

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**MATHEUS JULIAN CRUZ GOMES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS  
CURVADOS DERIVADOS DA DIBENZALACETONA**

**CURITIBA**

**2021**

**MATHEUS JULIAN CRUZ GOMES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS  
CURVADOS DERIVADOS DA DIBENZALACETONA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado a 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 à obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Molin

Coorientador: Prof. Dr. Eduard Westphal

**CURITIBA**

**2021**



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

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

**MATHEUS JULIAN CRUZ GOMES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS CURVADOS  
DERIVADOS DA DIBENZALACETONA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Química da Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 06 de dezembro de 2021

---

Prof. Dr. Fernando Molin  
Doutor  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Prof. Dr. Eduard Westphal  
Doutor  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Cristiane Pilissão  
Doutora  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Me. Gustavo Sérgio dos Santos  
Mestre  
Universidade Federal de Santa Catarina

**Curitiba**  
**2021**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus! Que me permitiu vivenciar esse momento e esteve comigo ao longo de minha vida, não somente nestes anos como universitário, mas que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode conhecer.

Agradeço também ao meu orientador Prof. Fernando Molin por me ajudar e sempre estar disponível quando mais precisava.

Agradeço ao meu coorientador Prof. Eduard Westphal que me ensinou e acompanhou por toda essa jornada de estudos, relatórios e congressos. Pelo entusiasmo e incentivo na pesquisa que me trouxe até aqui. Muito obrigado pela paciência, compreensão e apoio por todos esses anos.

Sou muito grato aos meus amigos do LM<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, em especial ao Wilson, Monike e Gustavo que me ajudaram grandemente na rotina do laboratório e que sempre estiveram dispostos a responder meus questionamentos. Ao Carlos, Guilherme, Thiago, Mayana, pelo companheirismo, e conversas durante os intervalos.

Ao Renan Munhoz, minha dupla, por todas as noites viradas fazendo trabalhos e estudando, nas diversas viagens de ônibus e nas ocasionais idas ao cinema.

Gostaria também de agradecer a UTFPR, CNPq, Capes e INEO pelo auxílio financeiro. Ao LAMAQ-UTFPR, Centro de RMN-UFPR, LDRX-UFSC e Prof. Hugo Gallardo pelo livre acesso aos equipamentos necessários, bem como aos técnicos pelo tempo disponibilizado para realizar as análises.

Agradeço também a minha família, que desde pequeno me mostraram os caminhos do estudo e da persistência. Se cheguei até aqui, foi pelo apoio e suporte de vocês. Sou muito grato aos meus pais, pelo carinho e compreensão e aos meus irmãos, que sempre me acompanharam, principalmente nos momentos de descanso.

Agradecimento especial a minha noiva Maria Caroline, por estar ao meu lado, ser minha estrela guia e por me ajudar nos momentos difíceis. Você é muito incrível, sou muito grato por nossas jornadas se encontrarem na UTFPR. Eu te amo muito, até o infinito e além, para sempre!

“São as perguntas que não sabemos responder  
que mais nos ensinam. Elas nos ensinam a  
pensar. Se você dá uma resposta a um homem,  
tudo o que ele ganha é um fato qualquer. ”  
(Patrick Rothfuss, O Temor do Sábio, 2011).

## RESUMO

Cristais líquidos (CLs) são substâncias que apresentam simultaneamente fluidez, característica do estado líquido, e organização molecular e anisotropia, características do estado sólido. Eles são amplamente investigados tanto na perspectiva científica, onde buscam-se novas formas de auto-organização, novas aplicações e agregar conhecimento à área, quanto na pesquisa de caráter tecnológico, na produção de dispositivos optoeletrônicos mais robustos e eficientes. A finalidade desse trabalho foi sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades de CLs derivados da (1E,4E)-1,5-bis(4-hidroxifenil)-penta-1,4-dien-3-ona, um centro rígido naturalmente curvado e de fácil obtenção, forte momento dipolar transversal e não explorado em CLs. O centro rígido foi sintetizado por dupla condensação aldólica entre a acetona e o 4-hidroxibenzaldeído, em meio ácido. Alquilando o centro, gerou-se o produto O-C12, enquanto a esterificação do centro gerou E-C12, um produto mais alongado. As moléculas alvo foram caracterizadas por RMN de  $^1\text{H}$  e tiveram suas propriedades mesomórficas analisadas por DSC, TGA e por MOLP. O produto final O-C12 não exibiu propriedades líquido cristalinas, fundindo diretamente para o líquido isotrópico. Já o produto com centro rígido mais alongado E-C12 apresentou um comportamento complexo, com mesofase típica de CLs curvados. Esses resultados preliminares demonstram a versatilidade desse novo centro rígido curvado, sendo promissor candidato para estudos eletro-ópticos mais avançados.

**Palavras-chave:** Cristais Líquidos Curvados; Síntese Orgânica; Dibenzalacetona.

## ABSTRACT

Liquid crystals (LCs) are substances that show simultaneously fluidity- characteristic of liquid state – and molecular organization and anisotropy – characteristic of the solid state. They are widely investigated both in the scientific perspective, where it seeks new applications, more versatile materials and to deepen the area knowledge, as well as in technological research, in the production of more robust and efficient optoelectronic devices. Therefore, the objective of this work was to synthesize and investigate LCs derived from the (1E,4E)-1,5-bis(4-hydroxyphenyl)penta-1,4-dien-3-one, a naturally curved and easily obtainable bent-core, with a strong transverse dipole moment and unexplored in LCs. The rigid core was synthesized through a double aldol condensation between acetone and 4-hydroxybenzaldehyde, in acidic medium. A direct alkylation reaction of the core generated the product O-C12, while esterification generated E-C12, a long product, having their purity confirmed by <sup>1</sup>H NMR. The mesomorphic properties of the products were investigated by POM and DSC. The product O-C12 did not present liquid-crystalline characteristics, melting directly to the liquid state. On the other hand, the largest product E-C12 showed a complex behavior, with a typical bent-shaped mesophase. These preliminary results demonstrate the versatility of this core being a promising candidate to more advanced optoelectronics studies.

**Palavras-chave:** Bent-shaped liquid crystals; Organic synthesis; Dibenzalacetone.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura do benzoato de colesterila.....	13
Figura 2 - Representação do arranjo molecular das fases cristal (Cr) e líquido isotrópico (Iso) e das mesofases líquido-cristalinas, esmética A (SmA), esmética C (SmC) e nemática (N) .....	14
Figura 3 - Representação esquemática das fases líquido-cristalinas mais comuns de CLLs em sistemas lipídicos/água .....	15
Figura 4 - Representação da anisometria de um CLT calamítico (eixo $X \gg Y$ e $Z$ )..	16
Figura 5 - Representação da organização molecular em mesofases do tipo nemática e esmética em CLT calamítico (vista lateral).....	17
Figura 6 - Representação da anisometria de um CLTd ( $X$ e $Z \gg Y$ ) .....	17
Figura 7 - Representação da organização molecular em mesofases do tipo nemática em CLTd.....	18
Figura 8 - Representação da organização molecular em mesofases do tipo colunar em CLTd.....	18
Figura 9 - (a) Comparação entre as estruturas de CLT calamíticos (esquerda) e curvados (direita); (b) visão superior ilustrando a livre rotação apresentada pelo CLT calamíticos em oposição à rotação restringida dos curvados; (c) formas de representação dos CLT curvados, indicando para que direção está apontado o vértice do mesógeno .....	19
Figura 10 - Representação esquemática da mesofase esmética A ferroelétrica (SmAP <sub>F</sub> ) e antiferroelétrica (SmAP <sub>A</sub> ).....	20
Figura 11 - Representação esquemática da troca de polos na mesofase SmAP <sub>a</sub> (antiferroelétrica) em que a polarização reversa é feita pela rotação das moléculas em torno do eixo vertical formando a mesofase SmAP <sub>f</sub> (ferroelétrica).....	20
Figura 12 - Mesógenos dos CLs curvados, no qual NC significa núcleo central (unidade central curvada), $\alpha$ o ângulo de curvatura e NP são os núcleos periféricos .....	21
Figura 13 - Exemplos de centros curvados tradicionais .....	21
Figura 14 – Exemplos formas de auto-organização de CLT curvados.....	22
Figura 15 - (a) Montagem esquemática de um microscópio óptico com luz polarizada; (b) Textura fan shaped da mesofase SmA; (c) Textura focal cônica da SmC; (d) Textura schlieren de mesofase N; (e) Textura de mesofase Col <sub>h</sub> .....	24
Figura 16 - Esquema do princípio básico de um equipamento de DSC .....	25
Figura 17 - Exemplos de difração de raios X de amostras alinhadas nas mesofases (a) nemática, (b) SmA, (c) SmC e (d) SmC para CLs curvados .....	27
Figura 18 - Moléculas alvo, ressaltando o núcleo curvado em azul .....	30
Figura 19 - Síntese da unidade central .....	31
Figura 20 – Mecanismo resumido de adição e condensação aldólica em meio ácido .....	32
Figura 21 - Síntese do produto final O-C12.....	32
Figura 22 - RMN do composto final O-C12 .....	33
Figura 23 - Síntese do ácido intermediário 3a.....	34



Figura 24 - Síntese do produto final E-C12 .....	34
Figura 25 - RMN do composto final E-C12.....	35
Figura 26 - Curvas das análises termogravimétricas .....	36
Figura 27 (A e B) – Texturas das mesofases do produto observadas por MOLP no resfriamento a partir do estado líquido. As setas indicam a posição dos polarizadores; C - Representação do empacotamento das moléculas na mesofase Conglomerado Escuro (DC) .....	38
Figura 28 - DSC do produto final E-C12.....	40
Figura 29 - Difractogramas obtidos para o produto E-C12.....	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Transições de fase dos compostos finais. T = Temperatura, $\Delta H$ = variação de entalpia.....	39
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>CCD</b>	Cromatografia de Camada Delgada
<b>CL</b>	Cristais Líquidos
<b>CLL</b>	Cristais Líquidos Liotrópicos
<b>CLT</b>	Cristais Líquidos Termotrópicos
<b>CLTd</b>	Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos
<b>Col<sub>h</sub></b>	Colunar Hexagonal
<b>Col<sub>ob</sub></b>	Colunar Oblíqua
<b>Col<sub>r</sub></b>	Colunar Retangular
<b>Cr</b>	Cristal
<b>dba</b>	Dibenzalacetona
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DSC</b>	Calorimetria Diferencial de Varredura
<b>Iso</b>	Líquido isotrópico
<b>MOLP</b>	Microscopia Ótica de Luz Polarizada
<b>N</b>	Nemática
<b>NC</b>	Núcleo Curvado
<b>N<sub>col</sub></b>	Nemática Colunar
<b>N<sub>d</sub></b>	Nemática Discótica
<b>NP</b>	Núcleo Periférico
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>Sm</b>	Esmética
<b>SmA</b>	Esmética A
<b>SmAP<sub>f</sub></b>	Esmética A ferroelétrica
<b>SmAP<sub>a</sub></b>	Esmética A antiferroelétrica

<b>SmC</b>	Esmética C
<b>TEA</b>	Trietilamina
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>TGA</b>	Análise Termogravimétrica
<b>XRD</b>	Difratometria de Raios X

## SUMÁRIO

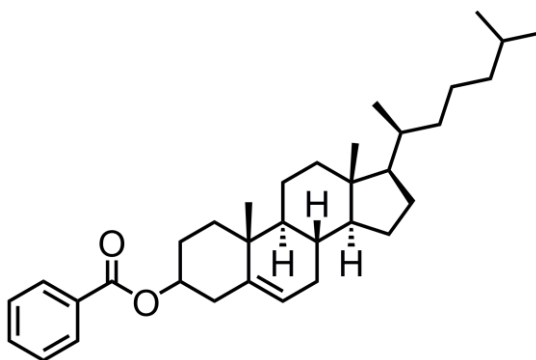
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1 Contexto Histórico</b> .....	<b>13</b>
<b>1.2 Cristais Líquidos</b> .....	<b>13</b>
<b>1.3 Classificação</b> .....	<b>14</b>
1.3.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos (CLTc) .....	16
1.3.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos (CLTd) .....	17
1.3.3 Cristais Líquidos Termotrópicos Curvados (CLTb) .....	19
<b>1.4 Métodos De Caracterização</b> .....	<b>22</b>
1.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	22
1.4.2 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) equipada com sistema de aquecimento de amostras .....	23
1.4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	24
1.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	25
1.4.5 Difratomia de Raios X (XRD) .....	26
<b>1.5 Dibenzalacetona (dba)</b> .....	<b>27</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>29</b>
<b>2.1 Objetivos Específicos</b> .....	<b>29</b>
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>30</b>
<b>3.1 Síntese</b> .....	<b>30</b>
<b>3.2 Comportamento Térmico</b> .....	<b>35</b>
3.2.1 Estabilidade térmica .....	35
3.2.2 Comportamento Líquido-Cristalino .....	36
<u>3.2.2.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) .....</u>	<u>36</u>
<u>3.2.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....</u>	<u>38</u>
<u>3.2.2.3 Difratomia de Raios X .....</u>	<u>40</u>
<b>4 CONCLUSÕES</b> .....	<b>42</b>
<b>5 SEÇÃO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>43</b>
<b>5.1 Técnicas e Equipamentos Utilizados</b> .....	<b>43</b>
5.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	43
5.1.2 Ponto de Fusão e Texturas Líquido-Cristalinas .....	43
5.1.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	43
5.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	44
5.1.5 Difratomia de Raios X (XRD) .....	44
<b>5.2 Síntese e Caracterização</b> .....	<b>44</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Contexto Histórico

Em 1888, o botânico austríaco Friedrich Reinitzer estudando colesteróis e seus derivados, percebeu um comportamento peculiar em um dos derivados por ele preparado, o benzoato de coleslerila (Figura 1). Reinitzer relatou que esse composto apresentava duas temperaturas de fusão. Em 145,5 °C, os cristais passavam para um fluido turvo e em 178,5°C, o fluido clarificava. Além disso, Reinitzer observou um processo de iridescência nas amostras durante o resfriamento delas, logo no aparecimento da turbidez (REINITZER, 1989). Para melhor compreensão desses fenômenos, Reinitzer contactou o físico alemão Otto Lehmann e enviou amostras para que ele pudesse investigar o composto através da microscopia óptica de luz polarizada, sua área de estudo. Lehmann atestou a pureza, os dois pontos de fusão e a birrefringência do benzoato de coleslerila. Em 1889, Lehmann descreveu o benzoato de coleslerila como um “cristal macio”, um “quase líquido”. Originando o termo “cristal fluente”, que posteriormente foi substituído pelo utilizado atualmente: cristal líquido (GOODBY, 2014; WESTPHAL, 2013).

Figura 1 - Estrutura do benzoato de coleslerila



Fonte: Autoria própria (2021)

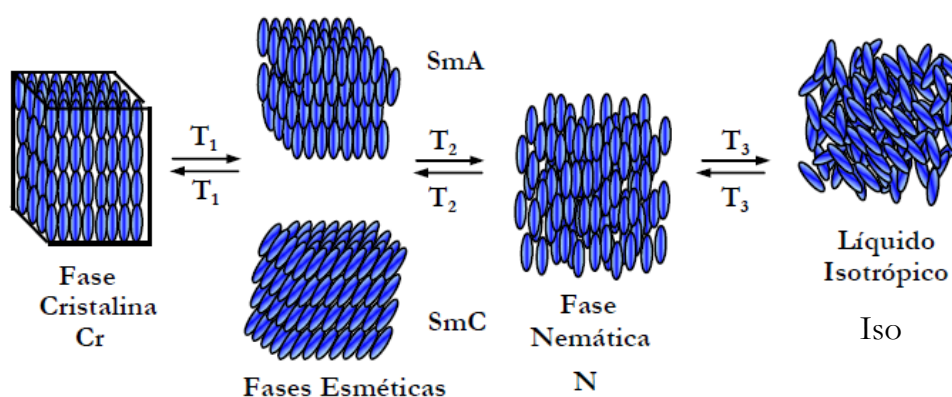
### 1.2 Cristais Líquidos

Os cristais líquidos (CLs), conhecidos como o 4° estado da matéria, são substâncias que apresentam simultaneamente fluidez, característica do estado líquido, e organização molecular, anisotropia e birrefringência, características do

estado sólido. Eles são amplamente investigados tanto na perspectiva científica, onde buscam-se novas aplicações, materiais mais versáteis e agregar conhecimento à área, quanto na pesquisa de caráter tecnológico, na produção de dispositivos optoeletrônicos mais robustos e eficientes. A chave para compreender seu comportamento líquido-cristalino está na organização molecular, que é distinta de acordo com cada classe e subclasse dos cristais líquidos (GOODBY, 2014).

As moléculas que apresentam propriedades líquido-cristalinas são denominadas mesógenos e a fase entre os estados físicos sólido (Cr) e líquido isotrópico (Iso) é chamada de mesofase. A Figura 2 contém três exemplos de mesofases, sendo duas esméticas e uma nemática. Um composto pode apresentar uma ou mais mesofases entre o estado sólido e o líquido isotrópico.

**Figura 2 - Representação do arranjo molecular das fases cristal (Cr) e líquido isotrópico (Iso) e das mesofases líquido-cristalinas, esmética A (SmA), esmética C (SmC) e nemática (N)**



Fonte: WESTPHAL (2013)

### 1.3 Classificação

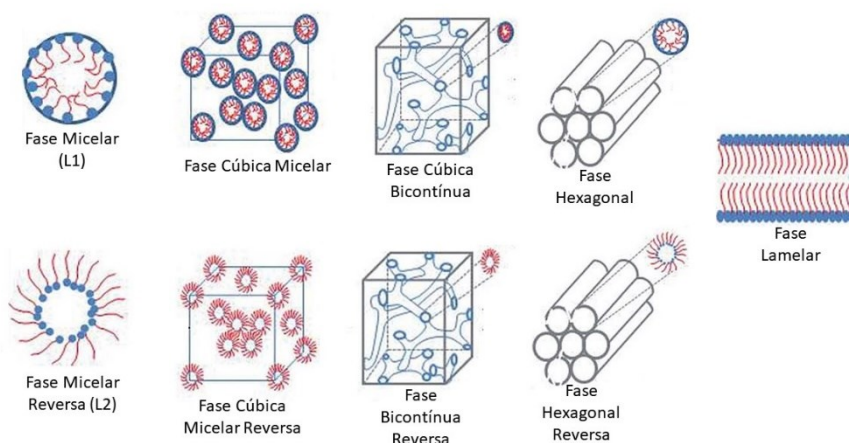
Existem dois tipos de fatores que contribuem majoritariamente para a estabilidade das mesofases: os internos e os externos (LAVRENTOVICH, 1994). Os fatores internos são dependentes da estrutura molecular como graus de movimentação, funções orgânicas do mesógeno, tipo e número de cadeias periféricas. Já os fatores externos independem da estrutura molecular como a concentração, temperatura, luz e campo magnético.

Por existirem diversas moléculas que possuem propriedades líquido-cristalinas, os CLs são classificados em duas categorias de acordo com as

características físico-químicas que promovem o surgimento de um comportamento mesomórfico: os Cristais Líquidos Liotrópicos (CLLs) e os Cristais Líquidos Termotrópicos (CLTs).

Os CLLs são formados por dois ou mais componentes: os mesógenos conhecidos como “micelas” e o solvente (sendo a água o mais utilizado). As moléculas têm estrutura anfifílica, semelhante à dos sabões, apresentando uma longa cadeia apolar (hidrofóbica) e um pequeno grupo polar (hidrofílica). Os CLLs formam superestruturas que se auto organizam no solvente, a fim de minimizar o contato entre as regiões polares e apolares do mesógeno. Essas interações intermoleculares podem resultar em propriedades líquido-cristalinas (Figura 3).

**Figura 3 - Representação esquemática das fases líquido-cristalinas mais comuns de CLLs em sistemas lipídicos/água**



**Fonte: Adaptado de HUANG; GUI (2018)**

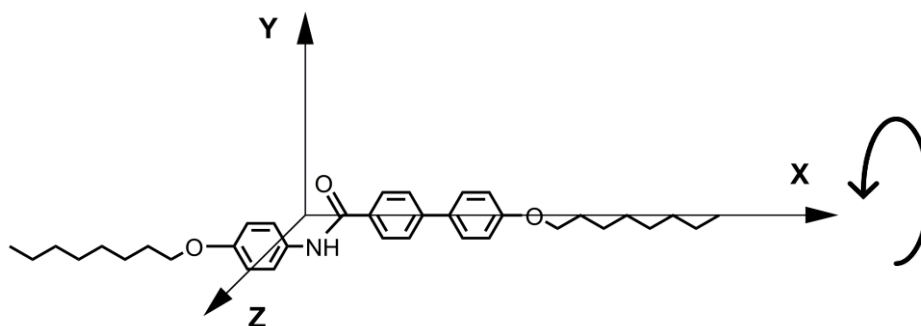
Por outro lado, os CLTs dependem apenas da temperatura e da estrutura das moléculas. O mesógeno é composto por uma estrutura rígida anisométrica (uma ou duas dimensões muito maiores que a terceira) e por segmentos flexíveis conectados a ela. Os CLTs são subdivididos conforme a anisometria das moléculas que por sua vez é diretamente responsável pela forma de auto-organização, propriedades e aplicabilidade. (GOODBY, 2014)



### 1.3.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos (CLTc)

Os Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos (CLTc) são normalmente formados por um centro rígido alongado e por cadeias alifáticas em suas extremidades, sendo que este formato permite a livre rotação ao redor do longo eixo molecular (Figura 4). Em geral, o centro rígido é composto por um ou mais anéis aromáticos ligados por grupos conectores que mantêm a linearidade da molécula. Os CLT calamíticos apresentam anisometria semelhante a um bastão, sendo o comprimento  $\gg$  altura e largura (WESTPHAL, 2013).

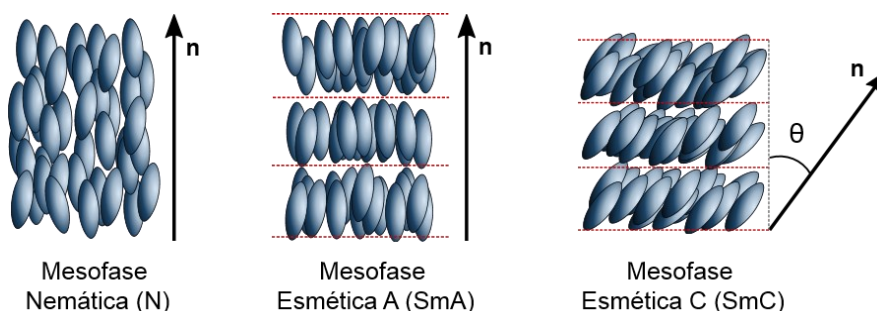
**Figura 4 - Representação da anisometria de um CLT calamítico (eixo X  $\gg$  Y e Z)**



Fonte: SANTOS (2018)

As mesofases mais comuns em CLT calamítico são a nemática (N) e as esmétricas (Sm) (Figura 5). A mesofase nemática é a mais simples e possui um longo histórico de aplicações e estudos. Nessa mesofase, os mesógenos tem seus eixos moleculares orientados de forma majoritariamente paralela (ordem orientacional) e em direção a um diretor (vetor  $n$ ). Apesar disso, é a mesofase menos organizada e mais fluida. Por outro lado, as mesofases esmétricas apresentam maior organização pois, além da ordem orientacional, os mesógenos possuem ordem posicional pela formação de camadas e, em casos mais específicos, podem ainda apresentar um ordenamento dentro das camadas. A mesofase SmA tem suas moléculas orientadas paralelamente entre si e ortogonais ao plano das camadas. Já a SmC tem seus mesógenos com um ângulo  $\theta$  em relação à normal do plano das camadas (RAYNES, 1993).

**Figura 5 - Representação da organização molecular em mesofases do tipo nemática e esmética em CLT calamítico (vista lateral)**

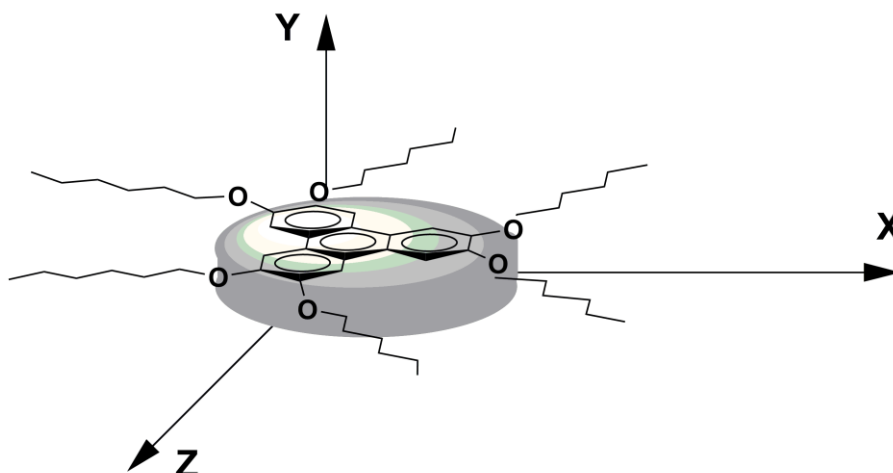


**Fonte: Autoria Própria (2021)**

### 1.3.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos (CLTd)

Os CLTd possuem anisotropia molecular semelhante a um disco achatado, com dimensões de largura e comprimento (eixos X e Z) muito maiores que a altura (eixo Y) (Figura 6). São constituídos de um centro rígido planar, geralmente constituído por anéis aromáticos conjugados ou unidos por grupos conectores, e rodeados normalmente por 6 a 8 cadeias alifáticas na periferia, o que garante a estabilidade da mesofase e são responsáveis pela fluidez do composto.

**Figura 6 - Representação da anisotropia de um CLTd ( $X$  e  $Z \gg Y$ )**

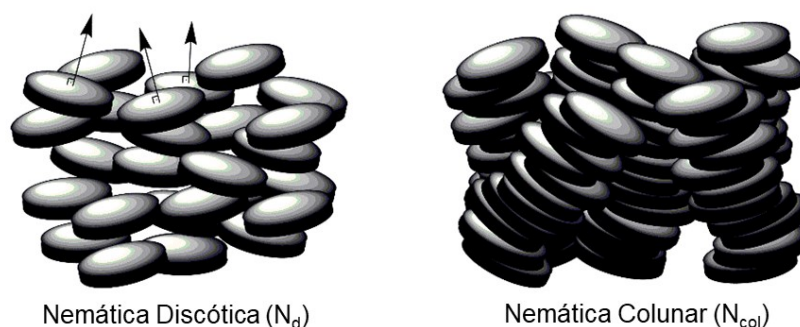


**Fonte: SANTOS (2018)**

Os mesógenos discóticos podem se organizar em duas classes de mesofases: a nemática e a colunar. A mesofase nemática (Figura 7) é subdividida em Nemática

Discótica ( $N_d$ ) e Nemática Colunar ( $N_{col}$ ). A  $N_d$  é menos ordenada, com os mesógenos espalhados uniformemente e apresentando os vetores normais ao plano dos mesógenos apontando para uma direção comum (ordem orientacional). Já a  $N_{col}$ , é mais organizada, com os mesógenos empacotando-se em colunas, as quais se orientam para uma mesma direção sem a formação de camadas e sem uma ordenação lateral. (WÖHRLE et al., 2016)

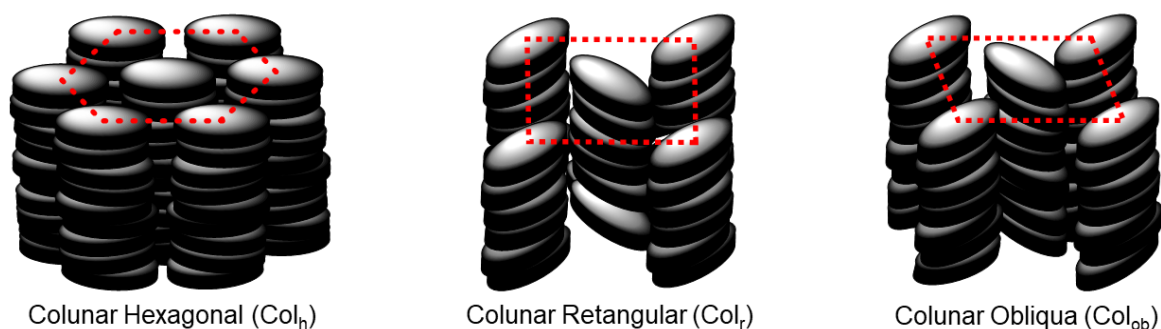
**Figura 7 - Representação da organização molecular em mesofases do tipo nemática em CLTd**



**Fonte: SANTOS (2018)**

Nas mesofases do tipo colunar (Figura 8), os mesógenos apresentam um empacotamento bem definido. Há a formação de colunas que se organizam de forma diferenciada no que se refere ao arranjo lateral bidimensional no espaço, resultando nas mesofases colunar hexagonal ( $Col_h$ ), colunar retangular ( $Col_r$ ) e colunar oblíqua ( $Col_{ob}$ ).

**Figura 8 - Representação da organização molecular em mesofases do tipo colunar em CLTd**

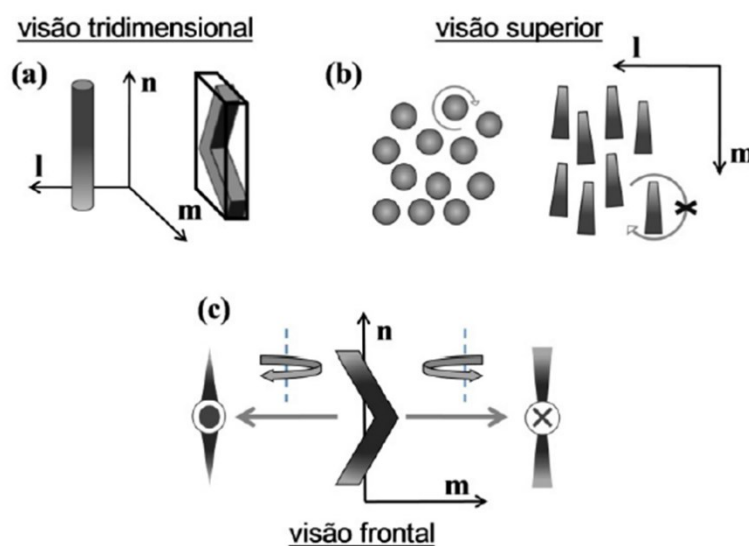


**Fonte: SANTOS (2018)**

### 1.3.3 Cristais Líquidos Termotrópicos Curvados (CLTb)

Os CLTb apresentam uma estrutura central rígida curvada com grupos laterais flexíveis. Devido a anisometria particular, os mesógenos exibem restrição de rotação em torno de seu longo eixo molecular (Figura 9)(ABATTI, 2015).

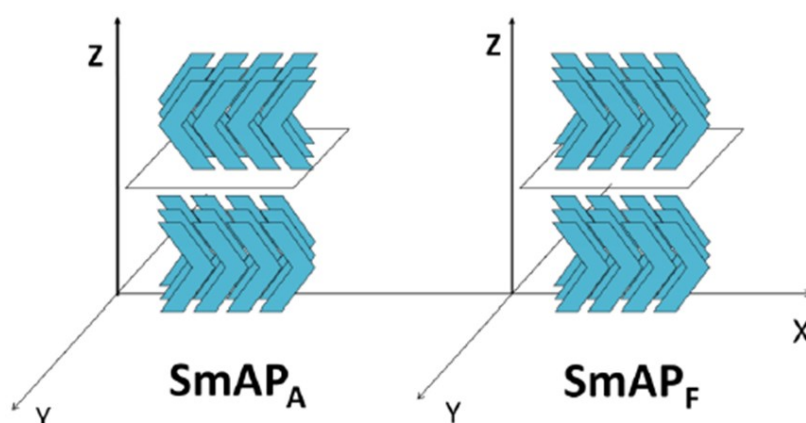
**Figura 9 - (a) Comparação entre as estruturas de CLT calamíticos (esquerda) e curvados (direita); (b) visão superior ilustrando a livre rotação apresentada pelo CLT calamíticos em oposição à rotação restringida dos curvados; (c) formas de representação dos CLT curvados, indicando para que direção está apontado o vértice do mesógeno**



Fonte: WESTPHAL (2013)

Essa restrição pode resultar em um empacotamento molecular mais compacto e que proporciona alinhamento das moléculas curvadas a ponto de gerar uma polarização espontânea nas camadas formadas. Assim, dependendo da orientação das camadas adjacentes, pode-se gerar materiais ferroelétricos, se o vetor de dipolo molecular apontar para a mesma direção ou antiferroelétricos, se o vetor de dipolo molecular apontar para direções opostas (Figura 10) (REDDY; TSCHERSKE, 2006).

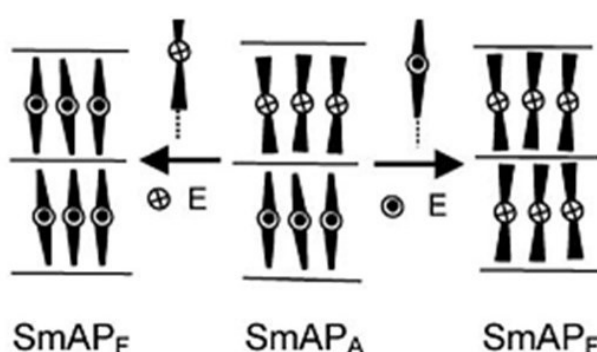
**Figura 10 - Representação esquemática da mesofase esméctica A ferroelétrica ( $SmAP_F$ ) e antiferroelétrica ( $SmAP_A$ )**



Fonte: ABATTI (2015)

Nos sistemas fluidos, a fase antiferroelétrica é mais estável e pode ser interconvertida com a aplicação de um campo elétrico externo a ferroelétrica. Ao retirar o campo elétrico, a forma mais estável retorna. (REDDY et al., 2020; REDDY; TSCHIRSKE, 2006) (Figura 11). Entretanto, em casos específicos, a ferroeletricidade pode ser estabilizada.

**Figura 11 - Representação esquemática da troca de polos na mesofase  $SmAP_a$  (antiferroelétrica) em que a polarização reversa é feita pela rotação das moléculas em torno do eixo vertical formando a mesofase  $SmAP_f$  (ferroelétrica)**

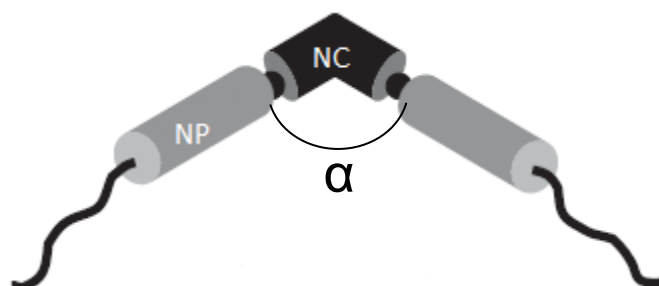


Fonte: REDDY; TSCHIRSKE (2006)

Nos CLTs, o surgimento da mesofase é intimamente dependente da estrutura química do mesógeno. Assim, para gerar mesofases derivadas dos compostos curvados, resultando nas suas propriedades interessantes e não observadas em outras classes de CLs, é necessário que os mesógenos sigam um modelo padrão de

estrutura, esquematicamente apresentado na Figura 12 (REDDY; TSCHERSKE, 2006).

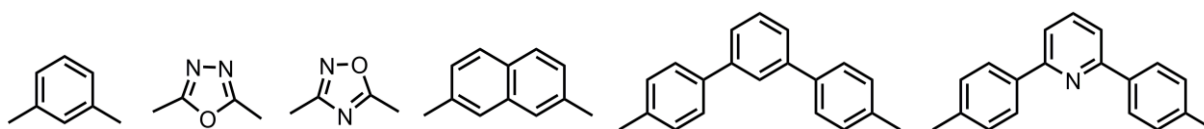
**Figura 12 - Mesógenos dos CLs curvados, no qual NC significa núcleo central (unidade central curvada),  $\alpha$  o ângulo de curvatura e NP são os núcleos periféricos**



Fonte: Adaptado de GOODBY (2014)

O núcleo rígido central curvado, gerador do dipolo molecular, apresenta um ângulo de curvatura ( $\alpha$ ) entre  $105^\circ$  e  $140^\circ$ , podendo ser obtido por anéis aromáticos dissustituídos em posições específicas, por heterociclos ou por anéis condensados (Figura 13) (REDDY; TSCHERSKE, 2006; TAKEZOE; EREMIN, 2019). Os grupos conectores que permitem o alongamento da estrutura do mesógeno, variabilidade na flexibilidade e momento dipolar do mesógeno, são os tradicionalmente utilizados em CLs, como ésteres, azos, éteres, iminas, alcenos, alcinos, etc. Além disso, nas extremidades dos mesógenos, longas cadeias alifáticas devem estar presentes, sendo normalmente uma cadeia longa em cada lado (podendo 1 delas ser substituída por um grupo polar)(KORBLOVA et al., 2016; WESTPHAL et al., 2019a).

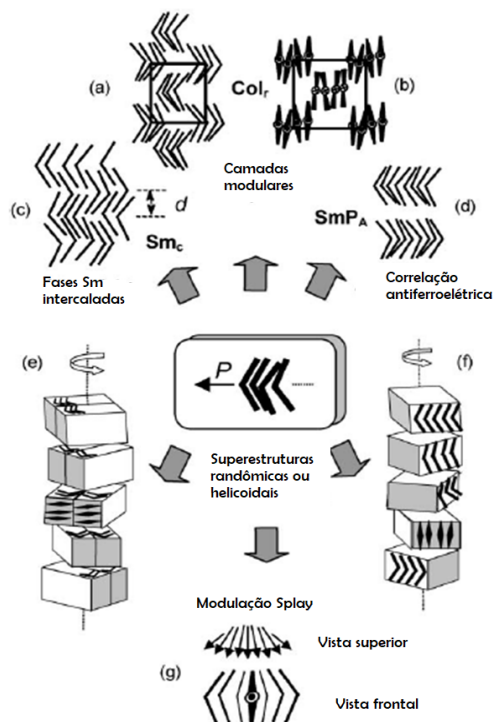
**Figura 13 - Exemplos de centros curvados tradicionais**



Fonte: Autoria própria (2021)

Em razão da curvatura do mesógeno, os CLT curvados apresentam uma variedade de mesofases como as nemáticas biaxiais, as colunares, esmétricas polares exemplificadas na Figura 14, além de outras formas mais complexas de auto-organização (GALLARDO et al., 2011; REDDY; TSCHERSKE, 2006; WESTPHAL et al., 2016).

Figura 14 – Exemplos formas de auto-organização de CLT curvados



Fonte: Adaptado de REDDY; TSCHERSKE (2006)

## 1.4 Métodos de Caracterização

É necessário o uso de diferentes técnicas de caracterização a fim de comprovar a estrutura e pureza dos produtos sintetizados para que a investigação das propriedades térmicas e mesomórficas seja mais precisa. Portanto, é importante conhecer como essas técnicas funcionam e quais informações e resultados podem ser obtidos a partir delas.

### 1.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de RMN é a técnica mais valiosa disponível para síntese orgânica. A técnica mapeia átomos e auxilia na elucidação de pureza e estruturas moleculares. Muitos núcleos atômicos (por exemplo  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) se comportam como se estivessem girando ao redor de um eixo, semelhante ao movimento da Terra. Esses núcleos apresentam uma distribuição de carga esférica uniforme que em rotação geram o momento magnético de spin. Na ausência de forças externas, os momentos magnéticos de spin dos variados núcleos em uma amostra possuem sentidos (ou orientações) aleatórios, mas na presença de um campo magnético eles

se alinham anti ou paralelamente ao campo externo. Existe uma pequena diferença de energia entre os dois estados (antiparalelo e paralelo) fazendo com que os spins prefiram o de menor energia (antiparalelo). Feito o alinhamento dos spins com o campo magnético, os núcleos são irradiados com radiação eletromagnética com frequência específica para que os spins com menores energias sejam excitados e girem para a outra orientação, fenômeno conhecido como ressonância. Ao relaxarem para o estado fundamental, os núcleos emitem energia numa frequência específica que depende das características do ambiente químico que o núcleo se encontra (com qual átomo esse núcleo está ligado, o tipo de ligação, o solvente em que está solubilizado e etc.). Assim, com base nas informações obtidas para os diferentes átomos da molécula, o espectro de RMN apresenta informações que permitem investigar a estrutura molecular e a pureza do composto analisado (MCMURRY, 2014; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

#### 1.4.2 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) equipada com sistema de aquecimento de amostras

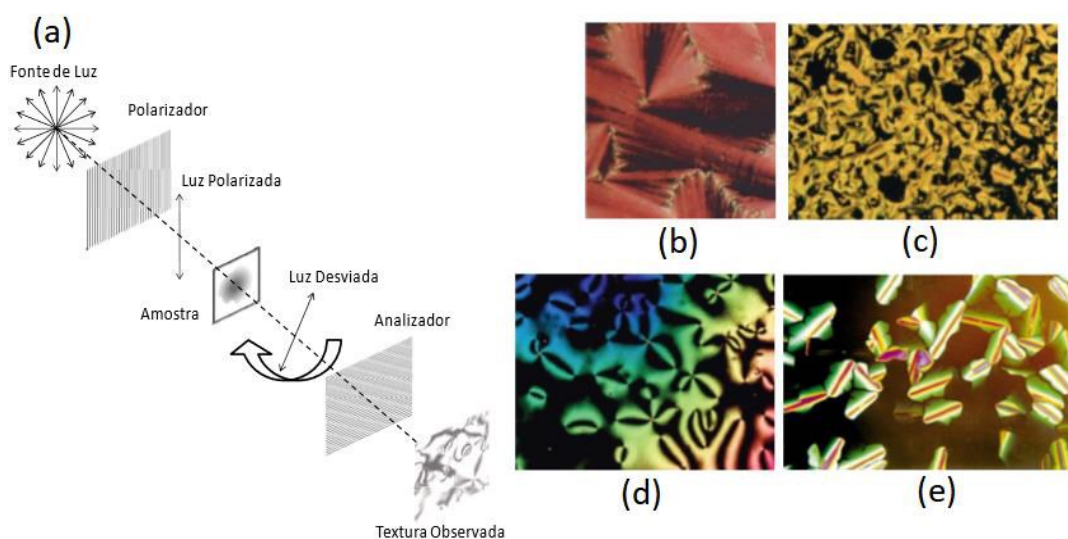
Através dessa técnica é possível determinar o ponto de fusão, transições de fase e suas respectivas temperaturas. O aparelho do MOLP possui dois polarizadores dispostos de forma cruzada entre si e a amostra é posicionada entre eles (Figura 15, a). Assim, se a luz passar por um material que não desvia o plano da luz polarizada, a luz é extinguida e nada será observado pelo observador. Isso acontece para líquidos contidos de moléculas aquirais, sólidos amorfos e para regiões sem amostra. Entretanto, para sólidos cristalinos, que são materiais birrefringentes, a luz é desviada ao passar pelo material, passando pelo segundo polarizador e chegando ao observador. Cristais líquidos, por serem materiais anisotrópicos, também apresentam birrefringência, o que os permite serem investigados por MOLP.

Para CLTs, a temperatura é um fator determinante das propriedades mesomórficas, e para que as mesofases possam ser observadas, é necessário o sistema de aquecimento/resfriamento de amostras. Um material líquido cristalino, após a fusão, apresenta fluidez e birrefringência na mesofase. Cada mesofase está diretamente relacionada a como as moléculas se organizam, e assim, cada mesofase apresenta um padrão no desvio da luz polarizada – as texturas (Figura 15, b - e).



Portanto, pela investigação do material via MOLP equipado com sistema de aquecimento, é possível afirmar se o composto é um CL além de informações preliminares sobre a mesofase observada. (OLIVEIRA; WESTPHAL, 2019)

**Figura 15 - (a) Montagem esquemática de um microscópio óptico com luz polarizada; (b) Textura fan shaped da mesofase SmA; (c) Textura focal cônica da SmC; (d) Textura schlieren de mesofase N; (e) Textura de mesofase Col<sub>h</sub>**



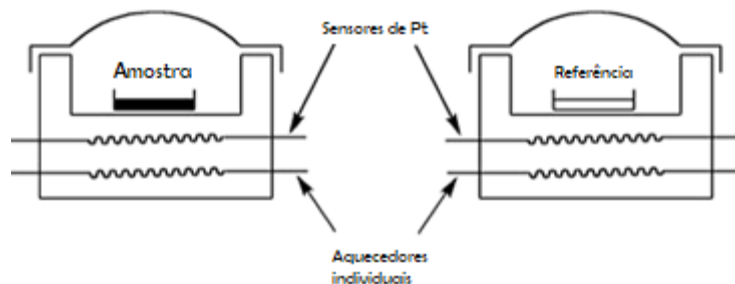
Fonte: WESTPHAL (2013)

MOLP é uma técnica indispensável para análise de CLs e é fundamental na investigação dos materiais, sendo complementada com dados de DSC e XRD para caracterização completa do material. Em alguns casos específicos, outras técnicas complementarem também se fazer necessárias.

#### 1.4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*, é uma técnica auxiliar que complementa as informações obtidas por MOLP. Essa técnica fornece valores mais precisos das temperaturas de transição de fase e os valores de energia envolvidos. Além disso, permite a visualização de transições de fases que não geram modificações de textura no MOLP. A análise consiste no aquecimento ou arrefecimento de uma amostra a uma taxa controlada e monitoramento contínuo do fluxo de calor entre a referência e a amostra. A Figura 16 apresenta o princípio básico de um equipamento de DSC.

**Figura 16 - Esquema do princípio básico de um equipamento de DSC**



**Fonte: Adaptado de WESTPHAL (2013)**

Através do perfil do termograma obtido para determinada amostra, é possível se obter informações adicionais se a amostra apresenta comportamento líquido-cristalino. Para um cristal líquido, normalmente mais picos de transição de fases são observados no aquecimento e/ou no resfriamento, indicando a passagem de estados cristalinos, para mesofases e o estado líquido isotrópico, em comparação a um sólido ordinário. As transições entre mesofases e/ou mesofases e estado líquido praticamente não apresentam histerese térmica (entre aquecimento e resfriamento), o que é um indício que auxilia na atribuição das transições. Além disso, as informações das entalpias auxiliam na caracterização das mesofases, já que transições de estado sólido para líquido isotrópico ou para um cristal líquido exibem energias mais altas ( $20-100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) enquanto transições entre mesofases ou de mesofase para o estado líquido são relativamente mais baixas ( $1-10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). (BODEN et al., 2008; COLLINGS; HIRD, 2017)

Assim, através dos termogramas que informam os dados de entalpia envolvidos nas transições de fases bem como suas temperaturas é possível obter informações importantes e complementares para se confirmar a existência de propriedades mesomórficas observadas preliminarmente no MOLP. (SANTOS, 2018)

#### 1.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

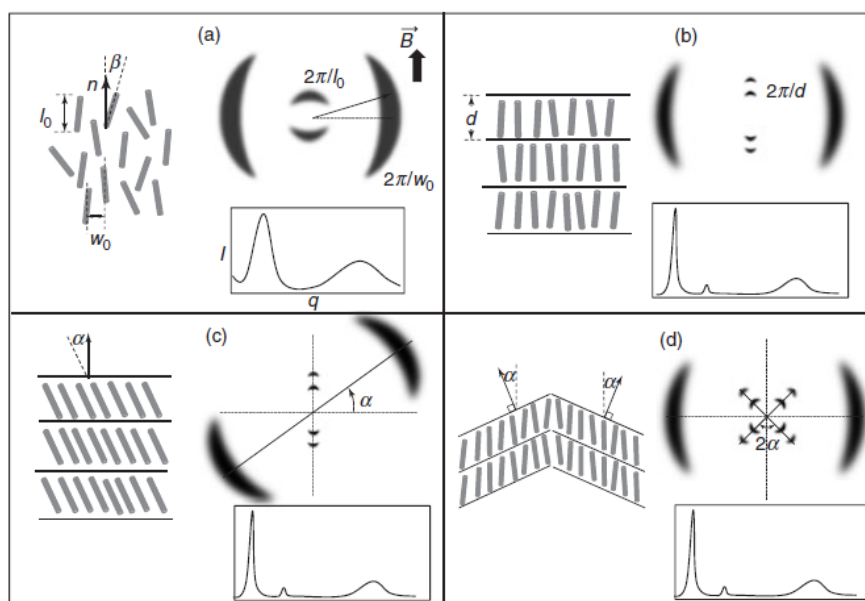
A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise instrumental que mede a variação de massa da amostra em relação a temperatura e/ou tempo enquanto é submetido a uma variação controlada de temperatura. Essa técnica é realizada para o conhecimento da estabilidade térmica do material. A análise consiste

em colocar a amostra em um sistema de pesagem de alta resolução, em atmosfera controlada, e aquecimento constante. Com o aquecimento do sistema, a amostra vai sendo decomposta e a diferença na massa é detectada pela balança. O resultado é um termograma de porcentagem de massa pelo tempo, sendo possível se determinar a temperatura em que o material começa a se decompor, bem como o perfil de composição, quando necessário. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009)

#### 1.4.5 Difratometria de Raios X (XRD)

A Difratometria de Raios X é uma técnica que permite determinação do padrão de repetibilidade em estruturas organizadas, como em compostos cristalinos ou de outros tipos de fases, como as mesofases dos cristais líquidos, onde também existe uma organização estrutural. A técnica se baseia no princípio de que cristais servem como redes de difração. Sendo assim, os padrões de difração podem ser interpretados como interferência de raios refletidos pela amostra, seguindo a Lei de Bragg. A vantagem dessa técnica é a diferenciação das mesofases pelos padrões obtidos, já que cada mesofase tem um padrão de espalhamento característico (Figura 17).

**Figura 17 - Exemplos de difração de raios X de amostras alinhadas nas mesofases (a) nemática, (b) SmA, (c) SmC e (d) SmC para CLs curvados**



Fonte: AGRA-KOOIJMAN; KUMAR (2014)

Através da técnica, pode-se ainda identificar a organização orientacional e posicional das moléculas na mesofases, tamanho das camadas e discos, uniformidade da organização molecular, bem como outras informações valiosas da mesofase. Portanto, a análise de XRD é indispensável para a caracterização mais aprofundada de materiais líquido cristalinos.

### 1.5 Dibenzalacetona (dba)

A dibenzalacetona (1,5-difenil-1,4-pentadien-3-ona), é uma cetona  $\alpha,\beta$  insaturada, curvada e não aromática. A dba é obtida através de uma dupla condensação aldólica entre a acetona e o 4-hidroxibenzaldeído, reação explorada em aulas de química orgânica experimental na graduação. (MURTINHO; SERRA; PINEIRO, 2010)

Existem diversas aplicações para a dba devido a sua estrutura molecular, como:

- a) um antioxidante (HANDAYANI; ARTY, 2008);
- b) componente na composição de protetores solares (MURTINHO; SERRA; PINEIRO, 2010);

c) catalisador e ligante em reações envolvendo Pd (AMATORE et al., 1997).

Neste projeto, buscou-se uma nova aplicação para derivados da dibenzalacetona, agregando ainda mais possibilidades a esse material. Com isso, buscou-se avaliar a efetividade e versatilidade do centro no preparo de uma classe especial de cristais líquidos, algo até então inédito para o DBA.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo foi sintetizar e investigar um derivado da dibenzalacetona como um novo núcleo gerador de curvatura e, através dele, produzir moléculas curvadas com diferentes substituintes periféricos, almejando a estabilização de propriedades líquido-cristalinas do tipo curvada.

### 2.1 Objetivos Específicos

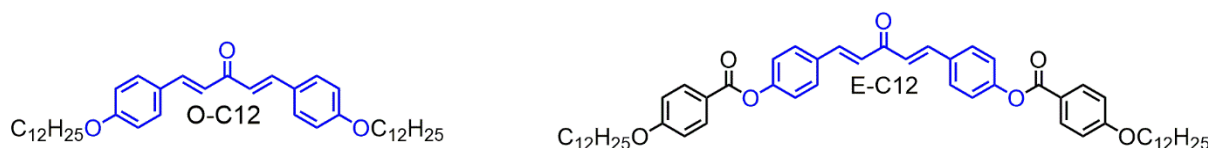
1. Síntese, purificação e caracterização do derivado da dibenzalacetona, o núcleo gerador de curvatura.
2. Síntese, purificação e caracterização do ácido carboxílico intermediário.
3. Síntese, purificação e caracterização dos diferentes produtos finais.
4. Caracterização estrutural e da pureza dos produtos finais através de RMN de  $^1\text{H}$ .
5. Caracterização térmica e líquido cristalina dos produtos finais através das técnicas Microscopia de Luz Polarizada (MOLP), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de Raios X (XRD).
6. Investigar o tamanho mínimo de comprimento molecular para geração de mesomorfismo.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Síntese

Para a realização desse trabalho, planejou-se a síntese, purificação, caracterização e investigação de 2 moléculas curvadas derivadas da dibenzalacetona, as quais estão apresentadas na Figura 18. As moléculas foram planejadas para possuírem diferentes tamanhos do centro rígido, permitindo se investigar a influência dessas modificações sobre as propriedades, bem como a robustez do novo centro curvado.

**Figura 18 - Moléculas alvo, ressaltando o núcleo curvado em azul**



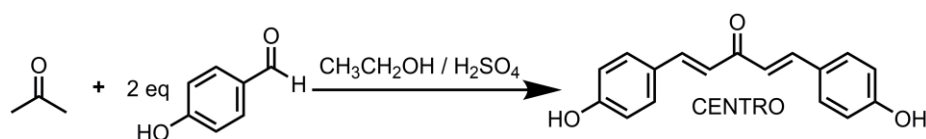
**Fonte: Autoria Própria (2021)**

As metodologias sintéticas que foram empregadas nesse trabalho envolveram:

- Dupla condensação aldólica em meio ácido para a síntese da unidade central (Figura 19).
- Eterificação de Williamson e oxidação de aldeídos via  $\text{KMnO}_4$  para a síntese dos ácidos carboxílicos intermediários.
- Eterificação de Williamson e esterificação via cloreto de ácido para a síntese dos produtos finais.

Todos os produtos finais foram sintetizados a partir da unidade central, a qual foi obtida através de uma dupla condensação aldólica entre a acetona e o 4-hidroxibenzaldeído em meio ácido (Figura 19).

**Figura 19 - Síntese da unidade central**

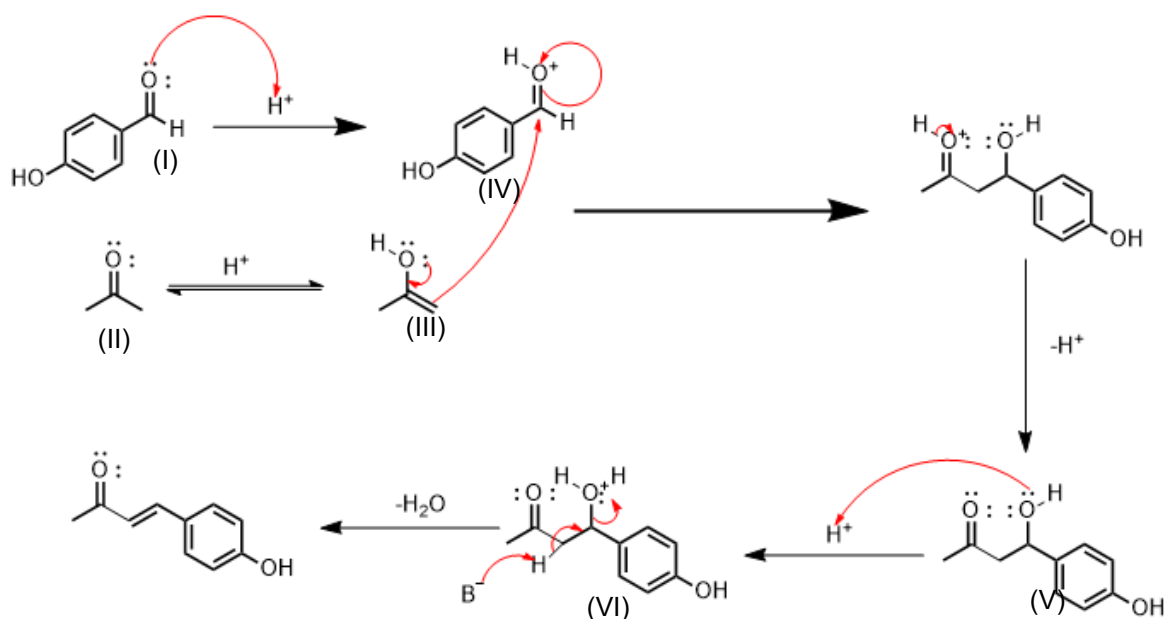


**Fonte: Autoria Própria (2021)**

O mecanismo dessa reação está apresentado na Figura 20 para um dos lados da molécula. Após a primeira condensação, o outro lado reagirá através de um processo análogo. O mecanismo se inicia com a protonação do oxigênio carbonílico do 4-hidroxibenzaldeído, deixando o carbono carbonílico ainda mais eletrofílico (I). Em paralelo, a acetona sofre uma tautomerização ceto-enólica promovida pelo meio ácido da reação (II). Os elétrons da dupla ligação (III) irão atacar a carbonila do 4-hidroxibenzaldeído protonado (IV) formando uma nova ligação C-C e resultando no aldol após a desprotonação da carbonila da acetona (V). Posteriormente, o meio ácido promoverá a protonação da hidroxila do composto V, resultando no intermediário VI. A abstração de um hidrogênio do carbono vizinho por uma base resultará na formação de uma ligação dupla C=C, ao mesmo tempo em que a hidroxila protonada sai da molécula em forma de água, resultando em metade da molécula projetada. Sendo assim esse mecanismo se repete novamente para formar a molécula simétrica.



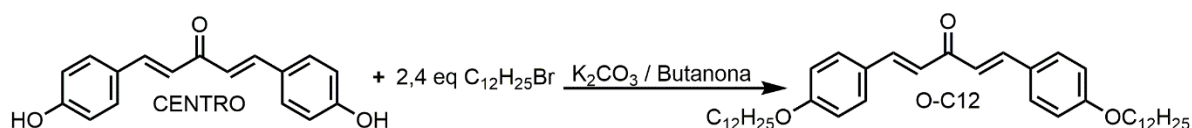
Figura 20 – Mecanismo resumido de adição e condensação aldólica em meio ácido



Fonte: Autoria Própria (2021)

Para a síntese do primeiro produto final, o **CENTRO** foi alquilado com 1-bromododecano, gerando o produto final **O-C12** (Figura 21).

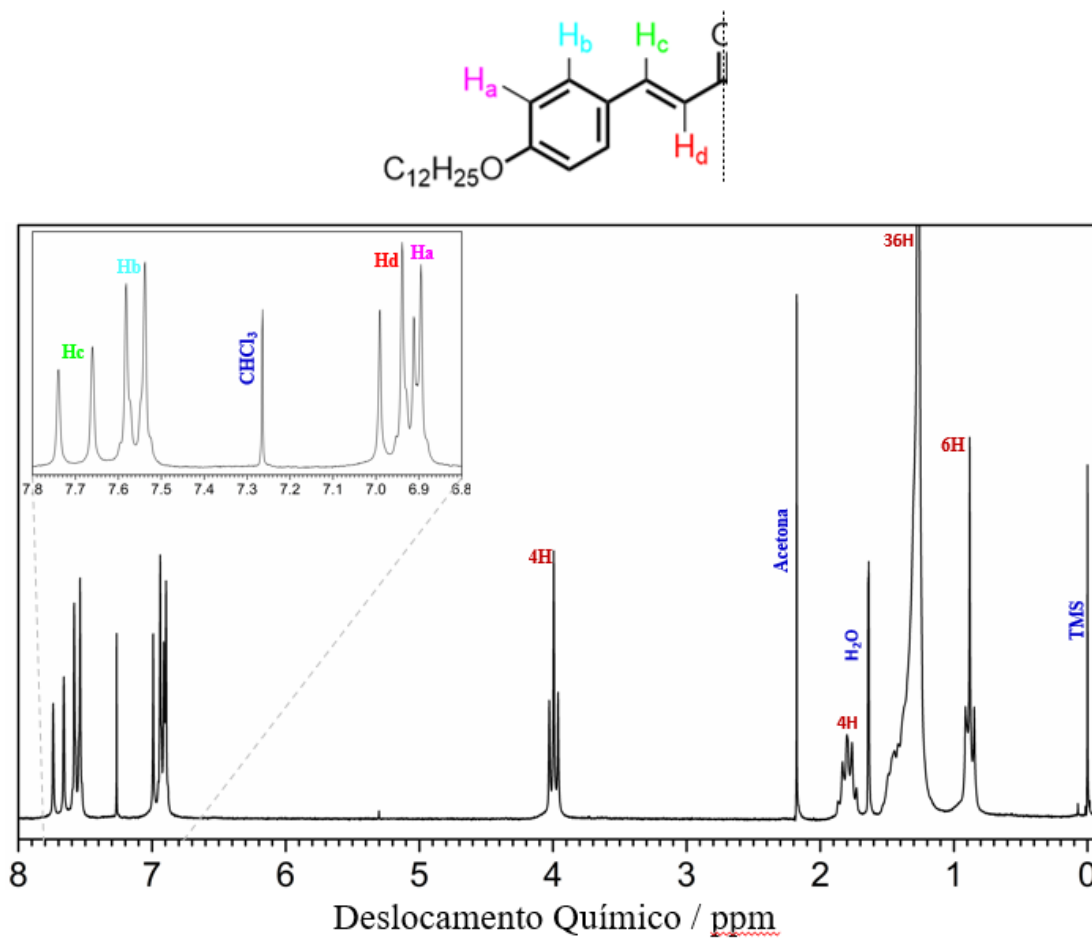
Figura 21 - Síntese do produto final O-C12



Fonte: Autoria Própria (2021)

O produto obtido apresentou alta pureza, assim como está constatado no RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 22). No espectro do produto **O-C12**, são possíveis observar os 2 dubletos referentes aos hidrogênios ligados aos anéis aromáticos (6,90 e 7,60 ppm), bem como os 2 dubletos com maior constante de acoplamento (15,9 Hz) em 7,00 e 7,70 ppm, os quais se referem aos hidrogênios vinílicos da ligação dupla C=C. Esse valor de constante de acoplamento para os H vinílicos indica que as ligações duplas estão em configuração *trans*. Por fim, o tripleto em 4,00 ppm, juntamente com os sinais em menores deslocamentos químicos (1,80, 1,30 e 0,90 ppm), confirmam a alquilação e presença das longas cadeias alcóxi.

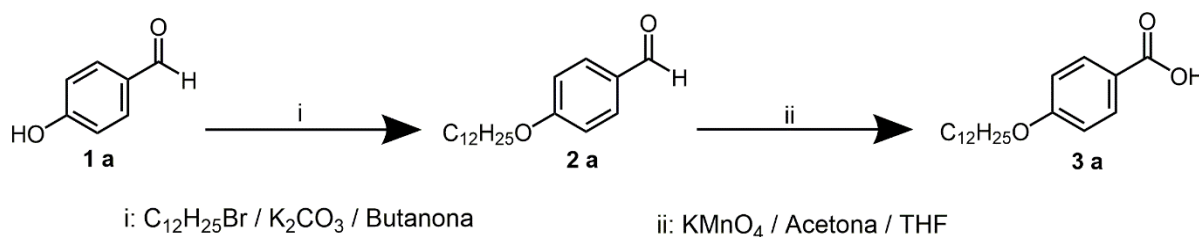
Figura 22 - RMN do composto final O-C12



Fonte: Autoria Própria (2021)

Seguindo uma rota sintética convergente, foi sintetizado o ácido carboxílico, iniciando-se por uma alquilação de Williamson do 4-hidroxibenzaldeído, seguida de oxidação do grupo funcional aldeído com  $\text{KMnO}_4$  (Figura 23).

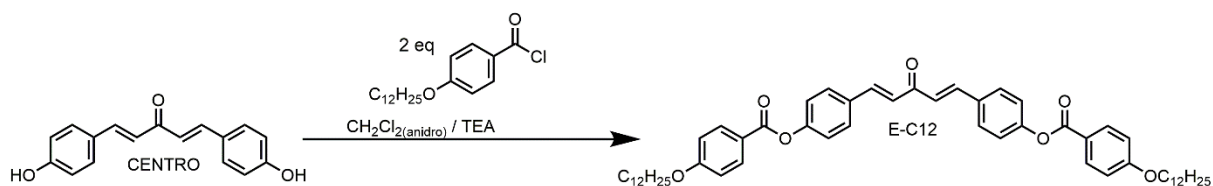
**Figura 23 - Síntese do ácido intermediário 3a**



Fonte: Autoria Própria (2021)

O outro produto foi preparado através da esterificação com o ácido carboxílico **3a**. Nesta, o ácido **3a** foi convertido no respectivo cloreto de ácido pela reação com SOCl<sub>2</sub> na presença de quantidade catalítica de DMF, seguido então pela reação com a unidade central (**CENTRO**) na presença de uma base, resultando no produto **E-C12** (Figura 24).

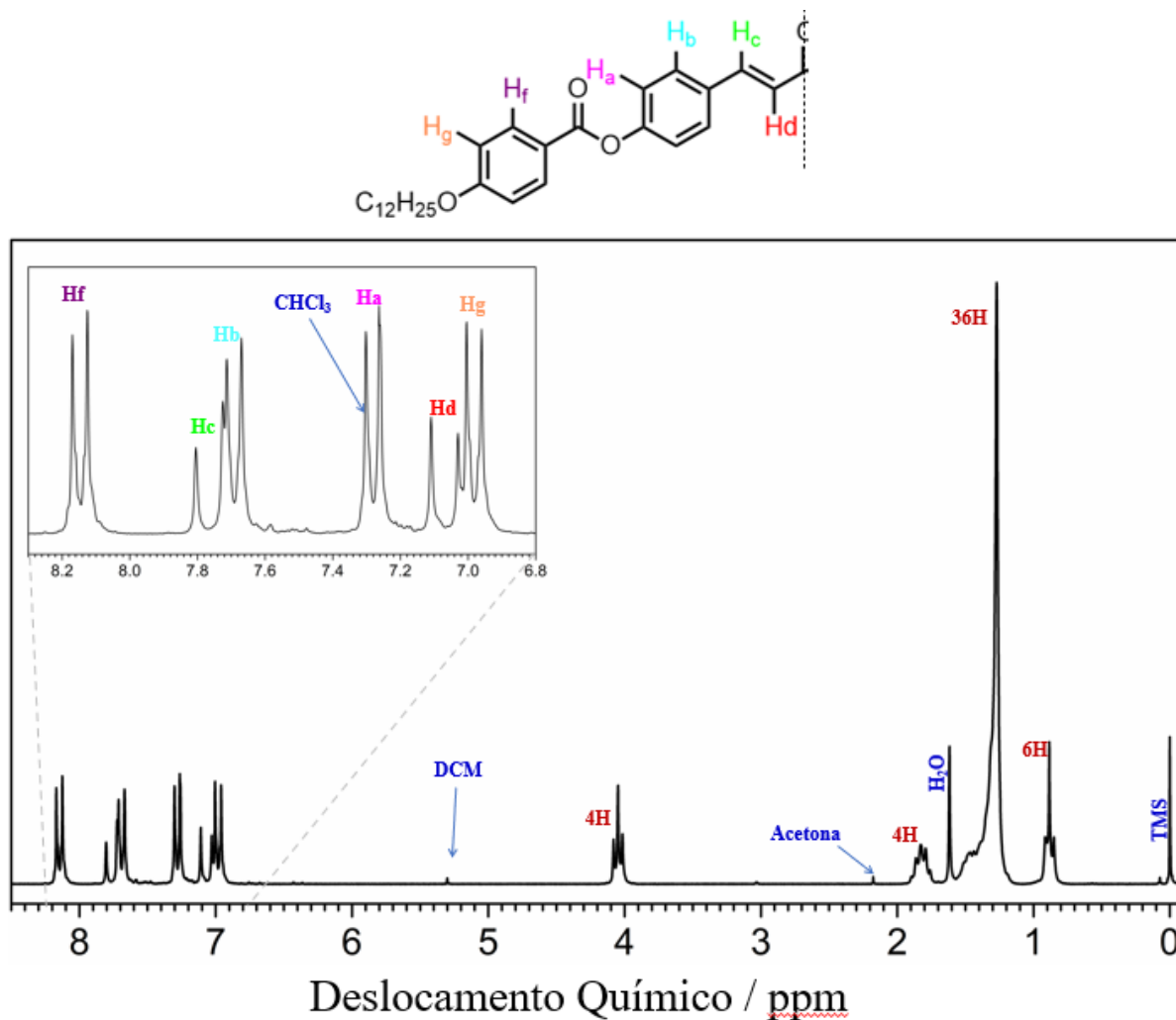
**Figura 24 - Síntese do produto final E-C12**



Fonte: Autoria Própria (2021)

O produto **E-C12** apresentou alta pureza, assim como está exemplificado no RMN de <sup>1</sup>H (Figura 25). O espectro é bastante semelhante ao já discutido para o produto **O-C12**, porém contando com a presença de 2 dubletos adicionais na região aromática, justamente referentes ao grupo benzoato adicional. No espectro do produto, são possíveis observar os 2 dubletos referentes aos hidrogênios ligados aos anéis aromáticos (7,28 e 7,69 ppm) e os dois dubletos referentes aos hidrogênios aromáticos que são originários do ácido **3a**, que confirmam a esterificação (6,98 e 8,14 ppm). Além desses, observa-se ainda os 2 dubletos com maior constante de acoplamento (15,9 Hz) em 7,07 e 7,76 ppm, os quais se referem aos hidrogênios vinílicos da ligação dupla C=C. Por fim, o tripleto em 4,04 ppm, juntamente com os sinais em menores deslocamentos químicos (1,80, 1,30 e 0,90 ppm), confirmam a alquilação e presença das longas cadeias alcóxi.

Figura 25 - RMN do composto final E-C12



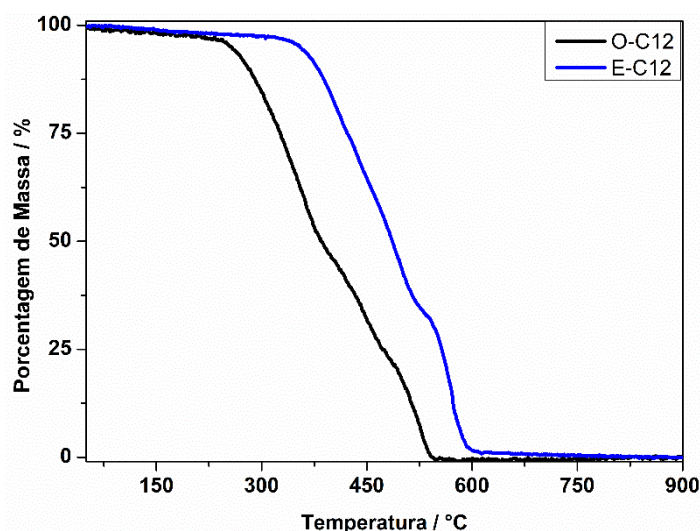
Fonte: Autoria Própria (2021)

## 3.2 Comportamento Térmico

### 3.2.1 Estabilidade térmica

Os produtos foram investigados por análises termogravimétricas (TGA) a fim de avaliar a estabilidade dos materiais. Os produtos tiveram boa estabilidade térmica, com decomposição iniciando em torno de 240 °C para o **O-C12** e 280 °C para **E-C12**, conforme o termograma (Figura 26).

Figura 26 - Curvas das análises termogravimétricas



Fonte: Aatoria Própria (2021)

Isso demonstra a influência dos grupos funcionais presentes nos braços das moléculas sobre essa característica. Ao adicionar dois grupos ésteres na molécula **E-C12** a temperatura de decomposição foi elevada em aproximadamente 40 °C. Aparentemente, a presença de um grupo éster com menor caráter doador de elétrons aumentou a estabilidade térmica. Entretanto, um maior número de moléculas precisa ser investigado a fim de que essa afirmação possa ser melhor embasada.

### 3.2.2 Comportamento Líquido-Cristalino

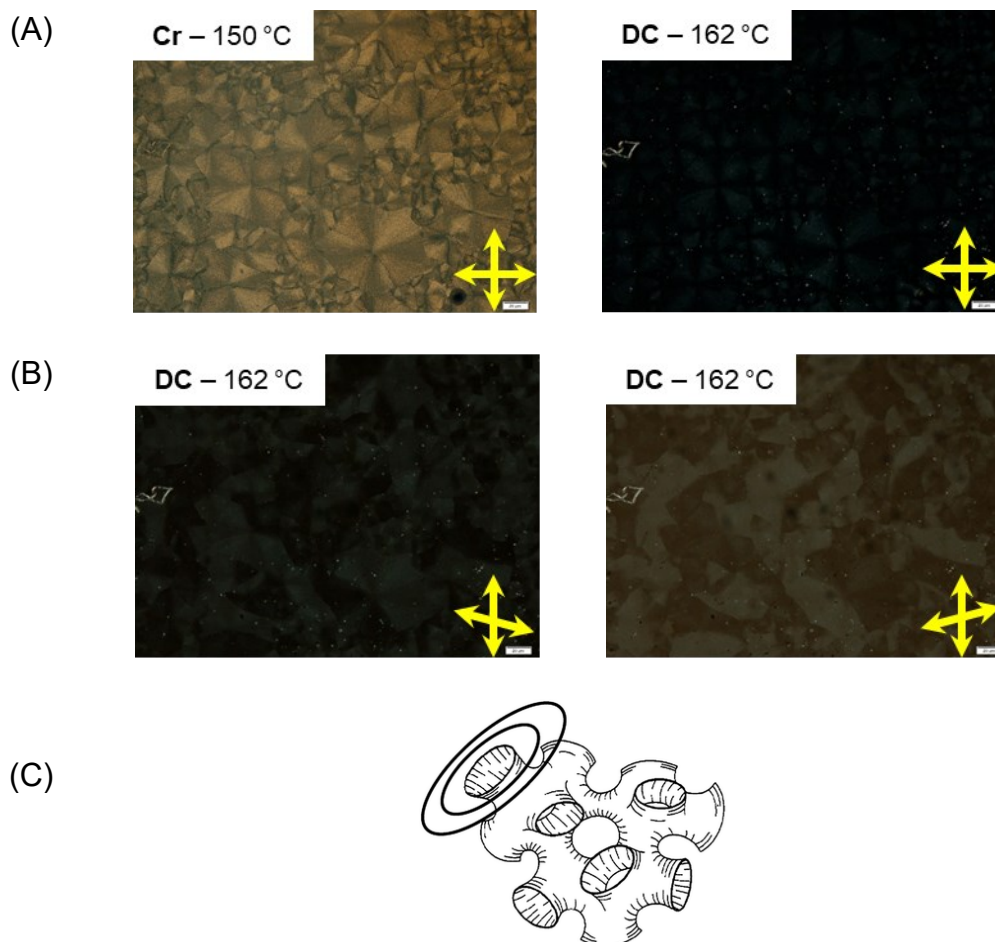
#### 3.2.2.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

O comportamento líquido-cristalino das moléculas finais foi inicialmente investigado com auxílio de um microscópio ótico de luz polarizada, acoplado a um sistema de aquecimento. Conforme as observações no MOLP, o produto **O-C12** apresentou apenas uma transição de fase no aquecimento, fundindo diretamente para o estado líquido isotrópico. Essa afirmação se deu pelo fato de que quando a textura birrefringente do estado sólido começou a se tornar fluida, a textura se extinguiu e não foi possível observar mais nada, indicando a passagem para o líquido isotrópico. No resfriamento, o processo contrário ocorreu, com a passagem direta do estado líquido ao sólido, ou seja, a cristalização.

Por outro lado, o produto com o centro rígido expandido (**E-C12**) apresentou propriedades mesomórficas. Durante o aquecimento é observada fusão do material para uma textura de baixa birrefringência em 156 °C, mantendo-se dessa forma até o completo desaparecimento de textura em 173 °C. No resfriamento, a textura de baixa birrefringência volta a aparecer em 171 °C, mantendo-se inalterada até em torno de 140 °C, onde ocorre um significativo aumento no brilho da amostra. Para mostrar que essa textura de baixa birrefringência poderia realmente ser um estado líquido-cristalino, testou-se a sua fluidez ao tentar empurrar a lamínula de vidro com uma espátula. O teste foi positivo, de modo que a lamínula realmente movimentou-se, tornando a textura “borrada”. Caso o material estivesse no estado sólido, a lamínula estaria firmemente grudada, não se movimentando facilmente.

Uma análise mais detalhada da textura observada no estado mesomórfico para o **E-C12**, demonstrou que além da baixa birrefringência (Figura 27 - B) existe uma alternância de áreas claras e escuras ao se descruzar levemente os polarizadores em diferentes direções (Figura 27 - B). Esse fenômeno, aliado ao fato de que essa alternância não ocorre ao rotacionar a amostra (com polarizadores cruzados), indica a formação de uma mesofase com regiões de quiralidade macroscópica alternada, também conhecida por Conglomerado Escuro (DC) (Figura 27 - C). Estudos mais aprofundados e com equipamentos mais avançados são necessários para uma maior compreensão de qual tipo de mesofase DC realmente se trata.

**Figura 27 (A e B) – Texturas das mesofases do produto observadas por MOLP no resfriamento a partir do estado líquido. As setas indicam a posição dos polarizadores; C - Representação do empacotamento das moléculas na mesofase Conglomerado Escuro (DC)**



Fonte: A e B: AUTORIA PRÓPRIA (2021); C: ALAASAR; PREHM; TSCHIRSKE (2016)

### 3.2.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os resultados preliminares das investigações por MOLP foram confirmados quando os compostos finais foram analisados por DSC. Os resultados das análises estão sumarizados na Tabela 1, nela temos as temperaturas de transição de fase e as entalpias envolvidas nessas transições. Os produtos finais foram analisados no segundo ciclo de aquecimento/resfriamento para evitar variações devido a história térmica do material.

Tabela 1 - Transições de fase dos compostos finais. T = Temperatura,  $\Delta H$  = variação de entalpia

Molécula	Transições <sup>a,b</sup> – T/°C [ $\Delta H$ /kJ mol <sup>-1</sup> ]	
	Aquecimento	Resfriamento
<b>O-C12</b>	Cr – <b>99 [80,7]</b> - Iso	Iso – <b>102 [81,4]</b> - Cr
<b>E-C12</b>	Cr – <b>156 [30,7]</b> - DC – <b>173 [12,0]</b> - Iso	Iso – <b>171 [12,41]</b> - DC – <b>140 [33,6]</b> - Cr

<sup>a</sup> Cr = Fase cristalina; DC = Conglomerado escuro; Iso = Líquido isotrópico. Temperaturas e valores de entalpia determinadas por DSC.

<sup>b</sup> Transições determinadas por DSC durante o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento em uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

**Fonte: Autoria Própria (2021)**

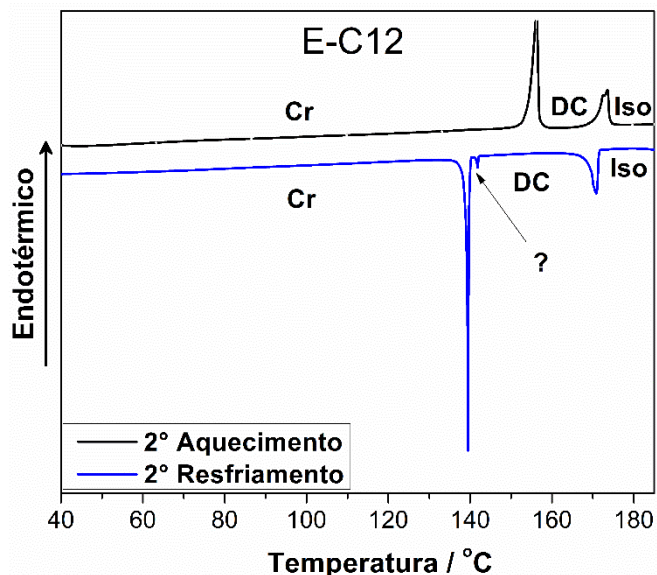
**O-C12** não apresentou propriedades líquido-cristalinas fundindo em 99 °C no aquecimento, e cristalizando em 102 °C no processo de resfriamento. Observa-se ainda que as entalpias de transição apresentam valores extremamente elevados, o que ratifica a atribuição de transição direta Cr-Iso no aquecimento, e vice-versa no resfriamento.

Para **E-C12**, as 2 transições de fases observadas no aquecimento por MOLP (e no resfriamento também) foram ratificadas pelo DSC, conforme pode ser observado na Figura 28. No aquecimento, observou-se um pico endotérmico de alta energia em 156 °C, típico de fusão da amostra (Cr-Mesofase), e outro de baixa energia em 173 °C, relacionado às transições de mesofase para o líquido isotrópico. A energia relativamente alta dessa segunda transição de fase (12 kJ mol<sup>-1</sup>) sugere uma alta organização da mesofase DC. Comportamento semelhante para o DSC é observado no ciclo de resfriamento. Outro fator que reforça as atribuições nas transições de fase, é que apenas uma pequena histerese térmica é observada na transição de alta temperatura ( $\approx 2$  °C – Tabela 1), típico de transições entre mesofases ou mesofase e estado líquido. Já a transição em temperatura mais baixa apresenta grande histerese (15 °C), o que é esperado nas transições de fusão e cristalização. Na Figura 28, no resfriamento, pouco antes da cristalização da amostra, observa-se ainda um pequeno pico exotérmico, que não foi observado no MOLP. Dessa forma, não é possível ainda atribuir se essa transição se trata de uma transição de fase monotrópica ou se foi



algum artifício do DSC. Em suma, comparando os resultados obtidos para os dois compostos (**O-C12** e **E-C12**), percebe-se claramente que existe um tamanho mínimo para que se estabilize a mesofase de CLs curvados.

Figura 28 - DSC do produto final E-C12



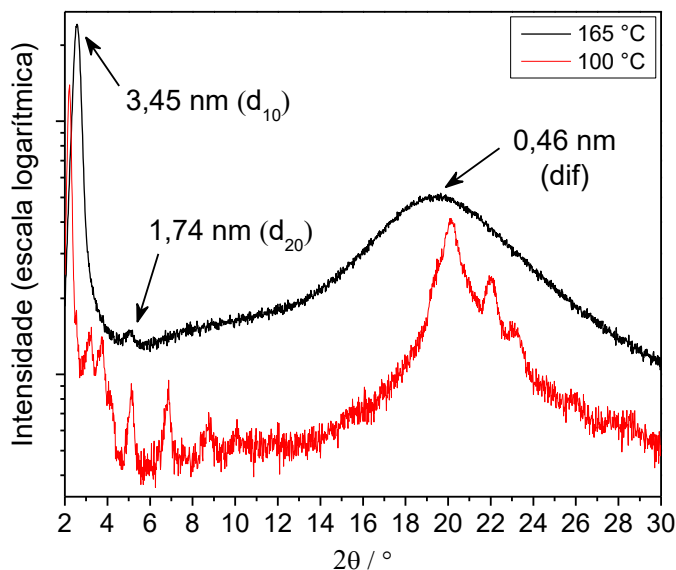
Fonte: Aatoria Própria (2021)

### 3.2.2.3 Difractometria de Raios X

Estudos de difratometria de raios X foram realizados a fim de obter informações acerca da organização tridimensional das mesofases, validar e complementar as informações obtidas por MOLP e DSC. Dois difratogramas são apresentados na Figura 29. O primeiro (linha preta) é referente à mesofase DC e foi obtido na temperatura de 165 °C. Nesse, pode ser observado, em ângulos mais baixos, a presença de dois picos relativamente alargados, cuja razão numérica (em relação ao primeiro pico) é de aproximadamente 1:2. Esse padrão de difração é característico de mesofases lamelares e muito reportado para mesofases do tipo DC. (NAGARAJ, 2016) Além disso, o fato desses sinais serem mais alargados do que o esperado para difratogramas de CLs, sugere uma grande distorção das camadas, o que também é reportado para mesofases DC, corroborando com os dados descritos anteriormente. (WESTPHAL et al., 2019a, 2019b) O sinal alargado em torno de 0,46 nm é referente ao empacotamento médio lateral entre os centros rígidos e cadeias

alifáticas. O fato do pico ser bastante difuso é indicativo de que o material se encontra no estado líquido-cristalino, ou seja, apresenta mobilidade. (WESTPHAL, 2013) Com o resfriamento, na temperatura de 100 °C, obteve-se o difratograma vermelho. A presença de vários picos, também em regiões mais altas, confirma a cristalização do material, novamente confirmando as informações obtidas por MOLP e DSC.

Figura 29 - Difratogramas obtidos para o produto E-C12



Fonte: Autoria Própria (2021)

## 4 CONCLUSÕES

Duas novas moléculas curvadas derivadas da unidade central dienona foram sintetizadas e purificadas com sucesso. Das 2 moléculas, uma apresentou um comportamento líquido-cristalino, enquanto a outra não foi CL. Isso já demonstra o sucesso, versatilidade e caráter promissor desse novo centro curvado. Além disso, os resultados obtidos demonstraram que o aumento do comprimento das moléculas (**O-C12** < **E-C12**) levou a formação de uma mesofase do tipo DC para o produto **E-C12**, comportamento esse de cristais líquidos curvados. Para o produto **O-C12** nenhum mesomorfismo foi observado, sugerindo que apesar do tamanho da unidade dienona central, a presença de apenas 2 anéis benzênicos adicionais não foi suficiente para resultar em anisometria significativa a ponto de estabilizar as propriedades líquido-cristalinas. De forma geral, com relação às temperaturas de transição de fase, o aumento no centro rígido aumentou o ponto de fusão, porém favoreceu o mesomorfismo. Novas moléculas estão sendo ainda preparadas para aprofundar a investigação da influência do tamanho e da presença de outros grupos funcionais nas propriedades líquido-cristalinas de moléculas com este centro. Além disso, para aprofundar e detalhar as informações de organização molecular desses compostos na mesofase, bem como de possível ferro ou antiferroeletricidade, os compostos serão ainda investigados através de uma parceria com o Prof. Dr. Carsten Tschierske (Alemanha).

## 5 SEÇÃO EXPERIMENTAL

### 5.1 Técnicas e Equipamentos Utilizados

#### 5.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises espectroscópicas de RMN de  $^1\text{H}$  foram obtidos em um espectrômetro Bruker DPX 200, operando a 200 MHz. Os deslocamentos químicos são apresentados em partes por milhão (ppm), relativos ao tetrametilsilano (TMS) padrão interno de referência. Os solventes utilizados para as análises foram  $\text{CDCl}_3$  (clorofórmio deuterado) e  $\text{DMSO-d}_6$  (dimetilsulfóxido deuterado). A determinação da integração e pico do deslocamento foi realizada com o software ACD/SpecManager e exportados para o Origin 8.5.

#### 5.1.2 Ponto de Fusão e Texturas Líquido-Cristalinas

As texturas, os pontos de fusão e as transições de mesofases foram analisadas em um microscópio de luz polarizada da marca Metrimpex Hugary/PZO Labimex com uma placa de controle de temperatura Hot Stage Mettler FP 80 acoplada. As fotografias das texturas foram obtidas utilizando um microscópio de luz polarizada Olympus BX53, com uma câmera digital da marca Olympus DP73. acoplado a uma placa de aquecimento controlado modelo Mettler Toledo FP-82 Hot Stage.

#### 5.1.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As temperaturas de transição de fase, bem como os valores de entalpia envolvidos nas transições, foram obtidos em um equipamento Thermal Analysis Instruments acoplado a um módulo Q2000. Foi utilizado uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e um fluxo de nitrogênio de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A determinação da temperatura de transição e a integração do sinal foi realizada com o software TA Universal Analysis e exportados para o Origin 8.5.

#### 5.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

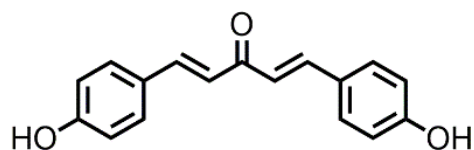
As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu equipado com o módulo TGA-50. Foi utilizado uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e um fluxo de nitrogênio de  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 5.1.5 Difractometria de Raios X (XRD)

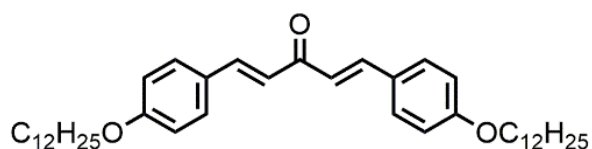
A preparação das amostras foi realizada sobre uma lâmina de vidro, sobre uma unidade de aquecimento controlado (TCU2000 – Anton Paar). As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro X'PERT-PRO (Panalytical) usando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{ \AA}$ ), com uma potência aplicada de 1,2 kVA. As varreduras foram feitas de modo contínuo a partir de  $2^{\circ}$  até  $30^{\circ}$  (ângulo  $2\theta$ ) e os feixes difratados foram coletados com o detector "X Celerator". As medidas foram realizadas no resfriamento a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 5.2 Síntese e Caracterização

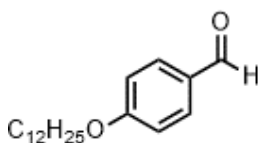
Os reagentes orgânicos, inorgânicos e solventes utilizados durante a preparação dos produtos foram adquiridos de fontes comerciais (Merck, Sigma-Aldrich, Fluka, Vetec e Acros Organics) com alta pureza, sendo utilizados sem purificação. O diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e a dimetilformamida (DMF) foram secos utilizando peneiras moleculares  $3\text{ \AA}$  e deixando a mistura descansar por no mínimo 24 horas. As purificações foram realizadas utilizando solventes P.A e sílica-gel 60-200 de malha 60A (Merck). As cromatografias de camada delgada (CCD) foram realizadas em lâminas de alumínio recobertas com sílica gel (Merck, Si 60-F254).

**(1E,4E)-1,5-bis(4-hidroxifenil)penta-1,4-dien-3-ona (CENTRO)**

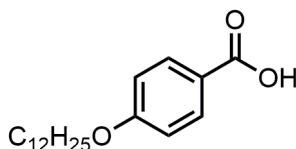
Em um balão de fundo redondo de 50,0 mL adicionou-se, respectivamente, 1,21 g (10,0 mmol) de 4-hidroxibenzaldeído, 15,0 mL de etanol, 0,4 mL (5,0 mmol) de acetona e 2,0 mL de ácido sulfúrico, mantendo agitação magnética por 24 h, a temperatura ambiente e em sistema fechado. Após esse período, a solução foi vertida em béquer contendo uma mistura de água e gelo, sendo o sólido formado posteriormente filtrado sob pressão reduzida. Após a recristalização do produto em etanol e água, o rendimento foi de 98 %. **RMN de <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> + gotas de DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 6,87 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, O-C-Ar-H), 7,07 (d, *J* = 15,9 Hz, 2H, O=C-CH), 7,52 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 7,65 (d, *J* = 15,9 Hz, 2H, Ar-CH=C), 9,76 (s, 2H, O-H).

**(1E,4E)-1,5-bis[4-(dodeciloxi)fenil]penta-1,4-dien-3-ona (O-C12)**

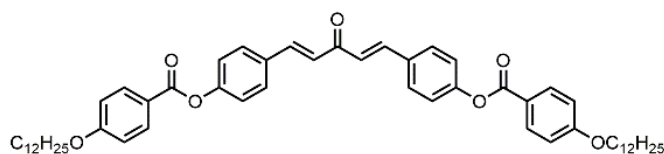
Em um balão de fundo redondo de 50,0 mL, adicionou-se 0,20 g do **CENTRO** (0,75 mmol), 0,45 mL de 1-bromododecano (1,88 mmol), 0,416 g de carbonato de potássio (3,00 mmol) e 30,0 mL de butanona. A mistura foi refluxada a 80 °C por 24 h. Após este período, a mistura foi filtrada a quente em papel pregueado e lavada com butanona. Por fim, o filtrado foi concentrado no rotaevaporador e recristalizado em etanol, gerando 70 % do produto. **RMN de <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0,90 (t, *J* = 6,8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,30 (largo, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 1,80 (m, 4H, H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>-O), 4,00 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-O-Ar), 6,90 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, O-C-Ar-H), 7,00 (d, *J* = 15,9 Hz, 2H, Ar-CH=C), 7,60 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 7,70 (d, *J* = 15,9 Hz, 2H, Ar-CH=C).

**4-dodeciloxibenzaldeído (2a)**

Em um balão de fundo redondo 50,0 mL, adicionou-se 0,49 g (4 mmol) de 4-hidroxibenzaldeído (**1a**), 2,22 g de  $K_2CO_3$  (16 mmol), 1,0 mL de 1-bromododecano e 25 mL de butanona. A mistura foi refluxada por 24h. A reação foi resfriada a temperatura ambiente, filtrada e concentrada no rotaevaporador tendo um rendimento de 85 %. **RMN de  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 0.89 (t, 3H,  $J = 6,7$  Hz), 1,23-1,52 (m, 18H), 1,82 (m, 2H), 4,05 (t, 2H,  $J = 6,4$  Hz), 7,00 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz), 7,84 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz), 9,89 (s, 1H).

**Ácido 4-dodeciloxi benzoico (3a)**

Em um balão de fundo redondo 100,0 mL, adicionou-se 0,92 g (3 mmol) de 4-dodeciloxibenzaldeído (**2a**), 25 mL de acetona e 5 mL de THF agitando até a solubilização do reagente. Em sequência, foram adicionados ao balão, 0,52 g (3,30 mmol) de  $KMnO_4$  sólido, deixando reagir por 6 h. Posteriormente, foram adicionados lentamente 10 mL de solução aquosa saturada de  $NaHSO_3$  e 20 mL de água mantendo a agitação por mais 1 h. Por fim, foi vertido em 100 mL de uma solução aquosa de HCl (5 %), agitando por mais 1 h. A solução final foi filtrada e lavada com água em abundância, tendo um rendimento de 80 %. **RMN de  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H,  $CH_3$ ), 1,22 – 1,55 (sinal largo, 18H,  $-CH_2-$ ), 1,81 (m, 2H,  $-CH_2CH_2O-$ ), 4,02 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H,  $-CH_2O-$ ), 6,93 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H), 8,05 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, Ar-H).

**(1E,4E)-1,5-bis[4-(dodeciloxi)fenil]penta-1,4-dien-3-ona (E-C12)**

Em um balão de fundo redondo de 50,0 mL, adicionou-se, 0,55 g do ácido 4-(dodeciloxi)benzóico (1,80 mmol), 15,0 mL de diclorometano anidro, 1 gota de dimetilformamida e 0,5 mL de cloreto de tionila. Após 18 h de reação, os solventes foram rotaevaporados e, ao balão contendo o cloreto de ácido recém preparado, foram adicionadas 0,20 g do **CENTRO** (0,75 mmol), 30,0 mL de diclorometano anidro, 0,5 mL de dimetilformamida anidra e 1,0 mL de piridina anidra. A mistura foi refluxada por 24 h e os solventes foram evaporados a pressão reduzida logo em seguida. A purificação do produto foi realizada por diclorometano/acetato de etila (95:5) em coluna cromatográfica. Por fim, o produto foi recristalizado em acetato de etila, rendendo 22 %. **RMN de <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0,90 (t, *J* = 6,8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,30 (largo, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 1,80 (m, 4H, H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>-O), 4,04 (t, *J* = 6,4 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 6,98 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, O-C-Ar-H), 7,07 (d, *J* = 15,9 Hz, 2H, HC-C=O), 7,28 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, H-Ar-O-C=O), 7,69 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 7,76 (d, *J* = 15,9 Hz, 2H, Ar-CH=C), 8,14 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, H-Ar-C=O).



## REFERÊNCIAS

ABATTI, P. P. **Síntese de compostos curvados contendo derivados de enxofre como grupos espaçadores** Santa Catarina, 2015.

AGRA-KOOIJMAN, D. M.; KUMAR, S. **X-Ray Scattering Investigations of Liquid Crystals** *Handbook of Liquid Crystals: Major Reference Works.*, 26 fev. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9783527671403.hlc014>>

ALAASAR, M.; PREHM, M.; TSCHERSKE, C. Helical Nano-crystallite (HNC) Phases: Chirality Synchronization of Achiral Bent-Core Mesogens in a New Type of Dark Conglomerates. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 19, p. 6583–6597, 2016.

AMATORE, C. et al. Identification of the effective palladium(0) catalytic species generated in situ from mixtures of  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  and bidentate phosphine ligands. Determination of their rates and mechanism in oxidative addition. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 22, p. 5176–5185, 1997.

BODEN, N. et al. Applicable Properties of Columnar Discotic Liquid Crystals. In: [s.l.: s.n.]. p. 781–798.

COLLINGS, P. J.; HIRD, M. **Introduction to liquid crystals: Chemistry and physics.** [s.l.] CRC Press, 2017.

GALLARDO, H. et al. Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole rings. **Tetrahedron**, v. 67, n. 49, p. 9491–9499, 2011.

GOODBY, J. W. Introduction and Historical Developments. In: **Handbook of Liquid Crystals.** Major Reference Works. [s.l.: s.n.]. p. 1–23.

HANDAYANI, S.; ARTY, I. Synthesis of Hydroxyl Radical Scavengers from Benzalacetone and its Derivatives. **Journal of Physical Science**, v. 19, 1 jan. 2008.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental.** Porto Alegre: Bookman, 2009.

HUANG, Y.; GUI, S. **Factors affecting the structure of lyotropic liquid crystals and**

**the correlation between structure and drug diffusion**RSC AdvancesRoyal Society of Chemistry, , 2018.

KORBLOVA, E. D. et al. SmAPf phase, its properties and potential dye alignment (Conference Presentation). v. 9940, n. 2, p. 37, 2016.

LAVRETOVICH, O. D. The Physics of Liquid Crystals, Second Edition, by PG de Gennes and J Prost, International Series of Monographs on Physics No 83, published OUP (1993) ISBN 0 19852024 7. **Liquid Crystals Today**, v. 4, n. 3, p. 7–7, 1994.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

MURTINHO, D. M. B.; SERRA, M. E. S.; PINEIRO, M. Síntese de fotoprotetores e sua imobilização em poli(metacrilato de metilo): um projeto integrado de química orgânica, química de polímeros e fotoquímica. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1805–1808, 2010.

NAGARAJ, M. Dark conglomerate phases of bent-core liquid crystals. **Liquid Crystals**, v. 43, n. 13–15, p. 2244–2253, 2016.

OLIVEIRA, W.; WESTPHAL, E. **Estudo sistemático sobre a inserção de acilhidrazonas em cristais líquidos policatenares**Curitiba, 2019. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/9202>>

RAYNES, P. LIQUID CRYSTALS — Second Edition, by S CHANDRASEKHAR, Cambridge University Press, (1992), ISBN 0-521-41747-3 (HB), ISBN 0-521-42741-X (PB). **Liquid Crystals Today**, v. 3, n. 3, p. 7–7, 1993.

REDDY, R. A. et al. A ferroelectric liquid crystal conglomerate composed of racemic molecules. **Science**, v. 288, n. 00, p. 2181–2184, 2020.

REDDY, R. A.; TSCHERSKE, C. Bent-core liquid crystals: Polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 10, p. 907–961, 2006.

REINITZER, F. Contributions to the knowledge of cholesterol. **Liquid Crystals**, v. 5, n. 1, p. 7–18, 1989.

SANTOS, G. S. DOS. **Azocompostos Discóticos: Propriedades Mesomórficas e Fotoresponsivas** Curitiba, 2018. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/4470>>

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Sexta Edição. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A, 2000.

TAKEZOE, H.; EREMIN, A. **Bent-shaped liquid crystals: structures and physical properties**. 1st. ed. [s.l.] CRC PRESS, 2019.

WESTPHAL, E. **Síntese de cristais líquidos funcionalizados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol**. Florianópolis: [s.n.].

WESTPHAL, E. et al. Polar Order and Symmetry Breaking at the Boundary between Bent-Core and Rodlike Molecular Forms: When 4-Cyanoresorcinol Meets the Carbosilane End Group. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 24, p. 8181–8197, 2016.

WESTPHAL, E. et al. Controlling the soft self-assembly of 1,3,4-oxadiazoles by carbosilane end-groups. **Journal of Molecular Liquids**, v. 292, p. 111362, 2019a.

WESTPHAL, E. et al. Liquid crystalline self-assembly of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole based bent-core molecules and the influence of carbosilane end-groups. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 10, p. 3064–3081, 2019b.

WÖHRLE, T. et al. Discotic Liquid Crystals. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 3, p. 1139–1241, 10 fev. 2016.