6+



Em um balão de fundo redondo equipado com condensador e tubo secante (CaCl₂), foram adicionados o **4py-TTT** (0,71 mmol; 0,3 g), o composto (4) (2,1 mmol; 1,0 g) e aproximadamente 30 ml de acetonitrila previamente seca com sulfato de sódio anidro. O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento a uma temperatura de 60 °C por 48 horas. Ao final deste período, o solvente foi evaporado com o auxílio de um rotaevaporador, resultando em sólido de cor amarela. O produto foi purificado em coluna de sílica gel, onde foi possível efetuar a separação dos compostos, utilizando como eluente um gradiente de clorofórmio e metanol. Este gradiente se deu início com 100% clorofórmio, eluindo o primeiro composto, o **TTT-12,6+**. Após isso, se iniciou a adição da mistura, que se deu início com 5% de metanol, após isso, a cada 50 mL a porcentagem de metanol seguiu aumentando gradativamente conforme era observada a eluição de diferentes compostos e misturas dos mesmos. O composto

TTT-6,3+ eluiu da coluna quando os 100% de metanol fora atingido. Dessa forma, através da coluna foi possível separar em quantidades significativas e com alto grau de pureza o **TTT-6,3+** e o **TTT-12,6+**.

TTT-6,3+

Rendimento:

FT- IR (cm⁻¹) - ATR: 2979, 2969, 2917, 2848, 1645, 1519, 1467, 1434, 1390, 1268, 1243, 1176, 1143, 798.

RMN - ¹H (200 MHz, CDCl₃ + DMSO-d₆) δ (ppm): 9,03 (d, J = 6,7 Hz, 2H, Piridina); 8,58 (d, J = 6,7 Hz, 2H, Piridina); 7,11 (m, 2H, Ar); 6,90 (d, J = 8,1 Hz, 1H, Ar); 5,69 (s, 2H, N-CH₂-Ar); 3,98 (t, J = 6,4 Hz, 4H, CH₂O), 1,77 (m, 4H, CH₂); 1,26(m, 28H, CH₂); 0,86 (m, 6H, CH₃).

RMN - ¹³C (200 MHz, CDCl₃ + DMSO-d₆) δ (ppm):

P.F: 160 °C

TTT-12,6+

Rendimento:

FT- IR (cm⁻¹) - ATR: 2954, 2917, 2848, 1643, 1517, 1465, 1434, 1265, 1240, 1141.

RMN - ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 9,63 (d, J = 6,7 Hz, 2H, Piridina); 8,58 (d, J = 6,7 Hz, 2H, Piridina); 7,02 (m, 2H, Ar); 6,95 (m, 2H, Ar); 6,82 (m, 2H, Ar); 6,24 (s, 2H, N-CH₂-Ar); 5,75 (s, 2H, N-CH₂-Ar); 3,96 (m, 8H, CH₂O), 1,78 (m, 8H, CH₂); 1,26(m, 56H, CH₂); 0,86 (m, 12H, CH₃).

RMN - ¹³C (CDCl₃) δ (ppm): 160.23, 150.59, 150.32, 150.00, 149.63, 145.77, 142.60, 124.73, 124.54, 122.99, 121.97, 114.71, 114.11, 113.67, 77.43, 69.69, 69.57, 69.34, 64.50, 57.99, 32.10, 29.79, 29.55, 29.43, 29.33, 26.18, 22.88, 14.31

P.F: 143 °C

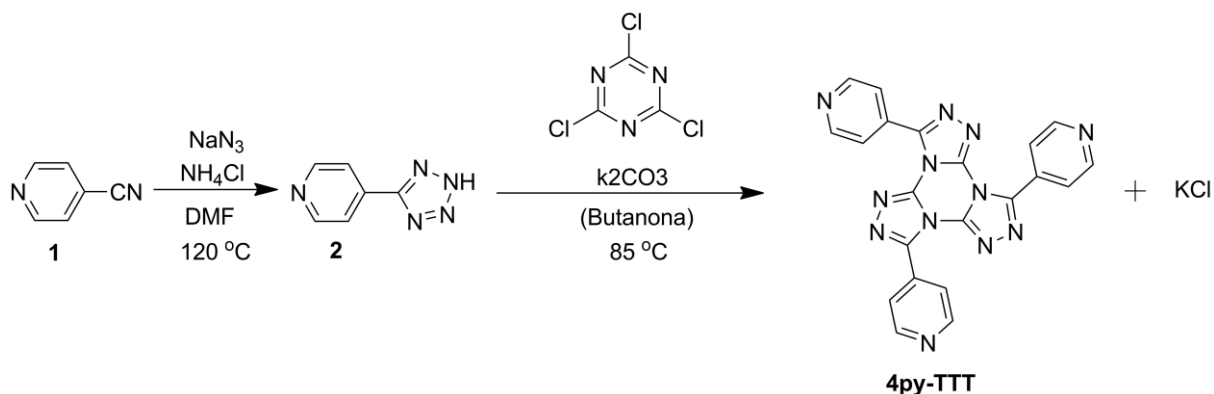
6. RESULTADOS E DISCUÇÃO

6.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

6.1.1. Síntese da tris-(4-piridil)tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (4py-TTT)

A Síntese da **4py-TTT**, que foi utilizada como núcleo rígido central para a obtenção da 4piridil-tristriazolotriazina (**TTT,6-3+**) foi realizada conforme a rota sintética apresentada no esquema 1.

Esquema 1. Rota sintética utilizada para a obtenção do composto 4py-TTT.



A formação do heterociclo tetrazol (**2**), consiste na primeira etapa da síntese do **4py-TTT**. A obtenção do composto **2**, ocorre através da conversão do grupo

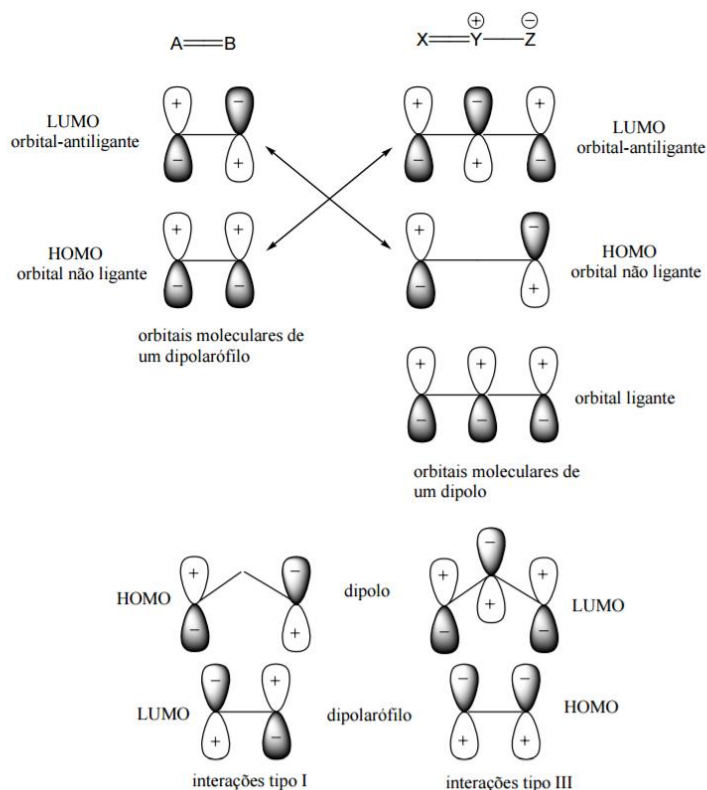
funcional nitrila da 4-cianopiridina (**1**) no anel tetrazólico, através de uma cicloadição 1,3-dipolar utilizando azida de sódio e cloreto de amônio, como mostra o Esquema 1.

A reação de cicloadição a partir de 1,3 dipolos, envolve quatro elétrons π do 1,3-dipolo provenientes da azida de sódio e dois elétrons π do ciano piridina, que é o dipolarófilo.

Em uma reação de cicloadição 1,3-dipolar o estado de transição é governado pelos orbitais moleculares de fronteira (FMOs) dos substratos, fenômeno este explicado pela Teoria do Orbital Molecular de Fronteira. Esta teoria considera as interações entre os orbitais moleculares do dipolo e do dipolarófilo, onde as interações mais importantes ocorrem entre o Orbital Molecular Desocupado de mais Baixa Energia (LUMO) de um dos reagentes e o Orbital Molecular Ocupado de mais Alta Energia (HOMO) do outro reagente.

De acordo com Sustman,⁴¹ as reações de cicloadição 1,3 dipolar podem ser classificadas em três tipos de acordo com a energia relativa dos FMOs dos substratos, como é ilustrado na Figura 26.⁴² Como pode-se observar, nas reações do tipo um, os FMOs dos substratos reagem através de interações do tipo $\text{HOMO}_{\text{dipolo}} - \text{LUMO}_{\text{dipolarófilo}}$, pois este seria o caminho que requer menor energia de ativação para ocorrer, diferente das do tipo dois, onde existe uma similaridade entre as energias dos FMOs do dipolo e do dipolarófilo, fazendo com que ambas interações HOMO-LUMO sejam importantes.^{42,43} Já a interação de tipo três é dominada pelas interações entre o $\text{LUMO}_{\text{dipolo}}$ e o $\text{HOMO}_{\text{dipolarófilo}}$.^{42,43}

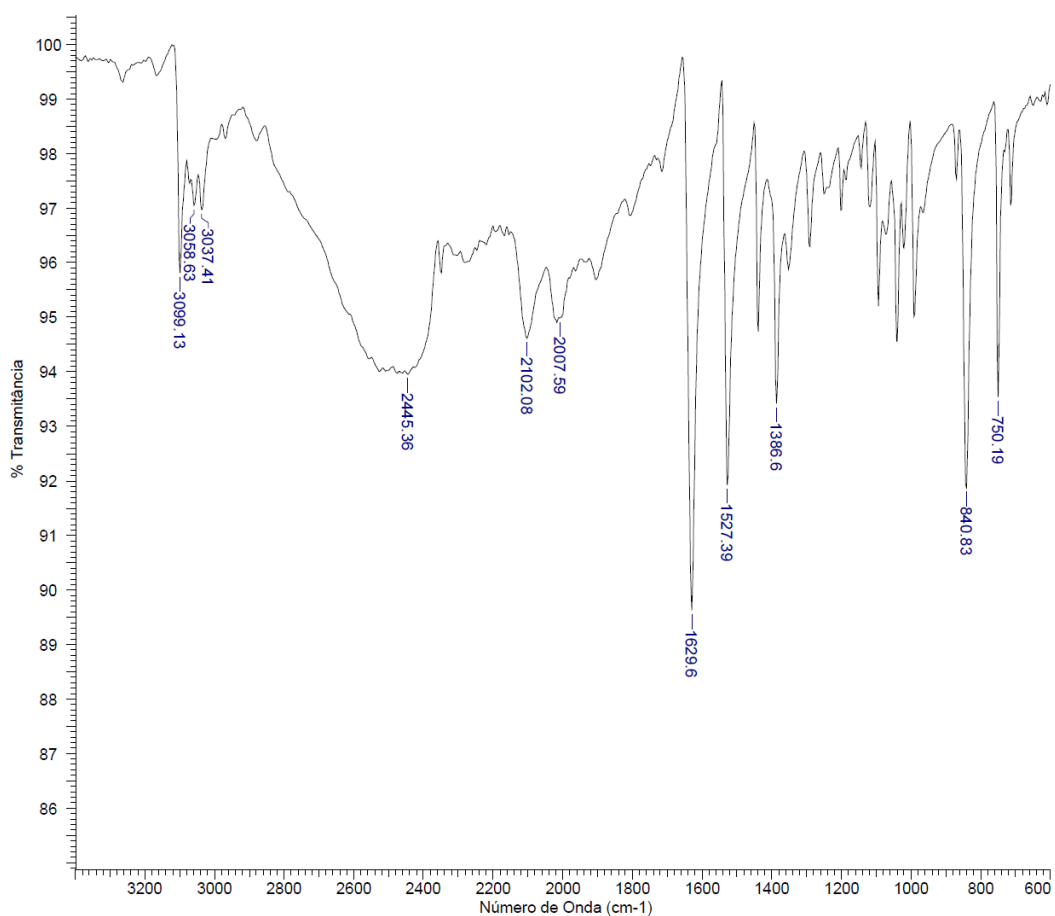
Figura 26. Representação dos tipos de interação dos orbitais de fronteira em uma cicloadição 1,3-dipolar.⁴²



A formação do heterociclo 5-(4-piridil)-tetrazol é resultado de interações do tipo I. Interações do tipo três não ocorrem preferencialmente, pois requerem maior energia de ativação para acontecer.

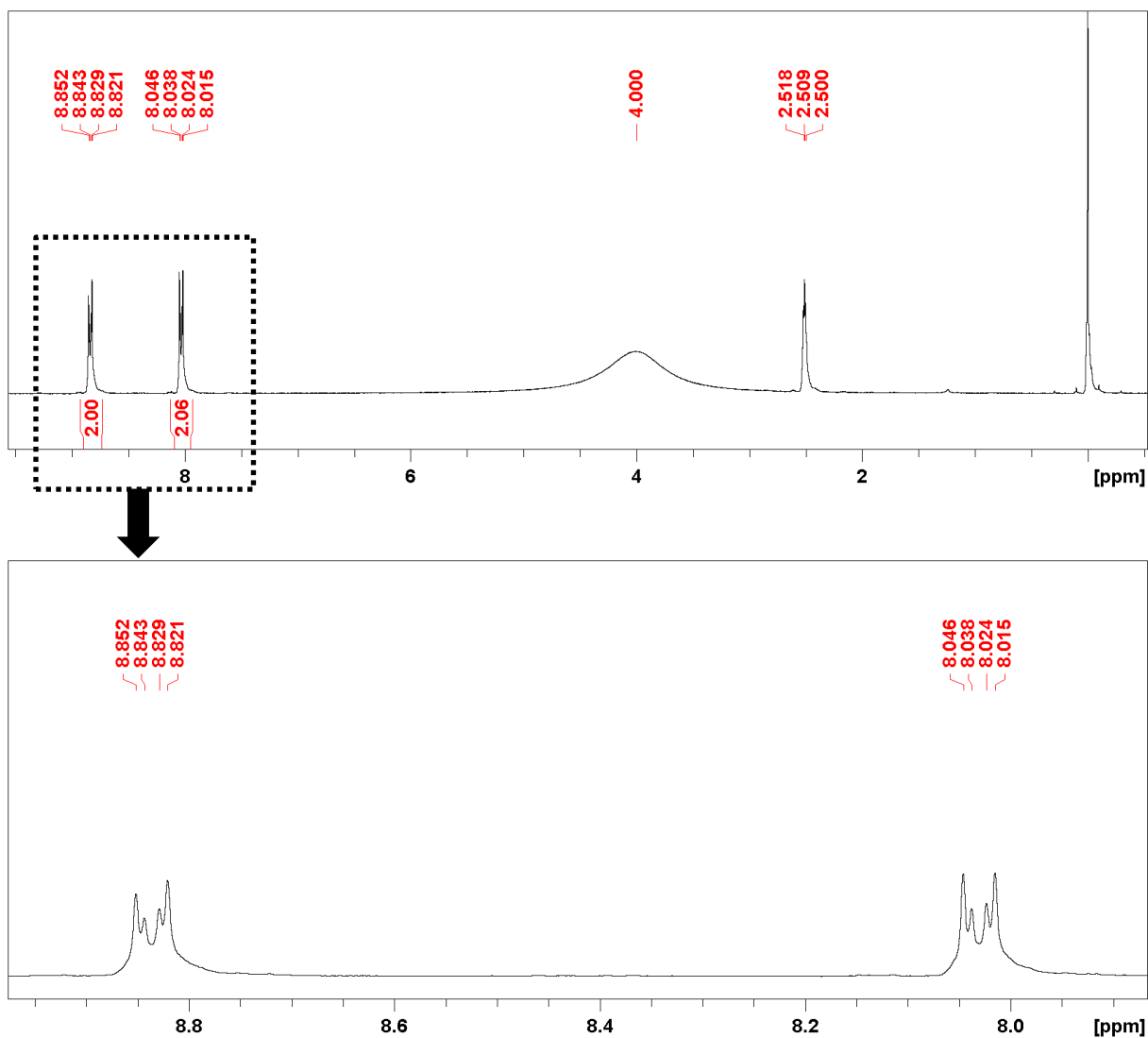
A obtenção do composto **2** pode ser confirmada através da análise do espectro de IV (Figura 27) e RMN- ¹H (Figura 28). No espectro de IV o aparecimento de uma banda alargada característica do heterociclo tetrazol, na região de 2445 cm⁻¹ e o desaparecimento de banda da nitrila da 4-cianopiridina próximo de 2250 cm⁻¹, evidencia a obtenção do composto. No espectro é possível observar também as deformações axiais de C-H aromático da piridina e de C=C e N=N do anel, na região de 3099 a 3037 cm⁻¹, e de 1629 a 1527cm⁻¹, respectivamente. As bandas em 840 e 750 cm⁻¹, são referentes as vibrações angulares fora do plano de C-H.

Figura 27. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do composto 2 em ATR



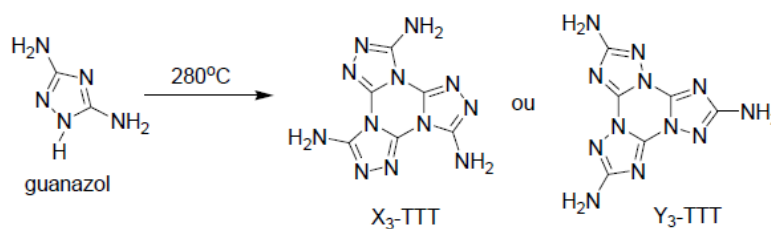
Através do espectro de RMN - ¹H (figura 28), a síntese pode ser comprovada pela presença de dois dubletos, um em 8,83 ppm referentes aos dois hidrogênios piridínicos vizinhos ao nitrogênio e outro em 8,03 ppm referente aos outros dois hidrogênios piridínicos em meta. O pico alargado característico do hidrogênio do anel tetrazol, é observado em 4,00 ppm.

Figura 28. Espectro de RMN-¹H (200 MHz) do composto 2 em DMSO-d₆.



A tritriazolotriazina foi primeiramente sintetizada no século 20, através do aquecimento da 3,5-diamino-1,2,4-triazol (guanazol).³⁶ Nesta rota sintética, existe a possibilidade da formação de dois isômeros, o guanazol Y₃ – TTT ou o X₃ – TTT como mostra o esquema 2 .

Esquema 2. Isômeros formados na obtenção da tristriazolo triazina, através do aquecimento do guanazol.

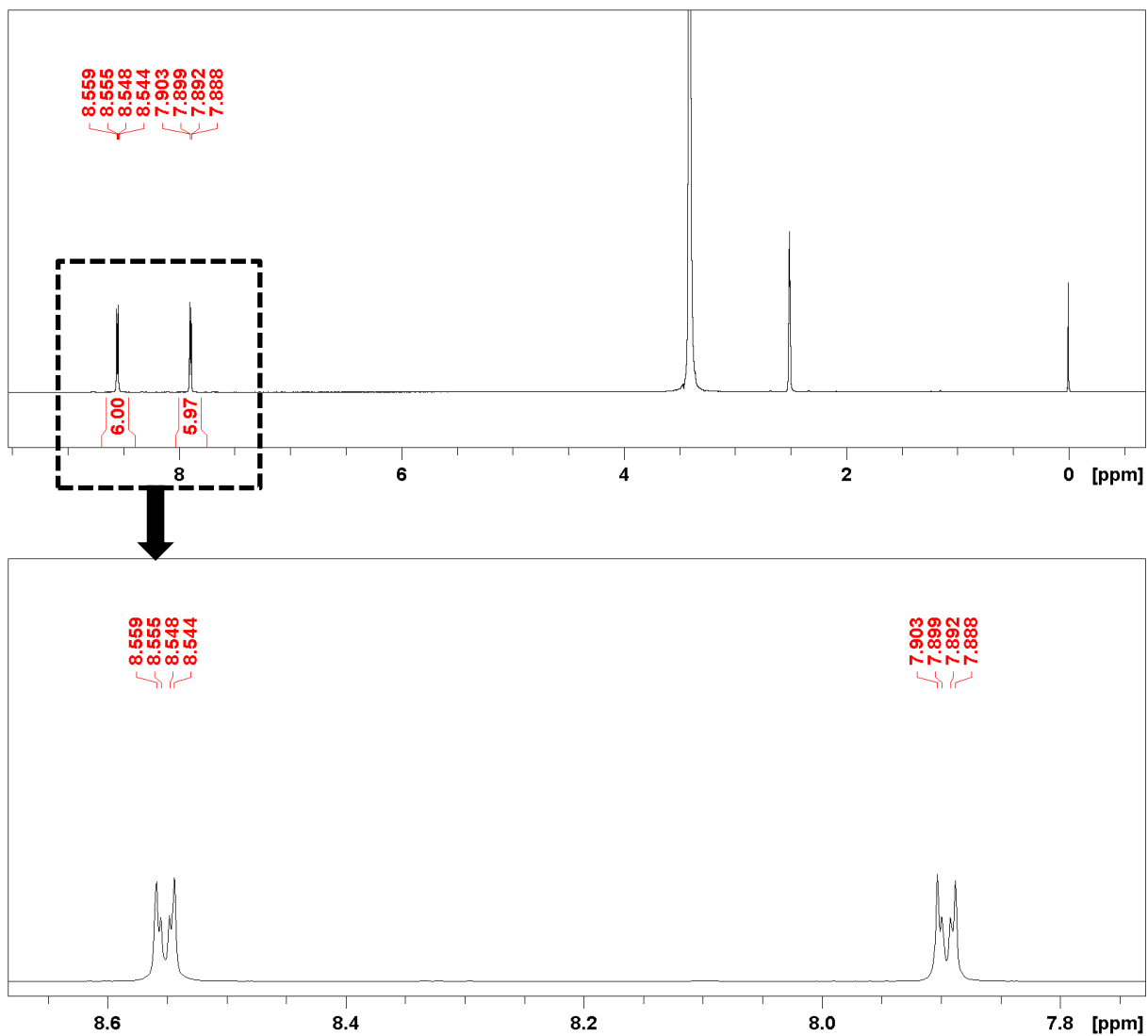


Anos depois, Huisgen propôs uma nova rota sintética onde reagindo o feniltetrazol com cloreto cianúrico em tolueno obteve-se como produto o TTT trifenil substituído com estrutura X₃-TTT.³⁶ Recentemente, o protocolo proposto por Huisgen continua a ser utilizado, porém com algumas modificações.^{6,44}

Deste modo, a molécula **4py-TTT** foi sintetizada conforme protocolo descrito por Gallardo e colaboradores,⁶ que propõem algumas modificações ao protocolo utilizado por Huisgen. Nesta metodologia é utilizado como base o K₂CO₃, que promove a remoção do HCl que é gerado na primeira etapa reacional.

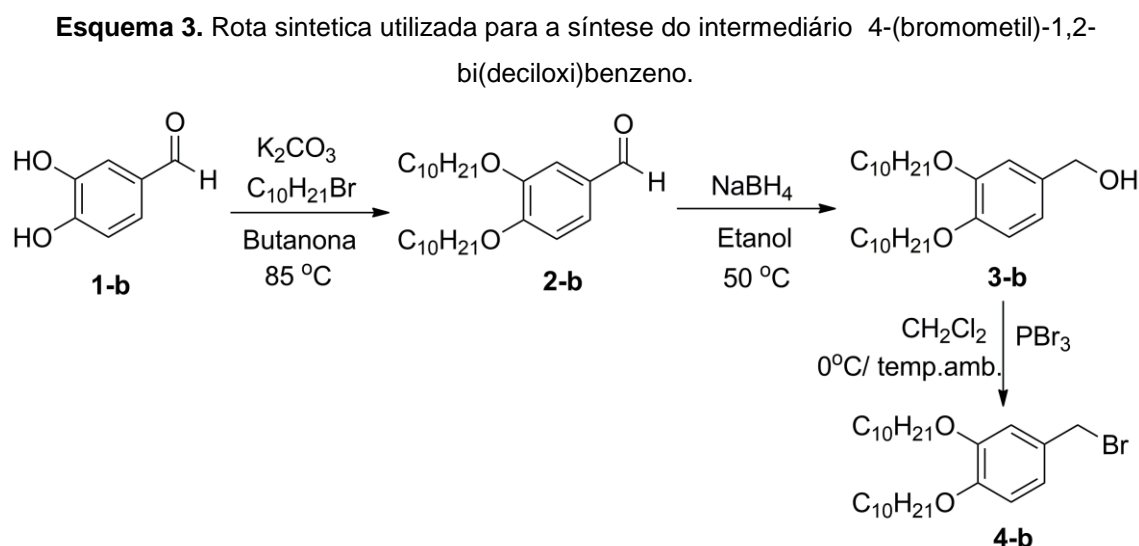
A obtenção do composto foi confirmada através da análise do espectro de RMN de ¹H, figura 29, onde é possível observar dois dubleto em 8,55 ppm referente aos dois hidrogênios piridínicos vizinhos ao nitrogênio e dois dubletos em 7,99 ppm referente aos outros dois hidrogênios piridínicos em meta ao nitrogênio. O pico em 3,40 ppm refere-se à água residual presente no DMSO-d₆.

Figura 29. Espectro de RMN-¹H (200 MHz) do composto 4py-TTT em DMSO-d₆.



6.1.2. Síntese do 4-(bromometil)-1,2- bi(deciloxi)benzeno

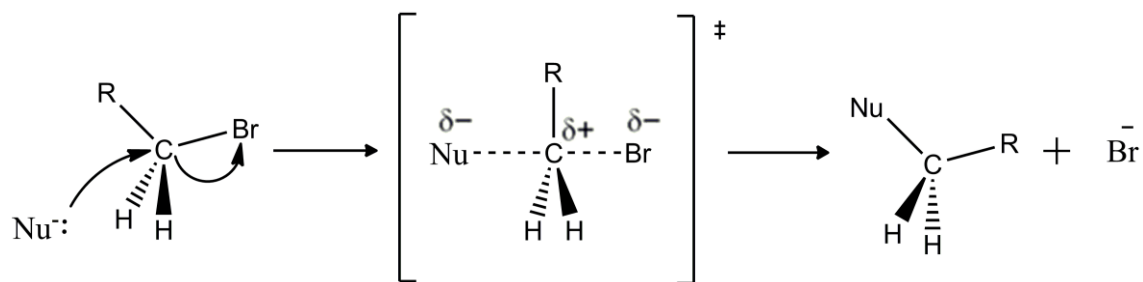
O composto 4-(bromometil)-1,2-bi(deciloxi)benzeno foi sintetizado com o objetivo de constituir a parte flexível do composto final do TTT6-3+. A síntese foi realizada conforme mostra o Esquema 3.³



A primeira etapa da síntese, acontece a partir de um mecanismo reacional via substituição nucleofílica de segunda ordem, bimolecular (S_N2). Para este procedimento foram utilizados o K_2CO_3 e o bromodecano, sendo que o primeiro foi utilizado como base para a desprotonação do grupo hidroxil e o segundo como agente alquilante, resultando no composto **2b**, o 3,4-bi(deciloxi)benzaldeído.

Visto que essa reação acontece via S_N2 , o nucleófilo ataca o haleto de alquila no lado oposto do halogênio, formando um estado de transição característico, onde o par de elétrons não ligantes do nucleófilo forma uma nova ligação covalente com o átomo de carbono.⁴⁶ Ao mesmo tempo, a ligação do haleto de alquila é clivada dando fim a alquilação. O Esquema 4, mostra como se dá o mecanismo desta reação.⁴⁷

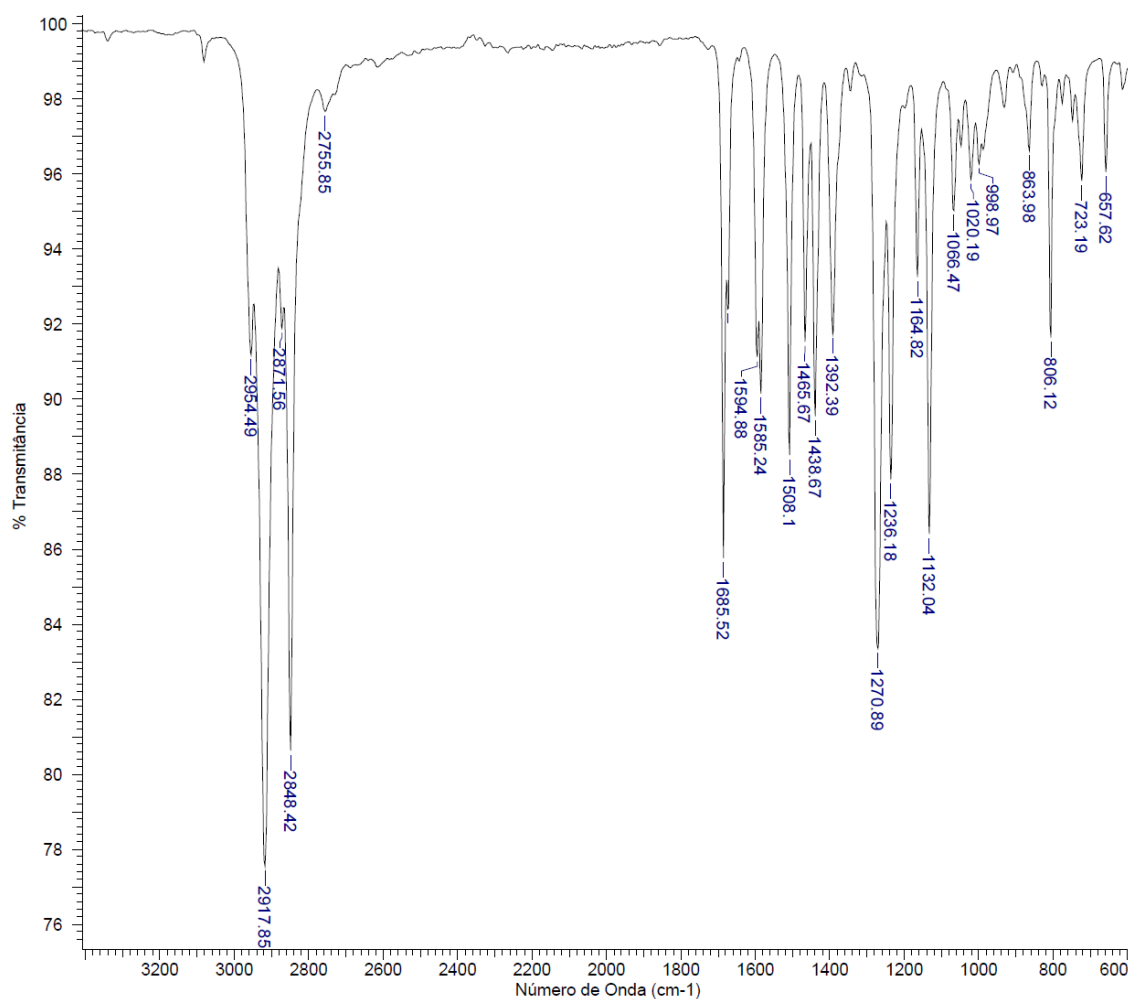
Esquema 4. Mecanismo representativo de uma reação que ocorre via substituição nucleofílica binuclear.



A obtenção do composto **2b** pode ser confirmada a partir da caracterização por técnicas de FTIR e RMN-¹H.

O espectro de FTIR do composto **2b**, presente na figura 30, apresenta a banda em 3081 cm⁻¹ que é referente à deformação axial C-H dos anéis aromáticos, já as deformações axiais das duplas ligações C=C também dos anéis aromáticos são observadas entre 1594 cm⁻¹ e 1465 cm⁻¹. O desaparecimento da banda de OH entre 3400 cm⁻¹ e 3300 cm⁻¹, seguido pelo aparecimento das bandas em 2954 cm⁻¹, 2917 cm⁻¹ e em 2848 cm⁻¹ referentes à deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente, das ligações C-H dos carbonos alifáticos, comprovam a presença das cadeias alquílicas.

Figura 30. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do composto 2b em ATR.



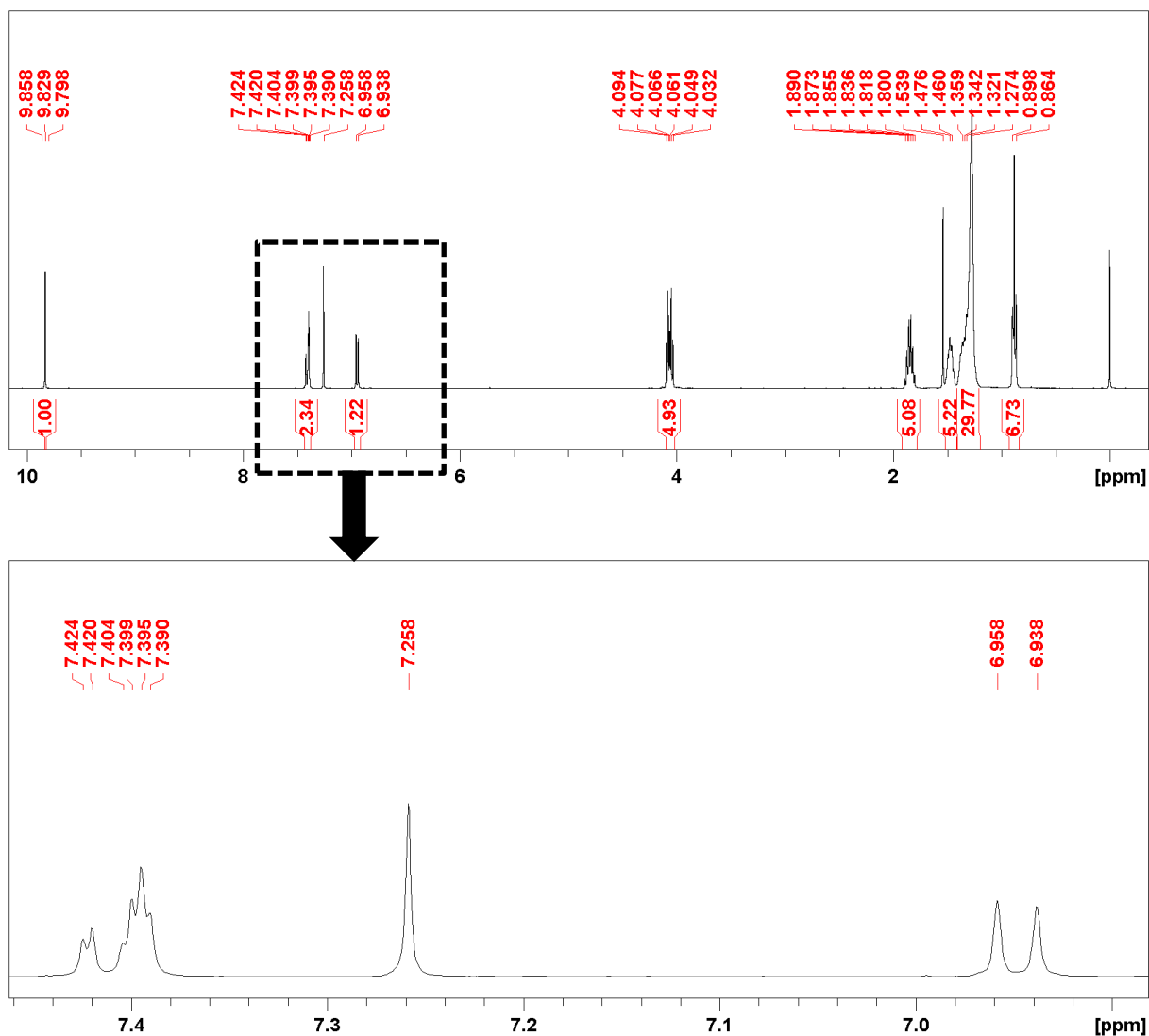
Além disso, observa-se em 2755 cm^{-1} a deformação axial do grupamento aldeído, em 1685 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, em 1270 cm^{-1} e 1236 cm^{-1} a deformação axial assimétrica $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ e em 1066 cm^{-1} as bandas referentes a deformação simétrica $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

Já no espectro de RMN - ^1H (Figura 31), pode-se visualizar um singlete em 9,82 ppm, referente ao hidrogênio do aldeído, um multipeto em 7,43 ppm referente aos dois hidrogênios em orto ao grupo aldeído do anel aromático e um dubleto referente ao hidrogênio em meta do anel aromático em 6,97 ppm.

O multipeto em 4,06 ppm evidencia a presença dos quatro hidrogênios dos carbonos alifáticos vizinhos ao oxigênio, e os outros dois multipetos evidenciam os hidrogênios das cadeias alifáticas, sendo 1,84 ppm referente aos quatro hidrogênios dos carbonos beta das cadeias alifáticas e em 1,47 ppm referente aos

quatro hidrogênios dos carbonos gama das cadeias alifáticas. Um multipletto referente aos vinte quatro hidrogênios das cadeias alifáticas é observado em aproximadamente 1,27 ppm e o tripleto em 0,88 ppm é referente aos seis hidrogênios do carbono terminal das cadeias alifáticas. O pico em 1,53 ppm é referente a água residual.

Figura 31. Espectro de RMN-¹H (400 MHz) do composto 2b em CDCl₃.

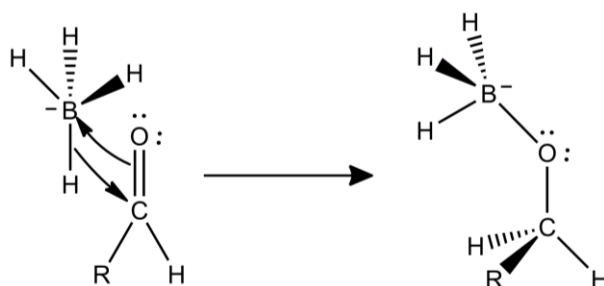


Em seguida, de modo a obter a molécula **3b**, uma redução do composto **2b** foi realizada utilizando boro-hidreto de sódio NaBH₄ resultando no produto 3,4-bi(deciloxi)fenil)metanol.

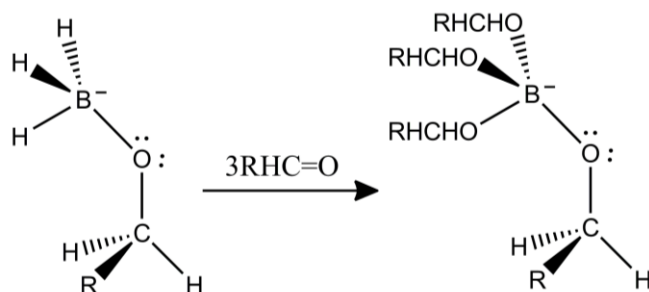
Nesta reação, o agente redutor é o íon hidreto (H^-) que é adicionado ao carbono carbonílico formando o íon alcóxiboro-hidreto. Como mostra o esquema 5,⁴⁸ o alcóxiboro-hidreto formado, possui mais três hidrogênios que podem ser doados a grupos carbonila, dessa forma, este reage com três outras moléculas do aldeído de partida, formando um tetra-alcóxiborato.⁴⁸ O tetra-alcóxiborato formado, na presença do solvente, neste caso o metanol, sofre hidrólise convertendo o aldeído a álcool

Esquema 5. Representação do mecanismo reacional de redução de um aldeído utilizando como agente redutor NaBH_4 .

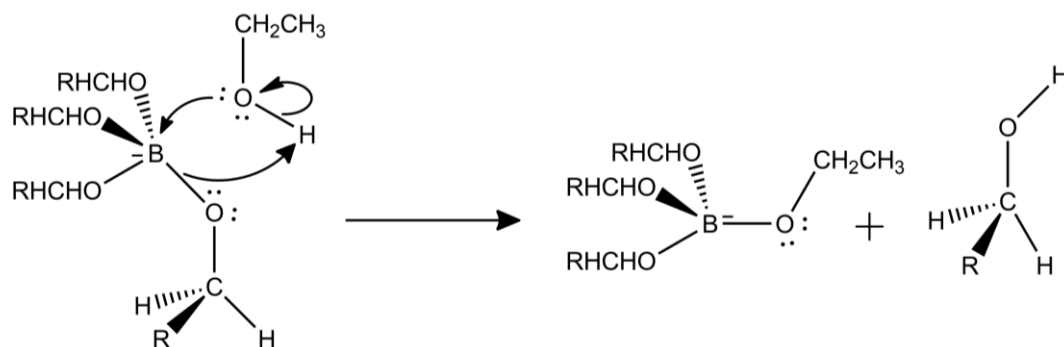
Etapa 1



Etapa 2

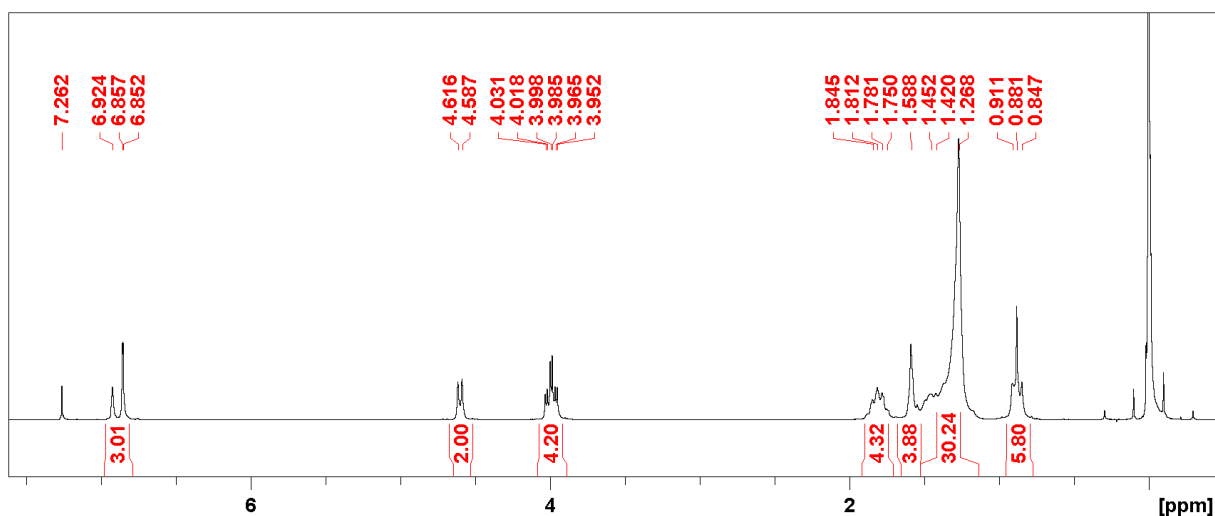


Etapa 3



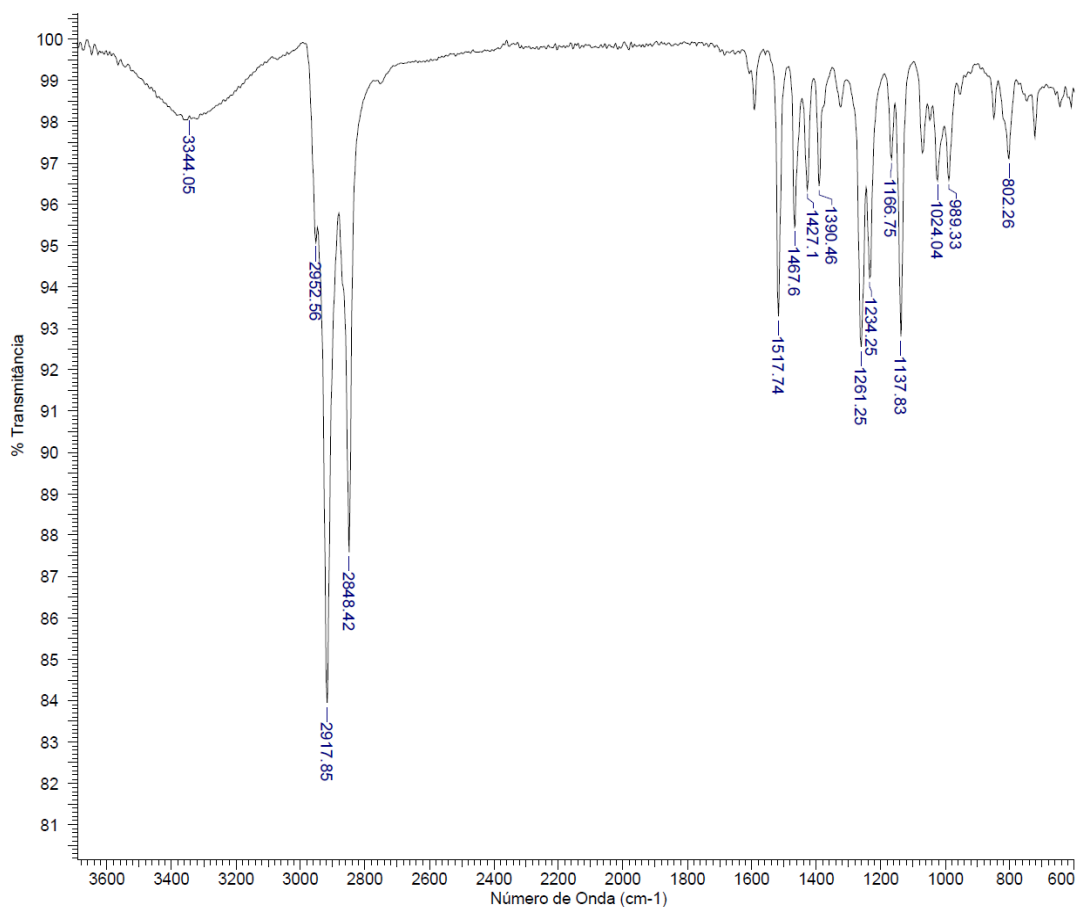
A obtenção do álcool pôde ser confirmada através do espectro de RMN-¹H (figura 32), onde é possível observar o desaparecimento do pico do hidrogênio do aldeído em 9,84 ppm e o aparecimento do dubleto em 4,60 ppm referente aos dois hidrogênios ligados ao carbono benzílico.

Figura 32. Espectro de RMN-¹H (200 MHz) do composto 3b em CDCl₃.



Já no espectro de infravermelho do composto **3b** (figura 33), o desaparecimento das bandas nas regiões de 2755 cm⁻¹ referente a deformação axial do grupamento aldeído e em 1687 cm⁻¹ referente ao estiramento C=O, e o aparecimento da banda característica de álcoois, proveniente da deformação axial de O-H e da deformação axial assimétrica de C-C-O em 3344 cm⁻¹ e 1261 cm⁻¹, respectivamente, reafirmaram a obtenção do álcool.

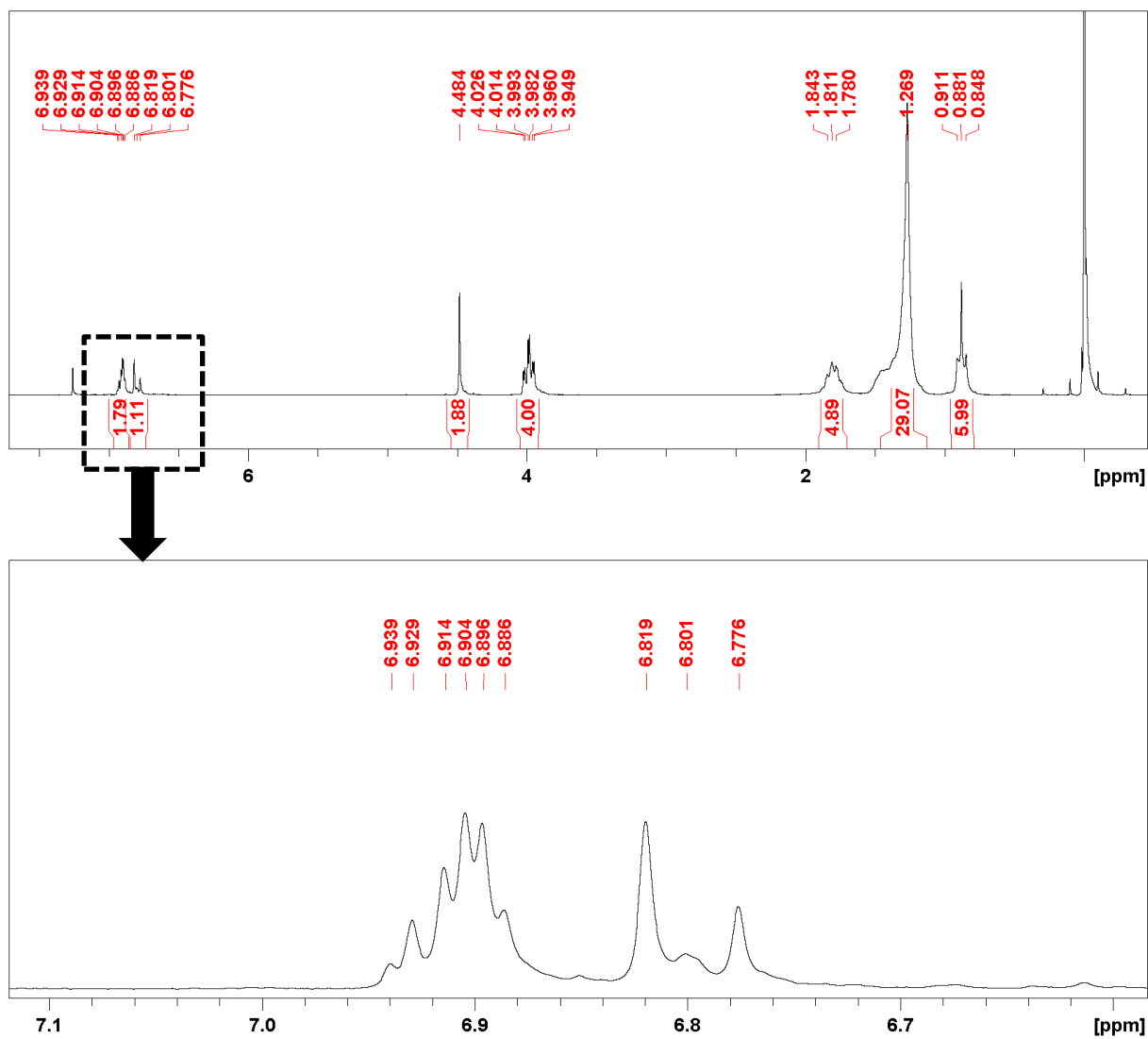
Figura 33. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do composto **3b** em ATR.



Por fim, a última etapa de preparação do intermediário **4b**, foi realizada através de uma reação de substituição nucleofílica reagindo o composto **3b** com tribrometo de fósforo, utilizando como solvente diclorometano, resultando na obtenção do composto esperado, o 5-(bromometil)-1,2,3-tris(deciloxi)benzeno.⁴³

A caracterização por RMN-¹H (figura 34) apresentou um espectro semelhante ao álcool, porém com o deslocamento do sinal em 4,60 ppm para 4,48 ppm, evidenciando a presença dos hidrogênios do carbono alfa, que passaram a ser vizinhos ao grupo brometo, justificando a presença do singlete e indicando a ausência do grupo hidroxila.

Figura 34. Espectro de RMN-¹H (200 MHz), do composto 4b em CDCl₃.

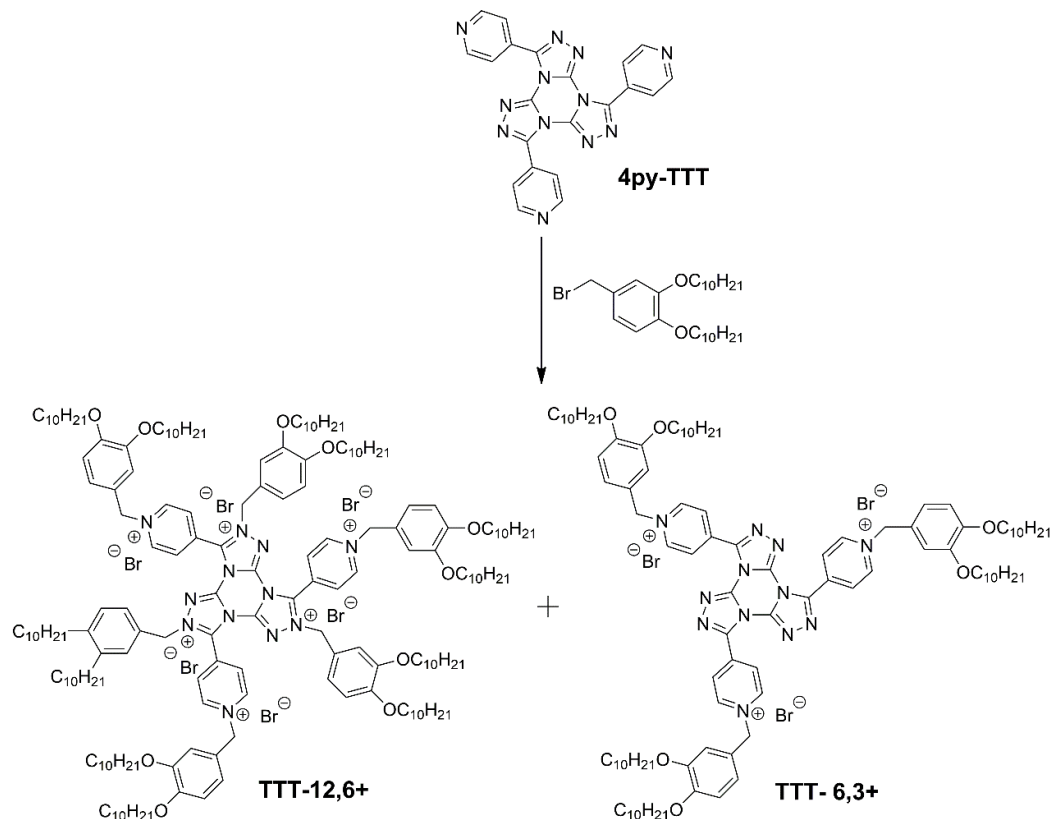


6.1.3. Síntese do TTT-6,3+

A molécula final proposta, o **TTT-6,3+**, foi sintetizada a partir do bloco construtor 4py-TTT, através de uma reação de alquilação com o intermediário **4b**, utilizando como solvente acetonitrila (esquema 7). Esta reação ocorre de acordo com um mecanismo S_N2 onde o par de elétrons do nitrogênio piridínico ataca o carbono eletrofílico benzílico ligado brometo, acarretando na subsequente eliminação do bromo.

Esta reação resultou não apenas no produto desejado, mas também em um segundo produto, denominado **TTT-12,6+**, resultado da alquilação do triazol. O RMN-¹H, apresentado na figura 36 e 37 evidenciaram a presença dos dois diferentes compostos, que foram obtidos após a separação em coluna cromatográfica em sílica flash.

Esquema 6. Rota sintética utilizada para a obtenção dos compostos **TTT-6,3+** e **TTT-12,6+**.



Esta reação resultou não apenas no produto desejado, mas também em um segundo produto, denominado **TTT-12,6+**, resultado da alquilação do triazol. O RMN-¹H, apresentado na figura 35 e 36 evidenciaram a presença dos dois diferentes compostos, que foram obtidos após a separação em coluna cromatográfica em sílica flash.

Figura 155. Espectro de RMN-¹H (200 MHz) do composto TTT-6,3+ em CDCl₃ + DMSO-d₆.

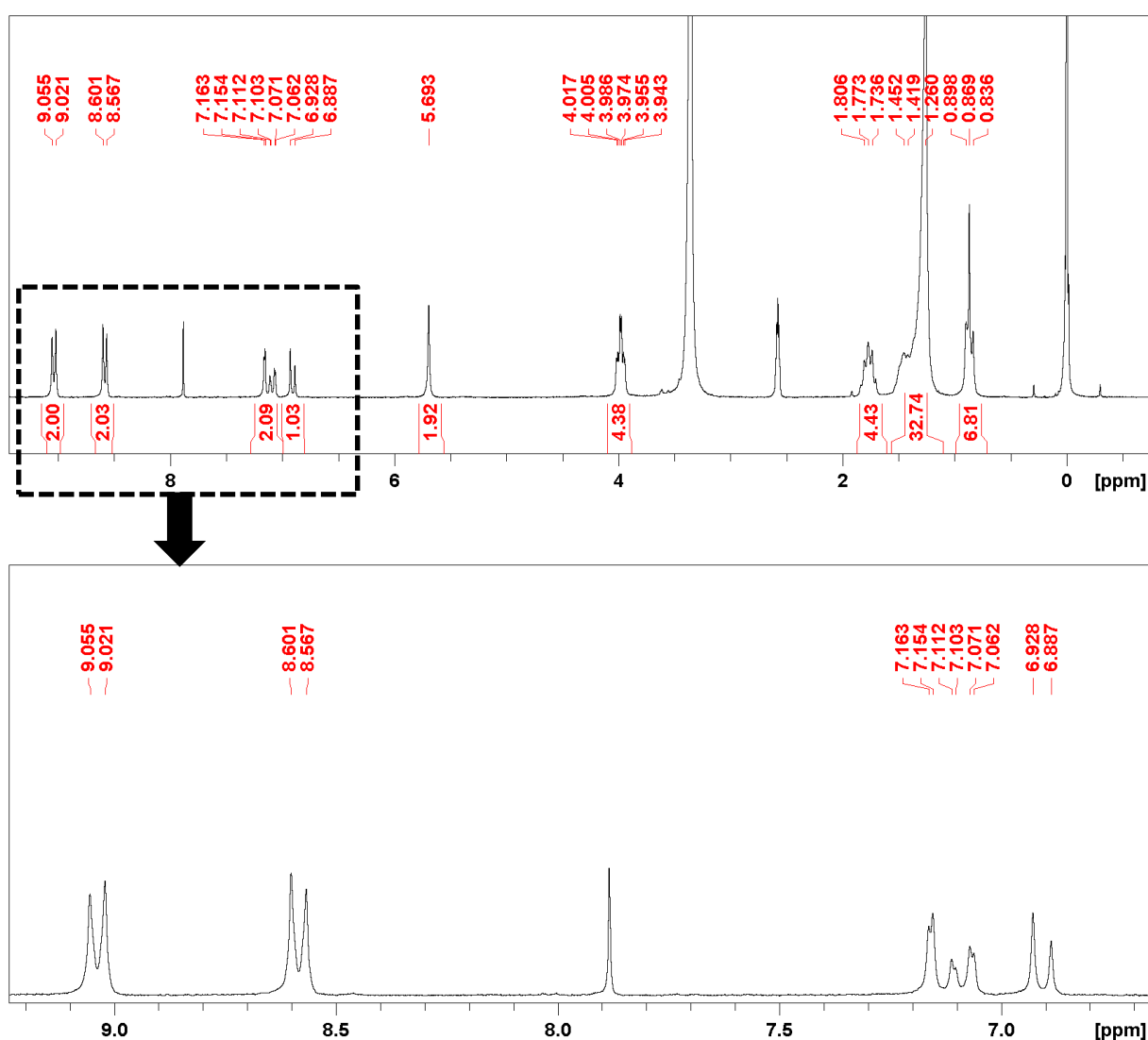
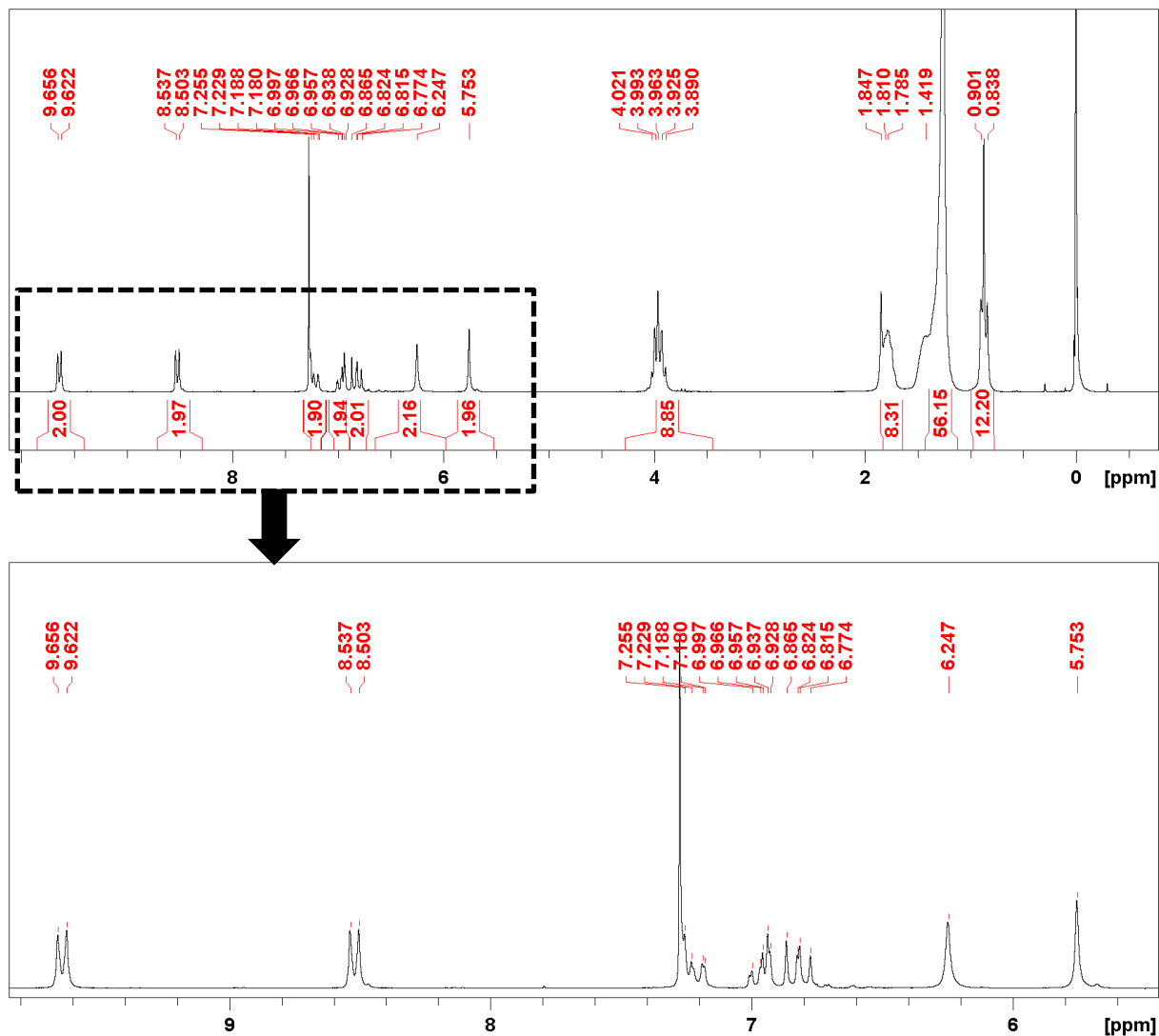


Figura 166. Espectro de RMN-¹H (200 MHz) do composto TTT-12,6+ em CDCl₃.



Na Figura 35 é possível observar o espectro de RMN- ¹H do composto TTT-6,3+, onde o pico em 5,69 ppm relacionado ao grupo metileno ligada ao nitrogênio piridínico, indicando o sucesso da alquilação. Além deste sinal, os picos em 9,63 e 8,51 ppm, referentes aos hidrogênios aromáticos orto e meta, respectivamente aos nitrogênios piridínicos, seguido pelos sinais dos hidrogênios aromáticos referentes aos grupos alcóxido em 7,11 e 6,90 ppm evidenciam a obtenção do do **TTT-6,3+**.

Já a Figura 36, apresenta o espectro RMN-¹H da segunda molécula obtida, o **TTT-12,6+**, que diferente do espectro apresentado para o **TTT-6,3+**, mostra um segundo sinal em 6,24 ppm, indicando a existência de dois metilenos diferentes.

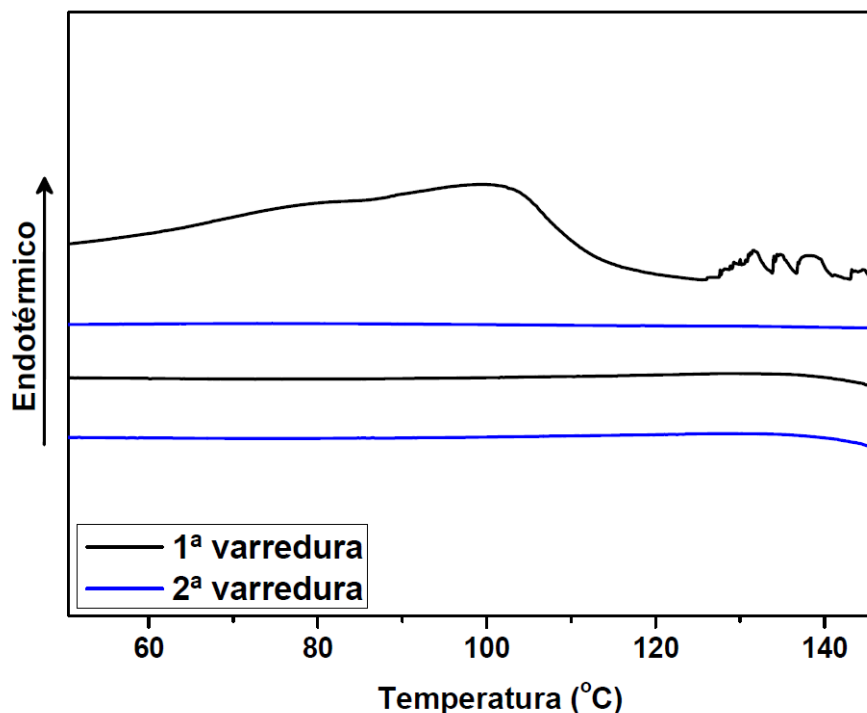
Este pico evidencia a alquilação de um segundo nitrogênio, que ocorre agora, em um dos dois nitrogênios livres do anel triazolo. Além disso, é possível observar que os picos relacionados aos hidrogênios aromáticos referentes aos grupos alcóxido, em 7,02, 6,95, 6,82 ppm, apresentam integração duplicada, comportamento este, observado também para os sinais referentes as cadeias alquílicas em 3,96, 1,78, 1,26 e 0,86 ppm.

6.1.4. Avaliação das características líquido cristalinas dos compostos

O composto **TTT-6,3+**, diferente do esperado, não apresentou nenhuma textura óptica que lembre qualquer característica líquido-cristalina, pelo contrário, durante o aquecimento da amostra, prensada entre lâmina de vidro e uma lamínula, e observada em microscópio óptico equipado com luz polarizada (MOLP), este apresentou sinais de decomposição térmica, a uma temperatura de aproximadamente 135°C.

Para confirmação do comportamento observado em MOLP, foram realizadas medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Através dos resultados obtidos, apresentados na figura 37, foi possível concluir pela análise do primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento, que a uma temperatura de 125,37°C se dá início ao que parece ser a decomposição térmica do material. Esta informação foi reforçada através da análise do segundo ciclo, onde nenhuma transição pode ser observada. Apesar destas informações, a transição a 99,72 °C se apresenta muito alargada com elevada entalpia da transição (446 kJ/mol) para caracterizar uma mudança de fase, podendo indicar a presença de solvente no momento da análise. Para conclusões mais corretas seria necessário repetir esta análise.

Figura 177. DSC apresentando o 1º e 2º aquecimento e resfriamento para o composto **TTT,6-3+** (taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹)

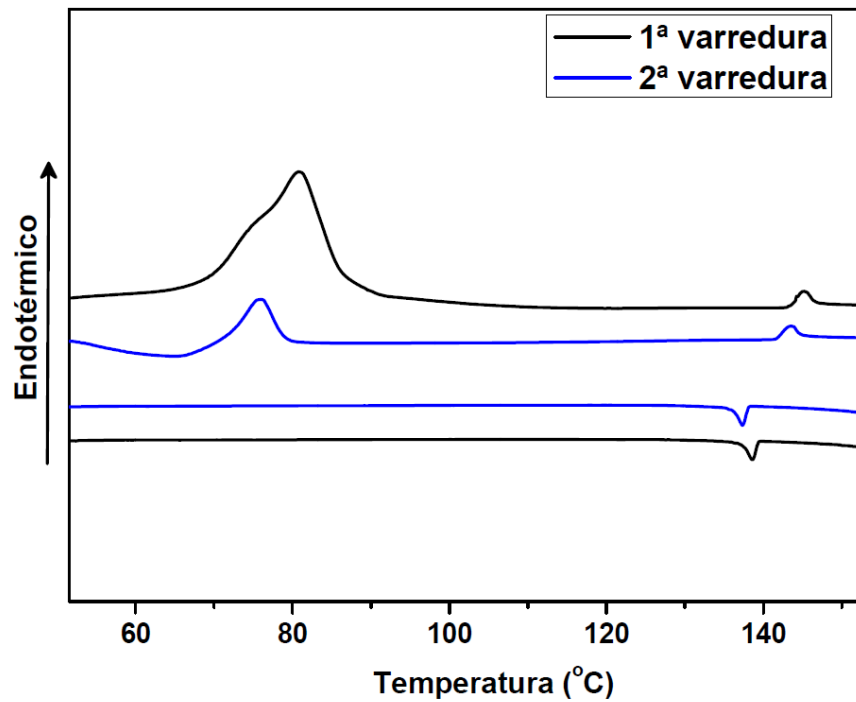


Já o composto TTT-12,6+, apresentou comportamento líquido cristalino, sendo observada o que parece ser uma mesofase colunar hexagonal.

Na análise de DSC (figura 38), durante o primeiro aquecimento, observa-se dois sinais endotérmicos, um em 75,9 °C, referente a fusão do material e o segundo em 143,4 °C referente a transição para o líquido isotrópico, caracterizada pela baixa energia envolvida (3,7 kJ/mol). No resfriamento, tanto no primeiro como no segundo ciclo, observa-se o aparecimento de um pico exotérmico em 137,3 °C (2,7 kJ/mol), este refere-se a passagem do líquido isotrópico para a mesofase colunar.

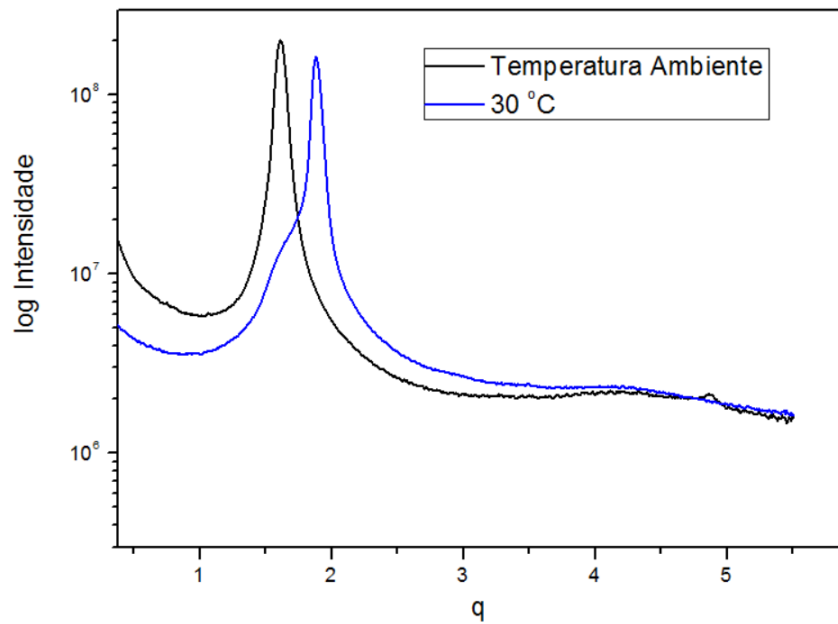
Continuando-se o resfriamento, não foi observada nenhuma transição que indicasse a solidificação do material, sendo que no segundo aquecimento, o sinal correspondente a fusão, volta a aparecer, porém com uma intensidade reduzida (37,4 kJ/mol), se comparada com os valores de entalpia observados para o primeiro ciclo (158,5 kJ/mol), indicando que o material estava parcialmente em um estado super-resfriado.

Figura 38.18 DSC apresentando o 1º e 2º aquecimento e resfriamento para o composto TTT-12,6+ (taxa de aquecimento: 10 °C min⁻¹).



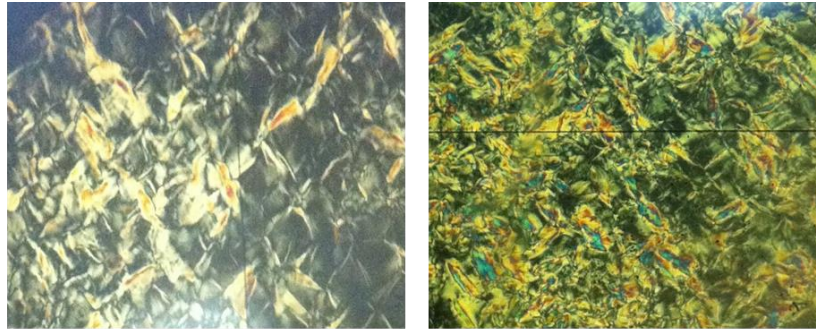
Este comportamento pôde ser observado através das análises realizadas por SAXS (figura 39), onde comparando os difratogramas adquiridos a temperatura ambiente, antes do aquecimento da amostra e após o seu resfriamento a 30°, é observada uma mudança no padrão de reflexão da amostra, evidenciando um possível super-resfriamento.

Figura 39. Difratograma da amostra **TTT-12,6+** obtido por SAXS a temperatura ambiente, e no resfriamento a 30°C.



Esse comportamento foi estudado também por MOLP. Como mostra as imagens apresentadas na figura 40, após o segundo aquecimento da amostra, imediatamente após seu resfriamento, a uma temperatura de 30 °C, foi possível observar que o composto não apresentou cristalização, mantendo uma textura liquido cristalina, que qualitativamente apresentava elevada viscosidade. Uma semana após seu resfriamento, a amostra foi analisada novamente em MOLP. Esta, apesar de agora apresentar uma aparente mudança em sua textura, se manteve na mesofase liquido cristalina, evidenciando a existência de um super resfriamento do material.

Figura 40. Textura observada para o composto **TTT-12,6+** imediatamente após seu resfriamento (30°C). A direita, a mesma amostra, observada após uma semana, a temperatura ambiente. As observações foram realizadas em MOLP com ampliação de 100X , sendo que a taxa de resfriamento utilizada 5 °C min⁻¹.

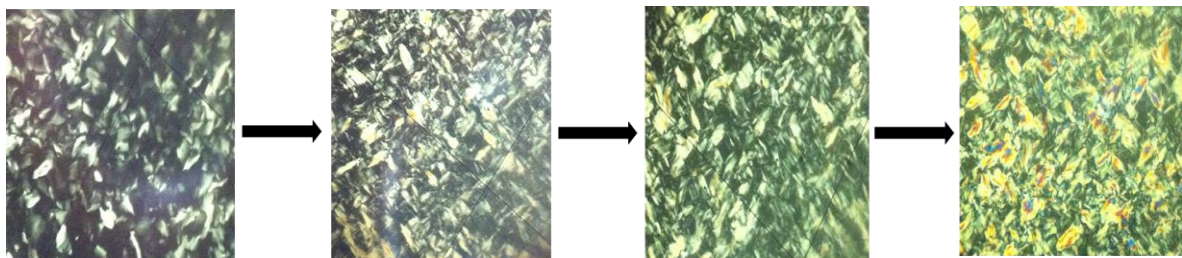


30 °C - Imediatamente após resfriamento

Temperatura Ambiente - Uma semana após resfriamento

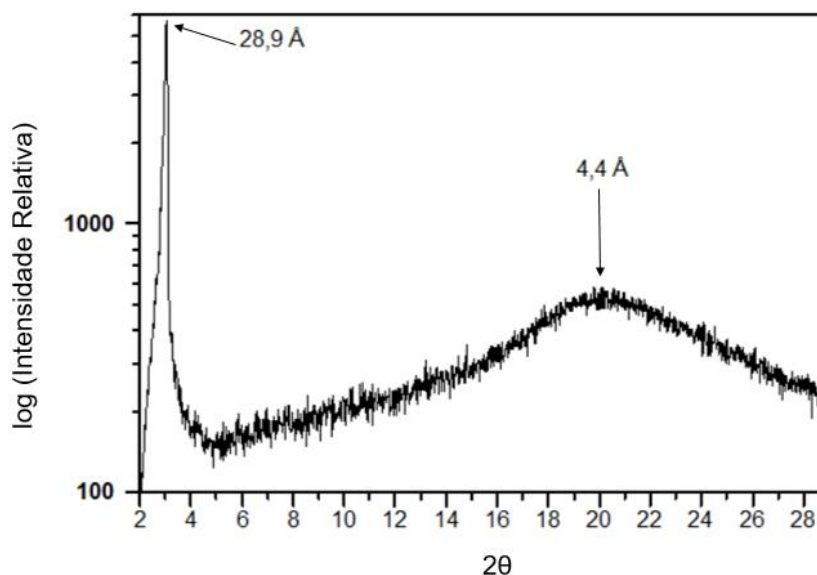
Através do MOLP foi possível também confirmar os resultados obtidos por DSC, sendo que a 90°C foi observado o amolecimento do material, que passou a apresentar uma maior viscosidade, indicando a fusão do material. Em aproximadamente 143 °C a amostra transita para o estado líquido isotrópico, sendo que até esse momento não existe o aparecimento de mesofase, ou seja, a luz não é desviada, sendo completamente extinguida pelos polarizadores. Durante o resfriamento, a 123 °C, como mostra a figura 41, é observada o aparecimento de uma textura típica de cristais líquidos colunares hexagonais.

Figura 41. Variação da textura apresentada pelo composto TTT-12,6+, no resfriamento (esquerda para direita) a partir do líquido isotrópico. As observações foram realizadas em MOLP com ampliação de 100X e taxa de resfriamento de 5 °C min⁻¹.



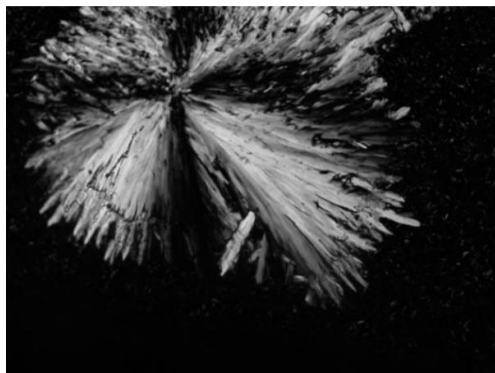
As análises de XRD e SAXS confirmam as observações feitas por MOLP. A análise de XRD a temperatura de 100 °C mostra um sinal de grande intensidade na região de baixo ângulo, 28,9 Å (figura 42), referente ao pico de Braag d_{10} . Este sinal indica a formação de uma mesofase do tipo colunar hexagonal, indicando que esta pode ser o tipo de mesofase formada por este composto. Apesar disso, a ausência de um sinal em 16,6 Å, referente a relação geométrica entre d_{10}/d_{11} , impossibilita afirmar que a mesofase formada seja de fato uma colunar hexagonal.

Figura 42. Difratoograma do composto TTT-12,6+ na mesofase (temperatura 100 °C).



Desta forma, uma possível mesofase formada para este composto seria uma colunar lamelar, porém a textura observada por MOLP não condiz com o observado na literatura (figura 43) para este tipo de mesofase, impossibilitando que afirmações sejam feitas nesse sentido. A outra reflexão perceptível, na região de 2θ igual a $20,14^\circ$ ($\approx 4,4\text{Å}$), é atribuída ao espaçamento periódico entre as cadeias alifáticas flexíveis. A ausência do sinal em $3,4\text{Å}$, evidencia a ausência de interações do tipo π -stacking efetivas, o que indica a formação de uma mesofase colunar desordenada.

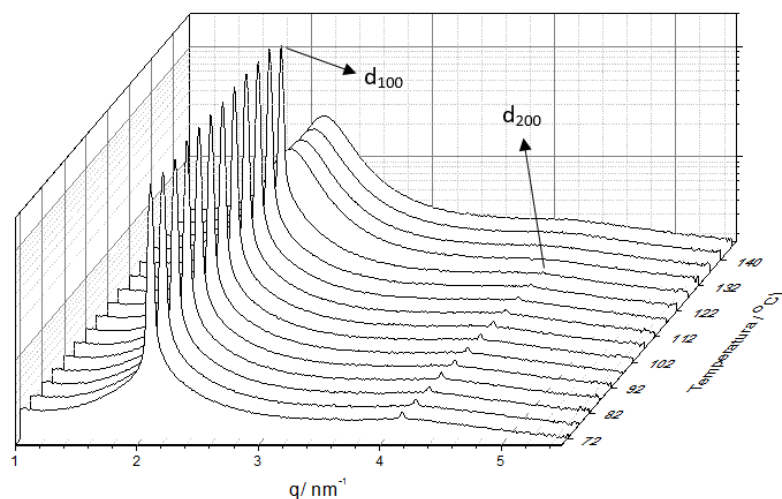
Figura 43. Textura observada para uma mesofase colunar lamelar.



Os difratogramas obtidos por SAXS (figura 44) mostram a presença do pico de alta intensidade na região de baixo ângulo, referente a d_{100} , porém, novamente não é observada o pico d_{110} , com razão de $\sqrt{3}$, o que indicaria uma possível mesofase colunar hexagonal. Por outro lado, é observado pico correspondente a d_{200} como mostra a figura 44, que possui razão geométrica d_{100}/d_{200} igual a $\sqrt{4}$.

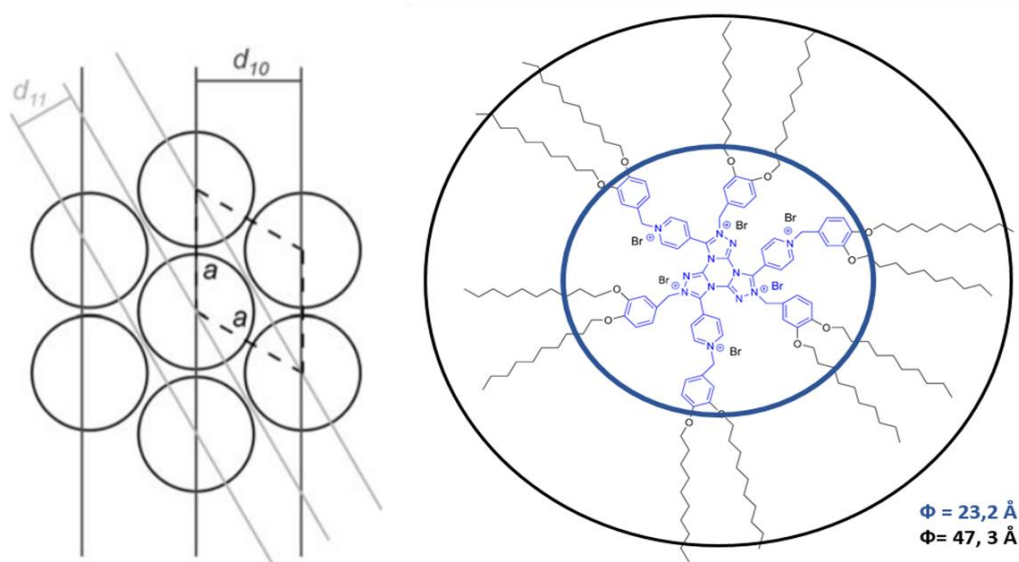
As análises por SAXS também confirmam a temperatura da transição da fase isotrópica para mesofase colunar que foi observada em MOLP e DSC. Os difratogramas obtidos a partir do resfriamento da amostra, mostram que a uma temperatura de 122 °C, ocorre o aparecimento do primeiro sinal de difração d_{10} e também o d_{20} .

Figura 44. Difratogramas obtidos por SAXS no resfriamento da amostra TTT,12-6+



O parâmetro de célula, representado na figura 45, que corresponde ao diâmetro molecular, foi calculado a partir do valor máximo de q extraído do difratograma obtido por SAXS.

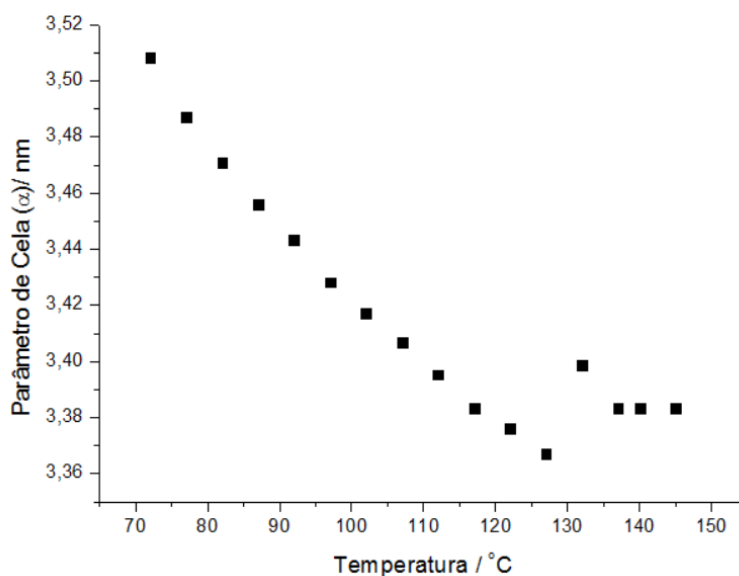
Figura 45. A esquerda, ilustração das relações geométricas com o parâmetro de célula para uma mesofase colunar hexagonal. A direita, ilustração da molécula TTT-12,6+, com detalhe para o diâmetro da estrutura rígida aromática (Φ_{interno}) e o diâmetro molecular na sua forma mais estendida (Φ_{Externo}).



Para o difratograma obtido a uma temperatura de 72°C, é observado um parâmetro de cela de 35 Å, que comparado ao valor teórico obtido e apresentado na figura 44, de 47,3 Å, indica uma possível interdigitação ou retorcimento das cadeias alifáticas

Já a figura 46, ilustra o comportamento do parâmetro de cela de acordo com a temperatura. Nesta é possível observar um aumento do parâmetro de cela (α) com a diminuição da temperatura. Isso se deve a perda de energia das cadeias periféricas no resfriamento, o que resulta na diminuição do grau de liberdade levando à um alongamento das cadeias, o que faz com que as colunas se distanciem uma das outras.

Figura 46. Curva demonstrativa da variação do parâmetro de cela (α) com a temperatura para o composto TTT-12,6+.



7. CONCLUSÃO

Diferente do esperado no início deste trabalho, duas novas moléculas iônicas baseadas no bloco construtor **4py-TTT** foram obtidas. O composto esperado, o **TTT,6-3+**, não apresentou comportamento mesogênico, já o **TTT,12-6+**, apresentou comportamento líquido cristalino, sendo classificado como sendo um CL termotrópico monotrópico, por apresentar formação de mesofase durante o resfriamento, a uma temperatura abaixo do ponto de fusão. Essas moléculas foram caracterizadas por FT-IR e RMN-¹H e ¹³C, sendo que as suas propriedades térmicas e líquido cristalinas foram analisadas através de DSC, MOLP, raios X e SAXS.

As técnicas de análise utilizadas se mostram eficientes na comprovação da obtenção dos compostos, sendo que para as moléculas finais as análises de RMN-¹H e ¹³C foram cruciais para a comprovação. Para o composto **TTT,12-6+**, as análises térmicas se mostram de extrema importância para identificação do padrão de formação de mesofase, que foi analisado inicialmente através de MOLP, sendo complementada com os valores de entalpia e temperaturas de transição, fornecidos pelas análises de DSC.

Por fim, este trabalho de conclusão de curso, deu origem a duas novas moléculas nunca antes sintetizadas e estudadas. Devido ao comportamento inesperado, tanto no mecanismo reacional, quanto em relação ao seu comportamento líquido

cristalino, pesquisas visando a funcionalização, com diferentes tamanhos de cadeias periféricas, além de estudos teóricos visando entender a natureza energética envolvidas na formação do **4py-TTT**, vem sendo realizados. Atualmente quatro novas moléculas, mais as duas sintetizadas neste trabalho, estão sendo estudadas e analisadas com mais riqueza de detalhes, tendo como objetivo final a publicação de um estudo envolvendo seis novas moléculas baseadas no núcleo rígido **TTT**.

8. PERSPECTIVA

Os resultados obtidos com este trabalho, incentivaram o avanço nas pesquisas utilizando o 4py-TTT com bloco construtor, visando a obtenção de novas moléculas iônicas. Neste cenário, além das duas moléculas descritas neste trabalho, quatro novas moléculas já foram sintetizadas, sendo que até o momento, a presença de mesofase foi observada para uma delas.

Dessa forma estudos futuros, visam a funcionalização das moléculas que não apresentaram comportamento líquido cristalino, através da troca do contra íon por espécies mais estáveis que o brometo. Na literatura é possível encontrar alguns trabalhos onde a troca do contra íon resultou na estabilização da mesofase, levando a moléculas com a ausência de comportamento líquido cristalino a mudar sua organização de modo a que este comportamento passou a ser observado.

Além disso, espera-se também realizar análises mais avançadas para a caracterização da mesofase dos compostos líquido cristalinos, como por exemplo raio-x, que poderia fornecer mais informações sobre a grau de ordenamento das moléculas, dando uma maior precisão em relação ao tipo de mesofase formada. É

desejável que análises estruturais mais avançadas como HSQC e HMBC sejam realizadas, com o intuito de comprovar a existência da estrutura proposta para os compostos sintetizados neste trabalho e fora dele.

9 REFERÊNCIAS

1. ECCHER, Juliana. **Cristais Líquidos Discóticos como Semicondutores Orgânicos para Aplicação em Dispositivos Eletrônicos**. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.
2. HANNAT, J. Towards a New Horizon of Optoelectronic Devices With Liquid Crystals. **Opto-Electronics Review**, v. 4, n. 13, p. 259-267, 2005..

3. WESTPHAL, Eduard. **Síntese de Cristais Líquidos Funcionalizados Contendo o Heterociclo 1,3,4-Oxadiazol**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
4. HAMLEY, I. W. **Introduction to Soft Matter: Synthetic and Biological Self-Assembling Materials**. Chichester: Wiley, 2007.
5. KAAFARANI, B. R. Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 378-396, 2011.
6. CRISTIANO, R. et al. Trisriazolotriazines: a core for luminescent discotic liquid crystals. **Chemical Communications**, n. 41, p. 5134-6, nov. 2008.
7. FLEISCHMANN, E. K.; ZENTEL, R. Liquid-Crystalline Ordering as a Concept in Materials Science: From Semiconductors to Stimuli-Responsive Devices. **Angewandte Chemie: international ed.**, England, v. 52, n. 34, p. 8810-27, Ago. 2013.
8. YAZAKI, S.; FUNAHASHI, M.; KATO, T. An Electrochromic Nanostructured Liquid Crystal Consisting of π -Conjugated and Ionic Moieties. **J. Am.Chem.Soc.**, n. 40, v. 130, p. 3206–132
9. YAZAKI, S. et al. Nanostructured Liquid Crystals Combining Ionic and Electronic Functions. **J. Am.Chem.Soc.**, n. 22, v. 132, may 2010.
10. JEONGHO, J. L. et al. Discotic Ionic Liquid Crystals of Triphenylene as Dispersants for Orienting Single-Walled Carbon Nanotubes. **Angew. Chemie**, n.51 v.34, 8490–8494, 2012.

11. YAMANAKA, N. et al. Ionic Liquid Crystal as a Hole Transport Layer of Dye-Densitized Solar Sells. **Chemical Communications**, n. 6, p. 740-2, Feb. 2005.
12. GOOSSENS, K. et al. Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 8, p. 4643-807, Apr. 2016.
13. GEELHAAR, T.; GRIESAR, K.; RECKMANN, B. 125 years of liquid crystals - a scientific revolution in the home. **Angewandte Chemie int.**, England, v. 52, n. 34, p. 8798-809, Aug. 2013.
14. LEHMANN, O. *Über fliessende krystalle*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, **1889**, v. 8, p. 462-472.
15. SILVA, Danilo H. **Síntese de Cristais Líquidos Iônicos e/ou Discóticos contendo os heterociclos 1, 2,4 e 1,3,4-Oxadiazol**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
16. FRIEEL, G. The Mesomorphic States of Matter. **Annales de Physique**, n. 18, p. 273–474, 1922.
17. COLLINGS, P. et al. **Handbook of Liquid Crystals**. 2.ed. Wiley, 2014.
18. (BLINV, L. M. **Structure and Properties of Liquid Crystals**. Netherlands: Springer, 2010.
19. CHADRASEKHAR, S. **Liquid Crystals**. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
20. COLLINGS, P. J.; HIRD, M. **Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics**. CRC Press, 1997.
21. BUSHBY, R. J.; KELLY, S. M.; O'NEILL, M. **Liquid Crystalline Semiconductors: Materials, Properties and Applications**. Netherlands: Springer, 2014.

22. KUMAR, S. Self-Organization of Disc-Like Molecules: Chemical Aspects. *Chemical Society Reviews*, v. 35, n. 1, p. 83-109, jan. 2006.
23. TSCHERSKE, C. Amphotropic liquid crystals. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.7, p. 355 - 370, 2002.
24. CONTE, Gilmar. **Síntese e caracterização de materiais funcionais contendo tiadiazol: materiais mesomórficos e complexos de lantanídeos**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
25. SEDDON, J. M. Lyotropic Liquid Crystals. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 8, n. 6, p. 424-425, 2004.
26. BECHTOLD, I. H. Cristais líquidos: Um sistema Complexo de Simples Aplicação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 3, p. 333 - 342, agosto 2005.
27. AXENOV, K. V.; LASCHAT, S. Thermotropic Ionic Liquid Crystals. **Materials**, v. 4, n. 12, p. 206-259, 2011.
28. BUSHBY, R. J.; KAWATA, K. Liquid Crystals That Affected the World: Discotic Liquid Crystals. **Liq. Cryst.**, 38 (11–12), p.1415–1426, 2011.
29. KUMAR, S.; PAL, S. K. Ionic Discotic Liquid Crystals: Synthesis and Characterization of Pyridinium Bromides Containing a Triphenylene Core. **Tetrahedron Letters**, v. 46, n. 23, p. 4127-4130, 2005.
30. H. STEGEMEYER, G. E. **Liquid Crystals**. Berlin: Springer-Verlag, 2013.
31. ALVAREZ FERNANDEZ, A.; KOUWER, P. H. Key Developments in Ionic Liquid Crystals. *Int. Journal of Molecular Sciences*, v. 17, n. 5, 2016.
32. BINNEMANS, K. Ionic Liquid Crystals. **Chemical Reviews**, v.105, n. 11, sept. 2005.

33. JAROSZ, T.; LAPKOWSKI, M.; LEDWON, P. Advances in star-Shaped pi-conjugated systems: properties and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 35, n. 11, p. 1006-32, Jun. 2014.
34. ZENG, Q. et al. Theoretical Studies on the Derivatives of tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine as High Energetic Compounds. **RSC Advances**, v. 6, n. 7, p. 5419-5427, 2016.
35. GLANG, S.; SCHMITT, V.; DETERT, H. Tristriazolotriazines – A Novel Heteroaromatic Core for Discotic Liquid Crystals. In: 36th German Topical Meeting on Liquid Crystals, 2008, p. 125-128
36. DETERT, H.; LEHMANN, M.; MEIER, H. Star-Shaped Conjugated Systems. **Materials**, v. 3, n. 5, p. 3218-3330, 2010.
37. SOLOMONS, T. W. G. **Organic Chemistry**. Wiley, 1996.
38. SINGH, S; DUNMUR, D.A. **Liquid Crystals: Fundamentals**. WSPC, 2002.
39. CARLTON, R. A. **Pharmaceutical Microscopy**. Springer: 2011
40. AZÁROFF, L. V. Molecular Crystals and Liquid Crystals X-Ray Diffraction by Liquid Crystals. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.60, p.73-97, 1980.
41. SUSTMANN, R. A Simple Model for Substituent Effects in Cycloaddition Reactions. **Tetrahedron Lett.** 12 (29), p.2717–2720, 1971.
42. CONTE, Gilmar. **Síntese Regiosseletiva de Cristais Líquidos Contendo O Heterociclo Isoxazol**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
43. GOTHELF, K. V.; JORGENSEN, K. A. Asymmetric Metal-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions. **Chem. Rev.** 98 (2), p. 863–909, 1998.

44. GLANG, S. et al. Arylethynyl-Substituted Tristriazolotriazines: Synthesis, Optical Properties, and Thermotropic Behavior. **European J. Org. Chem**, 2014.
45. Windisch, Alana C. **Síntese De Cristais Líquidos Discóticos Derivados Do Núcleo Trifenol Tris-[1,2,4]-Triazolo-[1,3,5]- Triazina**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.
46. Carey, F. A. **Química Orgânica**. Vol. 1. McGraw Hill, 2009.
47. MCMURRY, J. **Organic Chemistry**. 8.ed. Cengage Learning, 201.
48. Carey, F. A. **Química Orgânica**. Vol. 2. McGraw Hill, 2009.