

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

**GUSTAVO SÉRGIO DOS SANTOS**

**AZOCOMPOSTOS DISCÓTICOS: PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS  
E FOTORESPONSÍVAS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**CURITIBA  
2019**

**GUSTAVO SÉRGIO DOS SANTOS**

**AZOCOMPOSTOS DISCÓTICOS: PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS  
E FOTOSENSÍVEIS**

Dissertação de mestrado apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química do Departamento de Química e Biologia, do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Área de concentração: Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Eduard Westphal

**CURITIBA  
2019**

---

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

---

Santos, Gustavo Sérgio dos

Azocompostos discóticos : propriedades mesomórficas e fotoresponsivas / Gustavo Sérgio dos Santos.-- 2019.

1 arquivo de texto (112 f.): PDF; 6,90 MB.

Modo de acesso : Word Wide Web.

Texto em português com resumo em inglês

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química, Curitiba, 2019.

Bibliografia: p. 100-104

1. Química - Dissertações. 2. Química orgânica. 3. Cristais líquidos. 4. Síntese orgânica. 5. Corantes azo. 6. Fotoisomerização. I. Westphal, Eduard, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD: Ed. 22 -- 540

---

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba  
Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271

## TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 021

A Dissertação de Mestrado intitulada Azocompostos Discóticos: Propriedades Mesomórficas e Fotoresponsivas, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Gustavo Sérgio dos Santos**, no dia 22 de julho de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Orgânica, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

### BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Eduard Westphal - Presidente – UTFPR

Prof(a). Dr(a). Fernando Molin – UTFPR

Prof(a). Dr(a). Hugo Alejandro Gallardo Olmedo – UFSC

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 22 de julho de 2019.

Dedico este trabalho à minha família e aos meus amigos. Em especial ao meu irmão Vitor Lucas, que enquanto houver do outro lado, aqui do outro eu conseguirei me orientar.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Todo - da concepção hermetista. De início, deixo aqui registrado que desejo retribuir todos os presentes imateriais que ganhei por onde passei. Sabemos que, se fosse possível, seria pouco.

Particularmente agradeço ao Eduard Westphal por aturar todos os dramas que deixei transbordar e por sempre saber o que dizer. Seres como ele são raros por aí. Em seguida agradeço ao Professor Eduard Westphal pela admirável orientação e por tudo que me ensinou. Professores como ele são raros por aí.

Fui, sou e serei bem-agradecido por ter convivido com pessoas desde agradáveis à incríveis através da experiência que tive como aluno pesquisador. Eu não conheço metade de vocês tão bem como metade do que gostaria; E gosto menos da metade da metade de vocês que vocês merecem: Carlos Schneider, Caroline Caetano, Caroline Carvalho, Catherine Lenczuk, Cristiana Schmidt, Fernando Molin, Giovana Lima, Grazi Lima, Guilherme Bigode, Jéssica Lohayne, Julia Vieira, Juliano Monteiro, Kátia Isabel, Lucas Tadeu, Luisa Coelho, Matheus Julian, Mayana Bregalda, Mayra Costa, Monike Kutz, Pedro Oriol, Rafael Machado, Roberta Anjos, Tiago Pacheco, Thais Alves, Wilson Oliveira.

Aos que estão no Sul e que consegui encaixar sem esforço no meu coração, não sei o que dizer: Bárbara de Andrade Mantovani, Isis Magrid Koelher, Natália Lucena, Diego Wesley Braga. Amo e agradeço a todos. Aos quatro “Vi(c)tores”: Vitor Cassaneli, Vitor Lucas, Victor Hausen e Victor Jordão; O mundo é de vocês. Obrigado pelo apoio e pelas conversas inteligentes e talentosas.

Àqueles mais íntimos, cito-os relembrando os bons momentos: Júlia Comonian, minha alma gêmea, Amanda Elias da Silva, minha irmã de outra vida, Rodrigo Sansana, meu amigo dono de parte do meu universo, Jorge Eduardo Araújo Lima, meu amigo mais potente e Melissa Mara Fernandes, minha melhor amiga. Sem vocês eu não seria eu, portanto nada disso seria possível. Obrigado pelos suporte em dias difíceis, pelos cafés em dias chuvosos e pelo contentamento em dias rotineiros.

Ao Vitor Lucas, meu irmão, direciono minha eterna gratidão por guardar a outra parte da minha alma. Ao João Henrique, o melhor namorado do mundo, só me resta reconhecer o quão importante é seu apoio e seu companheirismo.

Agradeço à UTFPR, ao DAQBI, ao LAMAQ e à todos que compõem o PPGQ;

À CAPES, ao CNPq, Fundação Araucária e INCT/INEO pelo apoio financeiro para a execução desta dissertação; Ao Centro de Ressonância Magnética Nuclear da UFPR.

Agradeço ao professor Hugo Gallardo, à professora Daniela Mezalira, um dos melhores seres humanos desse planeta, e à todos os pesquisadores, técnicos e alunos da UFSC que contribuíram para as análises de DSC, MOLP, TGA, RMN de  $^1\text{H}$  e Espectrometria de Massas.

O desespero é apenas para aqueles que veem o fim além de qualquer dúvida. Nós não.

(Gandalf, o Cinzento)



## RESUMO

DOS SANTOS, Gustavo Sérgio. **Azocompostos Discóticos**: Propriedades Mesomórficas e Fotoresponsivas. 2019. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Por apresentarem fases intermediárias entre os estados sólido e líquido, os cristais líquidos (CLs) dispõem de uma gama de propriedades únicas, as quais viabilizam sua utilização em numerosas aplicações industriais e científicas. Unindo os atributos dos CLs com os do azobenzeno, substância famosa por manifestar fotoisomerização reversível, novas possibilidades de aplicação vêm surgindo, como em cromóforos responsivos a luz, ordenadores foto-dirigidos, controladores de nanoestrutura, sistemas micro eletromecânicos, entre outros. Com essa ideia em mente, esse trabalho descreve o planejamento, síntese, caracterização e estudos das propriedades mesomórficas e fotofísicas de diferentes compostos orgânicos com anisometria discótica e contendo o grupo azo em sua estrutura. Os diferentes produtos finais se diferem principalmente de acordo com tamanho do centro rígido, número e tipo de cadeias alifáticas periféricas e do grupo funcional conector: éster, amida ou 1,3,4-oxadiazol. Sete produtos finais foram preparados e tiveram algumas propriedades térmicas e líquido-cristalinas investigadas por TGA, MOLP e DSC. Todos os produtos apresentaram alta estabilidade térmica, sendo esta levemente variável dependendo de do tipo de cadeia e dos grupos conectores. Os compostos com o centro rígido reduzido não apresentaram comportamento líquido-cristalino, independentemente do grupo conector e do tipo de cadeia alifática (linear ou ramificada) empregada. Entretanto, o mesomorfismo foi estabilizado pela expansão do centro e do aumento no número de cadeias periféricas de 5 para 6, observando-se texturas típicas de *mesofases* colunares quando analisados por MOLP. Além disso, análises de DSC ratificaram o comportamento líquido-cristalino pela presença de picos adicionais de transições de fase. A troca dos grupos funcionais conectores alterou o ponto de fusão e a estabilidade da *mesofases*, seguindo a ordem éster < 1,3,4-oxadiazol < amida. Todos os sete tiveram sua fotoisomerização em solução confirmadas através de medidas de UV-Vis e, para alguns casos, RMN de <sup>1</sup>H. O rápido processo de fotoisomerização e sua reversibilidade capacitam os materiais preparados para aplicações futuras.

Palavras chave: Cristais líquidos discóticos. Síntese orgânica. Azo compostos.  
Fotoisomerização.

## ABSTRACT

DOS SANTOS, Gustavo Sérgio. **Discotics Azocompounds: Mesomorphic and Fotorresponsive Properties.** 2019. 102 f. Dissertation (Master's degree in Chemistry) - Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2019.

Liquid crystals (CLs) have a range of unique properties, which make it possible to use them in many industrial and scientific applications. By combining the attributes of the CLs with those of azobenzene, a substance known to be a reversible photoisomerization, new possibilities of application are emerging, such as in light-responsive chromophores, photo-directed computers, nanostructure controllers, micro electromechanical systems, among others. With this idea in mind, this work describes the planning, synthesis, characterization and studies of the mesomorphic and photophysical properties of different organic compounds with discotic anisometry and containing the azo group in its structure. The different final products differ primarily according to the size of the center, number and type of peripheral aliphatic chains and the functional linker group: ester, amide or 1,3,4-oxadiazole. Seven final products were prepared and had some thermal and liquid-crystalline properties investigated by TGA, MOLP and DSC. All the products presented high thermal stability, being this variable slightly depending on the type of chain and the groups connectors. Compounds with the reduced rigid center did not exhibit liquid-crystalline behavior, independently of the linker group and the aliphatic chain type (linear or branched) employed. However, the mesomorphism was stabilized by the expansion of the center and the increase in the number of peripheral chains from 5 to 6, observing textures typical of columnar mesophores when analyzed by MOLP. In addition, DSC analysis ratified the liquid-crystalline behavior by the presence of additional peaks of phase transitions. Exchange of the functional linker groups altered the melting point and stability of the mesophases, following the order of ester < 1,3,4-oxadiazole amide. All seven had their Photoisomerization in solution confirmed by UV-Vis measurements and, in some cases, <sup>1</sup>H NMR. The rapid Photoisomerization process and its reversibility enable materials prepared for future applications.

Key words: Discotic liquid crystals. Organic synthesis. Azo compounds. Photoisomerization.

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>CCD</b>	Cromatografia de camada delgada
<b>CL</b>	Cristal Líquido
<b>CLC</b>	Cristal Líquido Curvado
<b>CLD</b>	Cristal Líquido Discótico
<b>CLL</b>	Cristal Líquido Liotrópico
<b>CLT</b>	Cristal Líquido Termotrópico
<b>Col</b>	<i>Mesofase</i> Colunar
<b>Col<sub>h</sub></b>	<i>Mesofase</i> Colunar Hexagonal
<b>Col<sub>ob</sub></b>	<i>Mesofase</i> Colunar Oblíqua
<b>Col<sub>r</sub></b>	<i>Mesofase</i> Colunar Retangular
<b>Cr</b>	Fase Cristalina
<b>CTAB</b>	Brometo de cetrimônio
<b>d</b>	Dubleto
<b>DCC</b>	<i>N,N'</i> -diciclohexilcarbodiimida
<b>DCE</b>	1,2-dicloroetano
<b>DCM</b>	Diclorometano
<b>DMAP</b>	4-dimetilaminopiridina
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DMF<sub>cat</sub></b>	Dimetilformamida como catalizador
<b>DMSO-d<sub>6</sub></b>	Dimetilsulfóxido deuterado
<b>DSC</b>	Calorimetria Diferencial de Varredura (do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i> .)
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>HOMO</b>	Orbital molecular ocupado de mais alta energia (do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
<b>HRMS</b>	Espectrometria de Massas de Alta Resolução (do inglês <i>High Resolution Mass Spectrometry</i> )
<b>Hz</b>	Hertz
<b>Iso</b>	Líquido isotrópico
<b>IV</b>	Infravermelho
<b>LCD</b>	Display de Cristal Líquido (do inglês <i>Liquid Crystal Display</i> )

<b>LUMO</b>	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia (do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
<b>m</b>	Multiplete
<b>min</b>	Minutos
<b>mol•L<sup>-1</sup></b>	Concentração em “mol por litro”
<b>MOLP</b>	Microscópio óptico de luz polarizada
<b>N</b>	<i>Mesofase</i> nemática
<b>N<sub>col</sub></b>	<i>Mesofase</i> nemática colunar
<b>N<sub>D</sub></b>	<i>Mesofase</i> nemática discótica
<b>nm</b>	Nanômetro
<b>OFET</b>	Transistor orgânico de efeito de campo (do inglês <i>Organic Field-Effect Transistor</i> )
<b>OLED</b>	Diodo orgânica emissor de luz (do inglês <i>Organic Light Emitting Diode</i> )
<b>OPD</b>	Fotodetectores orgânicos (do inglês <i>Organic Photodetectors</i> )
<b>OSC</b>	Células solares orgânicas (do inglês <i>Organic Solar-Cells</i> )
<b>ppm</b>	Parte por milhão
<b>qua</b>	Quadruplete
<b>Rf</b>	Fator de retenção
<b>RMN</b>	Ressonância magnética nuclear
<b>s</b>	Singleto
<b>Sm</b>	<i>Mesofase</i> esmética
<b>SmA</b>	<i>Mesofase</i> esmética A
<b>SmC</b>	<i>Mesofase</i> esmética A
<b>t</b>	Triplete
<b>TBAB</b>	Brometo de tetrabutil amônio
<b>TGA</b>	Análise termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>X</b>	Fase desconhecida
<b>ΔH</b>	Variação de entalpia

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Exemplos de moléculas anfifílicas. **A)**: fosfolípido (1-palmitoil-2-oleoil-fosfatidilcolina); **B)**: brometo de cetrimônio (CTAB); **C)**: ácido 5-metiloctanóico.; **D)**: Laurilsulfato de sódio .....23
- Figura 2.** Gráfico apresentando possíveis arranjos estruturais de CLLs em função da concentração e temperatura do sistema.....23
- Figura 3.** Representação da *anisometria* de um CLC (eixo  $X \gg Y$  e  $Z$ ) e indicação da liberdade de rotação em torno do eixo X. ....24
- Figura 4.** Arranjos de *mesofases* típicas de CLCs. É demonstrada ainda a fase cristalina (Cr) e a fase líquida (l). ....25
- Figura 5.** (a) Representação da anisometria de um exemplar de *mesógeno* termotrópico curvado (eixo  $X \gg Y > Z$ ); Ilustrações esquemáticas apresentando uma visão tridimensional (b) e superior (c) de CLC (esquerda) e CLB (direita), contendo indicações de setas curvas retratando o que concerne as rotações e sua restrição no último caso. ....26
- Figura 6.** Representação de um CLD genérico. ( $X$  e  $Z \gg Y$ ). ....26
- Figura 7.** Representação das *mesofases* dos CLDs. (a) *Nemática* ( $N_D$ ); (b) *Nemática Colunar* ( $N_{col}$ ); (c) *Colunar retangular* ( $Col_r$ ); (d) *Colunar oblíqua* ( $Col_{ob}$ ); (e) *Colunar hexagonal* ( $Col_h$ ). ....27
- Figura 8.** Representação da condutividade unidimensional de CLDs. ....28
- Figura 9.** (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*  $Col_h$ . ....30
- Figura 10.** Esquema do princípio básico de um equipamento de DSC. ....31
- Figura 11.** (a) Representação do comportamento da curva amostra em função da potência fornecida ao aquecedor e a temperatura; atingida (b) gráfico da curva da amostra subtraída da curva da referência inerte.....31
- Figura 12.** Termograma de um cristal líquido de selenoester (à esquerda) cuja estrutura está apresentada à direita. ....32
- Figura 13.** Esquema mostrando a fotoisomerização reversível do azobenzeno.....33
- Figura 14.** Modelo para representação dos dois caminhos da interconversão *cis-trans* do azobenzeno. **a) Rotação**: Envolve quebra da ligação  $\pi$ , rotação e restauração da ligação  $\pi$ ; **b) Inversão**: A planaridade é conservada envolvendo a mudança

da angulação da ligação CN na qual o nitrogênio $sp^2$ perpassa por uma geometria aproximadamente linear.....	33
<b>Figura 15.</b> Espectro UV-Vis do azobenzeno antes (isômero E, linha sólida) e depois (isômero Z, linha pontilhada) da irradiação UV. ....	34
<b>Figura 16.</b> Ilustração representando a desestruturação do empacotamento <i>colunar</i> de um CLD genérico contendo grupo azo. ....	35
<b>Figura 17.</b> Diagramação representando <b>EST-L, EST-Bn, AMD-L, AMD-Bn, OXA-L, OXA-R e OXA-Bn</b> .....	37
<b>Figura 18.</b> Diagramação representando a ordem da construção sintética dos produtos finais <b>EST-L, EST-Bn, AMD-L, AMD-Bn, OXA-L, OXA-R e OXA-Bn</b> .....	38
<b>Figura 19.</b> Comparação entre <b>OXA-L</b> e <b>4-AMD-4</b> , indicando a diferença entre as funções orgânicas em posições equivalentes na estrutura carbônica base. ....	38
<b>Figura 20.</b> Espectro de RMN de $^1H$ (200 MHz) do composto <b>3</b> , usando de $CDCl_3$ e gotas de $DMSO-d_6$ , e atribuição dos hidrogênios. ....	40
<b>Figura 21.</b> Etapas simplificadas da reação de DCC com DMAP e ácido carboxílico. ....	44
<b>Figura 22.</b> Espectro de RMN de $^1H$ (200 MHz) do <b>OXA-L</b> em $CDCl_3$ , apresentando a atribuição dos hidrogênios. ....	45
<b>Figura 23.</b> Comparação entre a região de 3,90 e 4,25 ppm do espectro de RMN de $^1H$ (200 MHz) do <b>OXA-R</b> e <b>OXA-L</b> (região dos hidrogênios $-CH_2O-$ ) em $CDCl_3$ ....	46
<b>Figura 24.</b> Comparação da região aromática dos espectros de RMN de $^1H$ (200 MHz) dos compostos <b>OXA-Bn</b> e o intermediário <b>13</b> , em $CDCl_3$ .....	48
<b>Figura 25.</b> Espectros de RMN de $^1H$ (200 MHz) dos produtos <b>EST-L</b> e <b>EST-Bn</b> em $CDCl_3$ . Apenas a região compreendida entre 6,7 e 8,2 ppm é apresentada.....	50
<b>Figura 26.</b> RMN de $^1H$ (200 MHz) da região entre 6,8 e 8,1 ppm dos produtos de <b>AMD-L</b> e <b>AMD-Bn</b> , em $CDCl_3$ .....	52
<b>Figura 27.</b> Termogravimetria de todos os produtos finais obtidos por TGA, usando de taxa de aquecimento igual a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . ....	54
<b>Figura 28.</b> Gráficos de DSC apresentando os Ciclos 1 e 2 de aquecimento e resfriamento dos produtos <b>OXA-L</b> e <b>EST-L</b> , com taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	55
<b>Figura 29.</b> Gráficos de DSC apresentando os Ciclos 1 e 2 de aquecimento e resfriamento dos produtos <b>AMD-L</b> e <b>OXA-R</b> , com taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	57
<b>Figura 30.</b> Texturas observadas em MOLP do produto <b>OXA-Bn</b> . <b>A), B), C):</b> Resfriamento $109\text{ }^\circ\text{C}$ , $90\text{ }^\circ\text{C}$ e $80\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente; <b>D), E), F):</b> Aquecimento $80$	

°C, 100 °C e 120 °C, respectivamente. ....	59
<b>Figura 31.</b> DSC do composto <b>OXA-Bn</b> . Curvas do primeiro e do segundo ciclo, com taxa de 10 °C•min <sup>-1</sup> . ....	60
<b>Figura 32.</b> Texturas observadas em MOLP para o produto <b>EST-Bn</b> . <b>A)</b> : Resfriamento (63 °C); <b>B)</b> : Resfriamento (30 °C); <b>C)</b> : Aquecimento (65 °C); <b>D, E e F)</b> : Resfriamento (50, 40 e 30 °C, respectivamente). ....	60
<b>Figura 33.</b> Gráficos de DSC para o compostos <b>EST-Bn</b> no primeiro e segundo ciclo de aquecimento/resfriamento, com uma taxa de 10 °C•min <sup>-1</sup> . ....	61
<b>Figura 34.</b> Texturas observadas em MOLP do produto <b>AMD-Bn</b> . <b>A), B) e C)</b> : Resfriamento a 128 °C; <b>D), E) e F)</b> : Aquecimento, 78 °C, 110 °C e 130 °C, respectivamente.....	62
<b>Figura 35.</b> Curvas de DSC para o composto <b>AMD-Bn</b> , sob taxa de 10 °C•min <sup>-1</sup> . ....	63
<b>Figura 36.</b> Medidas de UV-Vis para os compostos <b>OXA-R</b> , <b>OXA-L</b> e <b>OXA-Bn</b> em soluções de 10 <sup>-5</sup> mol•L <sup>-1</sup> . Após as soluções terem sido irradiadas por uma lâmpada de 365 nm, as mesmas foram irradiadas por uma lâmpada de 310 nm. ....	65
<b>Figura 37.</b> Medidas de UV-Vis para os compostos <b>EST-L</b> , <b>EST-Bn</b> , <b>AMD-L</b> e <b>AMD-Bn</b> em soluções de 10 <sup>-5</sup> mol•L <sup>-1</sup> . Após as soluções terem sido irradiadas por uma lâmpada de 365 nm, as mesmas foram irradiadas por uma lâmpada de 310 nm. Ainda há dados da irradiação com lâmpada 405 nm para o composto <b>EST-L</b> . Tais irradiações acontecerem em uma cuba fechada e com revestimento preto.....	66
<b>Figura 38.</b> Medidas de UV-Vis para os compostos <b>OXA-R</b> , <b>OXA-L</b> e <b>OXA-Bn</b> em soluções de 10 <sup>-5</sup> mol•L <sup>-1</sup> . Após as soluções terem sido irradiadas por uma lâmpada de 365 nm, as mesmas foram irradiadas por uma lâmpada de 310 nm. Tais irradiações acontecerem em uma cuba fechada e com revestimento preto. ....	67
<b>Figura 39.</b> Espectro RMN de <sup>1</sup> H (200 MHz) para o composto <b>OXA-L</b> em CDCl <sub>3</sub> .*) Picos aparecidos após a exposição à luz de 365 nm. ....	68
<b>Figura 40.</b> Espectros de RMN de <sup>1</sup> H (200 MHz) para o composto <b>OXA-L</b> em CDCl <sub>3</sub> , após 30 minuto de exposição a 365 nm (azul), após 10 minutos de exposição a 310 nm (verde) e após o tratamento térmico com a <i>heat gun</i> (amarelo). Os espectros mostram os valores de integração de três picos na região aromática após os tratamentos descritos. ....	69
<b>Figura 41.</b> RMN de <sup>1</sup> H (200 MHz) do intermediário <b>3</b> , usando CDCl <sub>3</sub> .....	75



<b>Figura 42.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do intermediário <b>4</b> , usando $\text{CDCl}_3$ .....	76
<b>Figura 43.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do intermediário <b>5</b> , utilizando $\text{CDCl}_3$ e gotas de DMSO- $d_6$ .....	77
<b>Figura 44.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do intermediário <b>7</b> , utilizando $\text{CDCl}_3$ como solvente. ....	78
<b>Figura 45.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do intermediário <b>8</b> utilizando $\text{CDCl}_3$ . ....	79
<b>Figura 46.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) de <b>OXA-L</b> utilizando $\text{CDCl}_3$ como solvente. ....	80
<b>Figura 47.</b> RMN de $^{13}\text{C}$ (50 MHz) do composto <b>OXA-L</b> utilizando $\text{CDCl}_3$ como solvente. ....	81
<b>Figura 48.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do intermediário ramificado utilizando $\text{CDCl}_3$ .....	82
<b>Figura 49.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do intermediário ácido ramificado. ....	83
<b>Figura 50.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do produto final <b>OXA-R</b> utilizando $\text{CDCl}_3$ .....	84
<b>Figura 51.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do intermediário <b>10</b> . Utilizando $\text{CDCl}_3$ como solvente. ....	85
<b>Figura 52.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do intermediário <b>11</b> , utilizando $\text{CDCl}_3$ e gotas de DMSO- $d_6$ .....	86
<b>Figura 53.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do intermediário <b>13</b> , utilizando $\text{CDCl}_3$ como solvente. ....	87
<b>Figura 54.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do intermediário ácido carboxílico <b>14</b> , utilizando $\text{CDCl}_3$ e DMSO- $d_6$ .....	88
<b>Figura 55.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do produto <b>OXA-Bn</b> em $\text{CDCl}_3$ . ....	90
<b>Figura 56.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do produto <b>EST-L</b> em $\text{CDCl}_3$ .....	91
<b>Figura 57.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) de <b>EST-Bn</b> utilizando $\text{CDCl}_3$ . ....	93
<b>Figura 58.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) da anilina <b>16</b> em $\text{CDCl}_3$ .....	94
<b>Figura 59.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) de <b>AMD-L</b> utilizando $\text{CDCl}_3$ .....	96
<b>Figura 60.</b> RMN de $^{13}\text{C}$ (50 MHz) do composto <b>AMD-L</b> .....	96
<b>Figura 61.</b> RMN de $^1\text{H}$ (200 MHz) do produto final <b>AMD-Bn</b> em $\text{CDCl}_3$ e DMSO- $d_6$ . ....	98
<b>Figura 62.</b> RMN de $^{13}\text{C}$ (50 MHz) do produto final <b>AMD-Bn</b> em $\text{CDCl}_3$ e DMSO- $d_6$ . ....	99

## LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1.** Rota sintética para a obtenção da unidade central **3**. **Reagentes:** *i)* NaNO<sub>2</sub>, HCl e H<sub>2</sub>O; *ii)* Fenol, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O. ....39
- Esquema 2.** Síntese do intermediário **5**. **Reagentes:** *i)* n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Br, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, butanona; *ii)* KOH, THF, etanol; *iii)* acidificação com HCl. ....40
- Esquema 3.** Síntese do intermediário tetrazólico **8**. **Reagentes:** *i)* n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Br, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, TBAB, butanona; *ii)* NH<sub>4</sub>Cl, NaN<sub>3</sub>, DMF; *iii)* acidificação com HCl. ....41
- Esquema 4.** Síntese do **OXA-L** via SOCl<sub>2</sub>. **Reagentes:** *i)* SOCl<sub>2</sub>, DCM (anidro) e DMF<sub>cat</sub> (anidro); *ii)* intermediário **8** e piridina (anidra). ....42
- Esquema 5.** Síntese do **OXA-L** via reação de Steglich. **Reagentes:** *i)* intermediário **8**, DCC, DMAP, DMF (anidro) e DCE (anidro). ....43
- Esquema 6.** Formação do brometo de benzila **12**. **Reagentes:** *i)* 3,4-dihidroxibenzaldeído (**9**), TBAB, n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Br, butanona; *ii)* NaBH<sub>4</sub>, metanol; *iii)* PBr<sub>3</sub>, DCM (anidro). ....47
- Esquema 7.** Síntese do **OXA-Bn** via SOCl<sub>2</sub>. **Reagentes:** *i)* KOH, THF, etanol; *ii)* SOCl<sub>2</sub>, DCM (anidro) e DMF<sub>cat</sub> (anidro); *iii)* intermediário **8** e piridina (anidra). ....47
- Esquema 8.** Formação do produto final **EST-L**. **Reagentes:** *i)* 3,4-didodeciloxifenol, DCC, DMAP, DCM (anidro), DMF (anidro). ....49
- Esquema 9.** Síntese do produto **EST-Bn**. **Reagentes:** *i)* 3,4-didodeciloxifenol, DCC, DMAP, DCM (anidro), DMF (anidro). ....50
- Esquema 10.** Síntese da anilina **14**. **Reagentes:** *i)* THF, H<sub>2</sub> e Pd/C (5%). ....51

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
1.1 AS CLASSES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS .....	22
1.1.1. Cristais Líquidos Liotrópicos.....	22
1.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos .....	24
1.1.2.1 <i>Cristais Líquidos Calamíticos</i> .....	24
1.1.2.2. <i>Cristais Líquidos Curvados</i> .....	25
1.1.2.3 <i>Cristais Líquidos Discóticos</i> .....	26
1.2. TRANSIÇÕES DE FASE .....	28
1.3. ANÁLISE TÉRMICAS.....	29
1.3.1. Microscopia Óptica De Luz Polarizada (MOLP) .....	29
1.3.2. Calorimetria Diferencial De Varredura (DSC) .....	30
1.4. AZO COMPOSTOS .....	32
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>36</b>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>
3.1. PLANEJAMENTO SINTÉTICO.....	37
3.1.1. Síntese Do Centro AZO .....	39
3.1.2. Produtos Com Grupos Conectores 1,3,4-Oxadiazóis .....	40
3.1.3. Produtos Com Grupos Conectores Ésteres.....	49
3.1.4. Produtos Com Grupos Conectores Amidas .....	51
3.1.5. Paridades Sintéticas Tabeladas.....	52
3.2. INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E FOTOFÍSICAS .....	53
3.2.1. Análises Térmicas .....	53
3.2.1.1. <b>OXA-R, OXA-L, EST-L e AMD-L</b> .....	54
3.2.1.1. <b>OXA-Bn, EST-Bn e AMD-Bn</b> .....	58
3.2.2. Medidas Foto-Físicas.....	64
<b>4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>70</b>

<b>5. SEÇÃO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>72</b>
5.1 INSTRUMENTAÇÃO.....	72
5.1.1. Ressonância Magnética Nuclear .....	72
5.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	72
5.1.3. Análise Termogravimétrica .....	72
5.1.4. Microscopia Óptica De Luz Polarizada .....	72
5.1.5. Espectrometria De Absorção No Uv-Vis.....	72
5.1.6. Medidas De Fotoisomerização.....	73
5.1.7. Espectrometria de Massas de Alta Resolução .....	73
5.2. METODOLOGIAS DAS SÍNTESES.....	74
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>100</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O interesse sobre a busca de novos materiais orgânicos funcionais impulsiona o desenvolvimento tecnológico e o aprimoramento do conhecimento sobre a química e a física que governam suas propriedades. Uma das vantagens da utilização industrial e científica dos materiais orgânicos são o baixo custo de fabricação, flexibilidade e leveza, capacidade de impressão, modelagem por fusão e deposição, facilidade de modulação dos parâmetros moleculares, e assim por diante. Neste sentido, a incorporação de compostos orgânicos semicondutores em dispositivos eletrônicos, área denominada de eletrônica orgânica, é bastante promissora, sendo explorada no preparo de dispositivos como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês *organic light-emitting-diodes*), dispositivos orgânicos fotovoltaicos (OPDs, do inglês *organic photovoltaic detectors*), transístores orgânicos de efeito de campo (OFETs, do inglês *organic field effect transistors*), células solares orgânicas (OSCs, do inglês *organic solar-cells*), sensores, entre outros.<sup>1</sup>

Dentro dessa perspectiva, os Cristais Líquidos (CLs) se destacam por serem materiais que apresentam propriedades intermediárias entre o estado sólido cristalino e o líquido, como a organização molecular e fluidez. Além disso, apresentam capacidade de auto cura (do inglês *self-healing*) que induz a regeneração de defeitos estruturais como contornos de grão, fácil reorientação sob efeito de estímulos externos (campos elétricos e/ou magnéticos), permissividade elétrica e capacidade de uso como semicondutor.<sup>1,2</sup> Devido ao seu potencial de inovação, as aplicações dos CLs não se limitam apenas ao desenvolvimento e produção de termômetros e mostradores eletro-ópticos com baixo consumo de energia, como os LCDs (do inglês *Liquid Crystal Displays*).<sup>3</sup> Atualmente, existem estudos para aplicações de CLs em sensores elétricos e químicos,<sup>4</sup> em sistemas de chaveadores óticos (*optical-switches*),<sup>5,6</sup> entrega controlada de fármacos (*drug delivery*),<sup>7</sup> na preparação de dispositivos fotônicos como os de gravação holográfica<sup>8</sup> e de metamateriais,<sup>9</sup> até em síntese de pele artificial.<sup>10</sup>

Portanto, com o advento da evolução tecnológica e a aplicabilidade inovadora dos CLs é inegável que a investigação desses materiais é essencial e crescente, entusiasmando a comunidade científica a elaborar novos tipos de CLs e novas metodologias de síntese e funcionalização, almejando a produção de novos dispositivos eletrônicos com menor custo de produção, menor gasto energético, com maior grau de desempenho, robustez e fruição.

Outra característica interessante dos CLs é a fácil e variada forma de funcionalização, visando aproveitar suas propriedades. Uma das mais conhecidas é a anexação da fotoluminescência,<sup>11,12</sup> favorecida pela síntese de moléculas altamente conjugadas, pela presença de certos grupos funcionais como o heterociclo 1,3,4-oxadiazól,<sup>13</sup> ou até pela complexação com metais;<sup>14</sup> Outros exemplos são a produção de CLs iônicos<sup>15</sup> e aqueles com incorporação da fotoisomerização reversível,<sup>16,17</sup> uma propriedade bem conhecida dos azocompostos.<sup>18</sup> Neste último exemplo, o controle das propriedades microscópicas e macroscópicas através de estímulos externos como a luz tem chamado grande atenção devido ao forte apelo científico e tecnológico dos materiais,<sup>16</sup> permitindo aplicação em cromóforos responsivos a luz, ordenadores foto-dirigidos, mesógenos foto-desencadeadores, controladores de nanoestrutura, sistemas micro eletromecânicos, entre outros.<sup>19</sup>

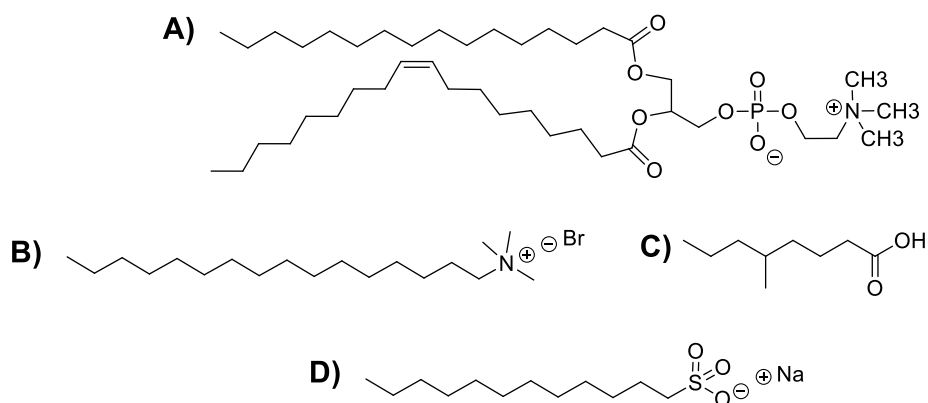
## 1.1 AS CLASSES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os CLs são considerados como o quarto estado da matéria, apresentando estados mesomórficos - as mesofases - com características do estado sólido, como a organização espacial, e do estado líquido, a fluidez. Os fatores que contribuem para a estabilidade do estado mesomórfico podem ser divididos em dois grupos: das condições internas e das externas.<sup>20</sup> As internas estão correlacionadas com os parâmetros moleculares, como a estrutura molecular, a presença de diferentes funções orgânicas, as liberdades de movimentação, número e tipo de cadeias periféricas, entre outros; Os fatores externos são aqueles que independem da estrutura molecular, como a concentração, a temperatura, luz e campo magnético incidente, presença de outros componentes no sistema, e assim por diante. Entretanto, a maneira como que esses parâmetros agem sobre a estabilidade dos CLs é diferente dependendo da estrutura molecular. Por isso esses materiais são divididos em duas grandes classes: CLs *liotrópicos* (CLLs) e *termotrópicos* (CLTs).<sup>21</sup>

### 1.1.1. Cristais Líquidos Liotrópicos

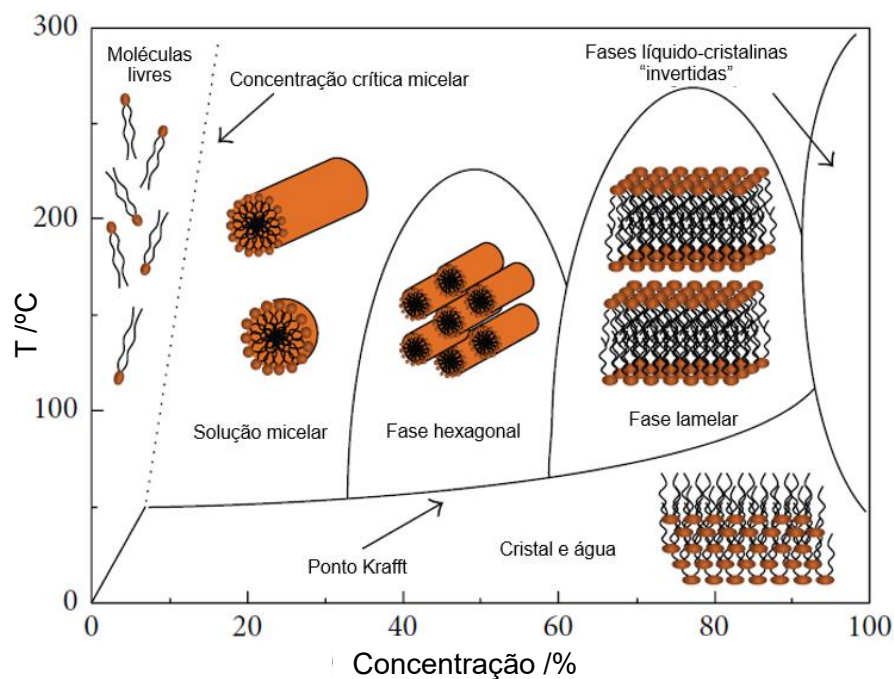
Referem-se como *liotrópicos* àqueles que se constituem de moléculas formadoras de micelas.<sup>22</sup> A principal característica de tais moléculas são suas estruturas anfifílicas, ou seja, apresentam regiões hidrofílicas e hidrofóbicas em suas

estruturas (A, B, C e D figura 1). Suas aplicações vão desde sistemas de *drug delivery*<sup>7</sup> e confecção de membranas para nanofiltração,<sup>23</sup> até alinhamento seletivo de materiais.<sup>24</sup>



**Figura 1.** Exemplos de moléculas anfífilas. **A):** fosfolípido (1-palmitoil-2-oleoil-fosfatidilcolina); **B):** brometo de cetrimônio (CTAB); **C):** ácido 5-metiloctanóico.; **D):** Laurilsulfato de sódio <sup>25</sup>

Assim a formação das mesofases bem como a maneira com que as moléculas podem se auto organizar dependem da composição dos mesógenos (moléculas formadoras de mesofases), de suas concentrações, da temperatura e do solvente, como ilustrado esquematicamente na figura 2.



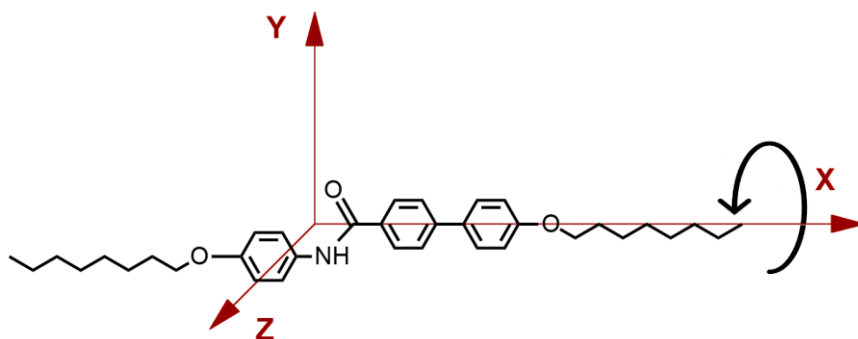
**Figura 2.** Gráfico apresentando possíveis arranjos estruturais de CLLs em função da concentração e temperatura do sistema. Fonte: Adaptado da referência 26.

### 1.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos

Diferentemente dos CLLs, as mesofases dos Cristais Líquidos Termotrópicos (CLTs) são subordinadas apenas a temperatura. Seus mesógenos também apresentam anisometria, ou seja, tratam-se de moléculas que apresentam uma ou duas dimensões moleculares muito maiores que as demais. Pela sua forma, os CLTs podem ser classificados como calamíticos, discóticos ou curvados (também conhecidos como “bananas”).<sup>27</sup>

#### 1.1.2.1 Cristais Líquidos Calamíticos

Os mesógenos dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos (CLCs) possuem, de modo geral, um eixo de extensão molecular muito maior que os outros dois, apresentando um centro rígido e alongado, geralmente conjugado, contendo longas cadeias alifáticas nas extremidades (figura 3). Esse formato possibilita que as moléculas apresentem uma rotação, ao longo do maior eixo molecular (figura 3),<sup>27</sup> com liberdade comparativamente maior que os outros CLTs descritos neste trabalho.

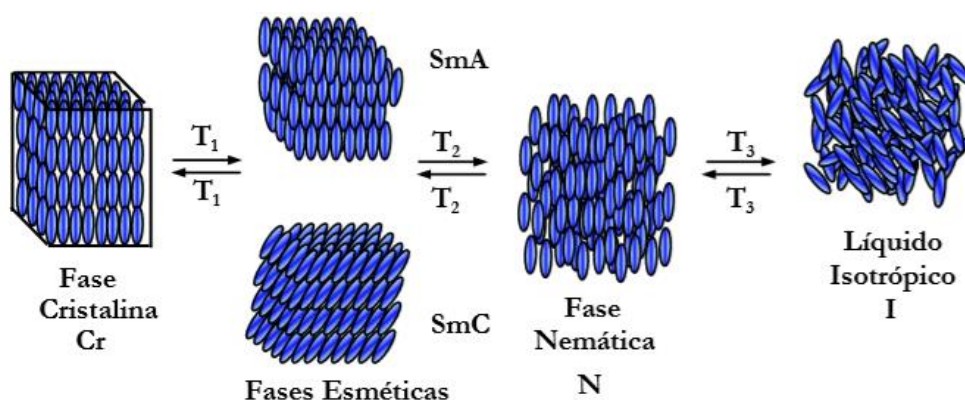


**Figura 3.** Representação da *anisometria* de um CLC (eixo  $X \gg Y$  e  $Z$ ) e indicação da liberdade de rotação em torno do eixo X.

Suas mesofases são classificadas como *nemáticas* (N) ou *esméticas* (Sm). A mesofase N é a mais desorganizada e fluida. Nela, os mesógenos são espalhados arbitrariamente pelo espaço, dispendo seus eixos moleculares de maneira aproximadamente paralela (figura 4). CLCs também apresentam mesofases mais organizadas, como as esméticas (Sm) (figura 4), onde há a ocorrência de formação de camadas de moléculas. Na mesofase esmética A (SmA) os principais eixos moleculares se orientam majoritariamente de maneira paralela entre si e ortogonal ao plano das camadas. Assim a entropia da SmA é menor que N. Já na mesofase esmética C (SmC),



também de menor entropia que a N, as moléculas se dispõem semelhantemente a SmA, porém com os longos eixos moleculares inclinados, ampliando a organização (figura 4).<sup>27,28</sup> Existem ainda outras mesofases do tipo esméticas, mas as duas relacionadas aqui são as mais comumente observadas. É importante ressaltar que, dependendo da estrutura molecular, os CL podem apresentar mais de uma mesofases.

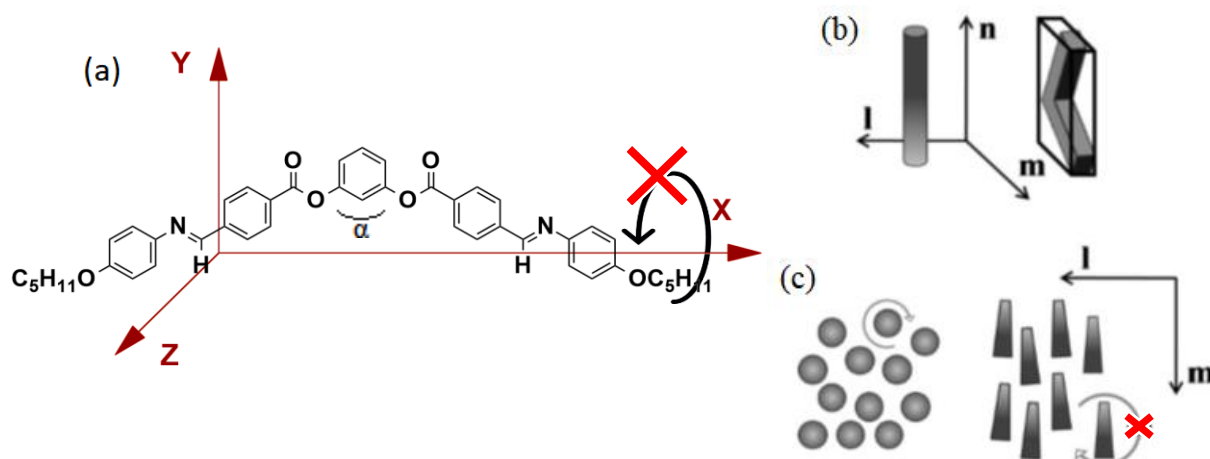


**Figura 4.** Arranjos de *mesofases* típicas de CLCs. É demonstrada ainda a fase cristalina (Cr) e a fase líquida (I). Onde  $T_1$  = temperatura de transição entre Cr e fases esméticas (esmética A (SmA) e esmética C (SmC)),  $T_2$  = temperatura de transição entre mesofases esméticas e mesofase nemática (N),  $T_3$  = temperatura de transição entre N e I. Fonte: Referência 28

#### 1.1.2.2. Cristais Líquidos Curvados

Os CLs curvados, ou do tipo “banana” (CLB), representam uma classe cujos mesógenos possuem uma curvatura ( $\alpha$ ) em sua estrutura molecular (figura 5a).<sup>29</sup>

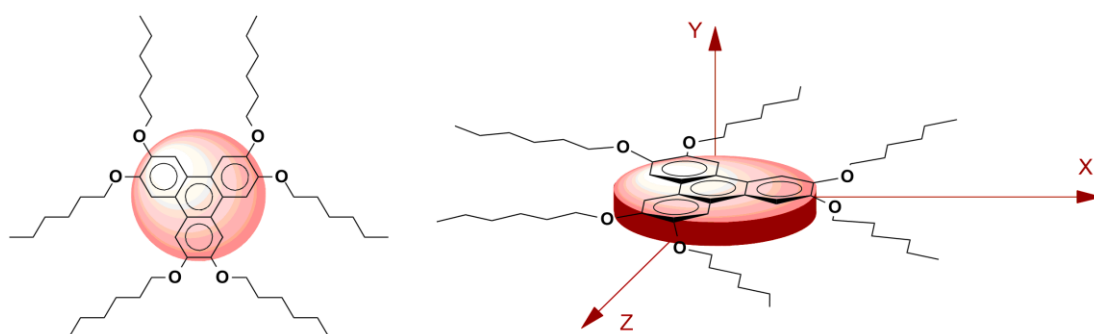
Devido a esta particularidade da anisometria (figura 5b), quando comparados com os CLCs, os CLBs podem se empacotar de formas distintas, resultando em novos tipos de mesofases e gerando propriedades incomuns para compostos aquirais, como por exemplo a ferro e antiferroeleticidade.<sup>30,31</sup> Isso ocorre devido a uma restrição da rotação de tais mesógenos em torno do seu longo eixo molecular (eixo X, figura 5c), o que implica em uma menor mobilidade no empacotamento e, portanto, no alinhamento dos eixos polares das moléculas (normalmente o eixo Y, figura 5a).



**Figura 5.** (a) Representação da anisotropia de um exemplar de mesógeno termotrópico curvado (eixo  $X \gg Y > Z$ ); Ilustrações esquemáticas apresentando uma visão tridimensional (b) e superior (c) de CLC (esquerda) e CLB (direita), contendo indicações de setas curvas retratando o que concerne as rotações e sua restrição no último caso. Figura adaptada da referência 32.

### 1.1.2.3 Cristais Líquidos Discóticos

A classe dos CLs que será foco deste trabalho é a que compõem os *cristais líquidos termotrópicos discóticos* (CLDs), relatados em 1977 por Chandrasekhar em uma publicação tratando-se de estudos das propriedades mesomórficas desse tipo de material. Eles se apresentam com anisotropia semelhante a um disco (figura 6), onde um eixo molecular dos mesógenos é muito menor que os outros dois ( $X$  e  $Z \gg Y$ ). Os CLDs são em geral constituídos por um centro rígido achatado, normalmente conjugado, rodeados por cadeias alifáticas, as quais são majoritariamente responsáveis pela presença da fluidez do material.<sup>33</sup>

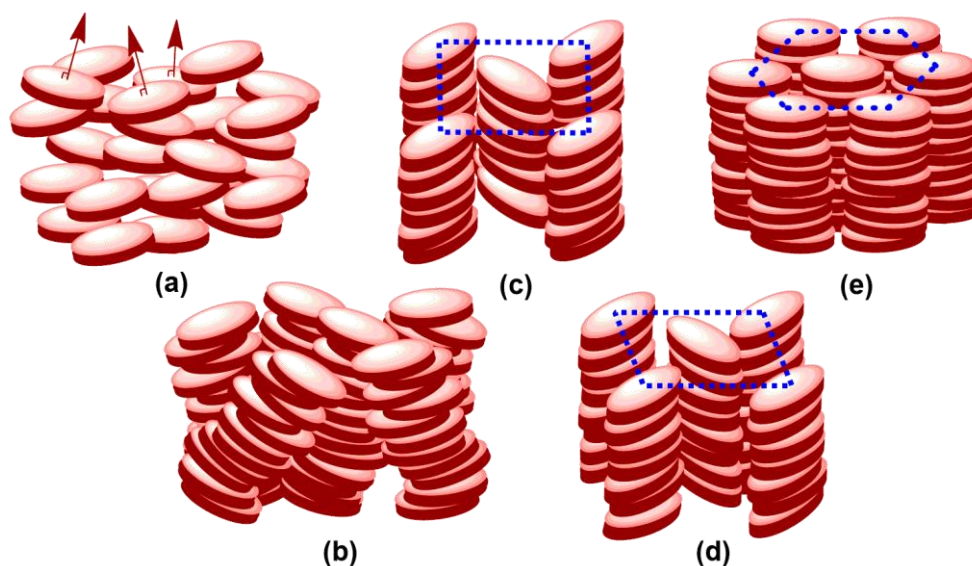


**Figura 6.** Representação de um CLD genérico. ( $X$  e  $Z \gg Y$ ).

As mesofases dos CLDs também são definidas principalmente pela organização espacial e orientação do eixo normal aos planos moleculares. Na mesofase nemática

discótica ( $N_D$ ), por exemplo, centros de massa dos mesógenos estão aleatoriamente espalhados, com os vetores normais dos discos apontando para uma direção média comum (figura 7a). Ela ainda se apresenta de outras formas como a Nemática colunar ( $N_{col}$ ) (figura 7b) onde as moléculas discóticas se empacotam uma sobre as outras, formando colunas cujos eixos principais se organizam de maneiras aproximadamente paralelas, como se fossem mesógenos de mesofase nemática calamítica.<sup>33</sup>

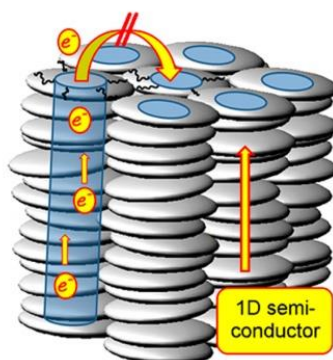
Os empacotamentos colunares também estão presentes em outras mesofases que se diferem pelo arranjo bidimensional das colunas formadas. Assim elas são subclassificadas como mesofases colunares retangulares ( $Col_r$ ), retangulares oblíquas ( $Col_{ob}$ ) e hexagonais ( $Col_h$ ) (figura 7c-e).



**Figura 7.** Representação das mesofases dos CLDs. (a) Nemática ( $N_D$ ); (b) Nemática Colunar ( $N_{col}$ ); (c) Colunar retangular ( $Col_r$ ); (d) Colunar oblíqua ( $Col_{ob}$ ); (e) Colunar hexagonal ( $Col_h$ ).

A distância média entre um mesógeno e outro no empacotamento *colunar* é cerca de 3,4 Å, favorecendo as interações do tipo  $\pi$ -stacking. Tais interações apresentam-se como atrações não covalentes entre anéis aromáticos com a participação dos elétrons  $\pi$  da conjugação eletrônica. Quando sob a influência de um certo potencial, elétrons pertencentes ao HOMO transitam para o LUMO de outra molécula adjacente formando uma banda de condução no centro das colunas empacotadas, a qual depende estritamente do grau de empacotamento, sendo um comportamento tipicamente observado em materiais orgânicos semicondutores. Assim, tais compostos de natureza orgânica se comportam como “fios condutores”

unidimensionais “encapados” com uma “camada isolante” devido a presença das cadeias alifáticas periféricas (figura 8).<sup>33,34</sup>



**Figura 8.** Representação da condutividade unidimensional de CLDs. Fonte: Referência 33. Permissão de uso da imagem concedida e apresentada em Anexos.

## 1.2. TRANSIÇÕES DE FASE

As propriedades de uma substância são intrinsicamente relacionadas à sua estrutura molecular, forças e tipos de interações intermoleculares e aos valores das variáveis termodinâmicas do sistema.<sup>35</sup> Assim, é possível entender as diferenças entre o estado líquido e o sólido em função da organização espacial das moléculas e de seus parâmetros termodinâmicos. Conseqüentemente, recorre-se aos fatores descritos quando procura-se entender as mudanças que ocorrem nos estados físicos durante uma transição entre fases.

Paul Ehrenfest, físico e matemático austríaco, foi pioneiro ao categorizar as transições de fase dos materiais em circunstâncias correlacionadas com a termodinâmica. Definiu que as transições são resolvidas de duas formas: Primeira ordem (descontínuas) e segunda ordem (contínuas), as quais são diferenciadas termodinamicamente pela descontinuidade (primeira ordem) ou continuidade (segunda ordem) da primeira derivada da energia livre em relação a uma variável termodinâmica, como a capacidade calorífica ou ainda, densidade.<sup>35</sup> Entretanto, existem outras transições, como as de ordem infinita, cujas definições não são precisamente equivalentes as duas formas descritas anteriormente.<sup>36</sup>

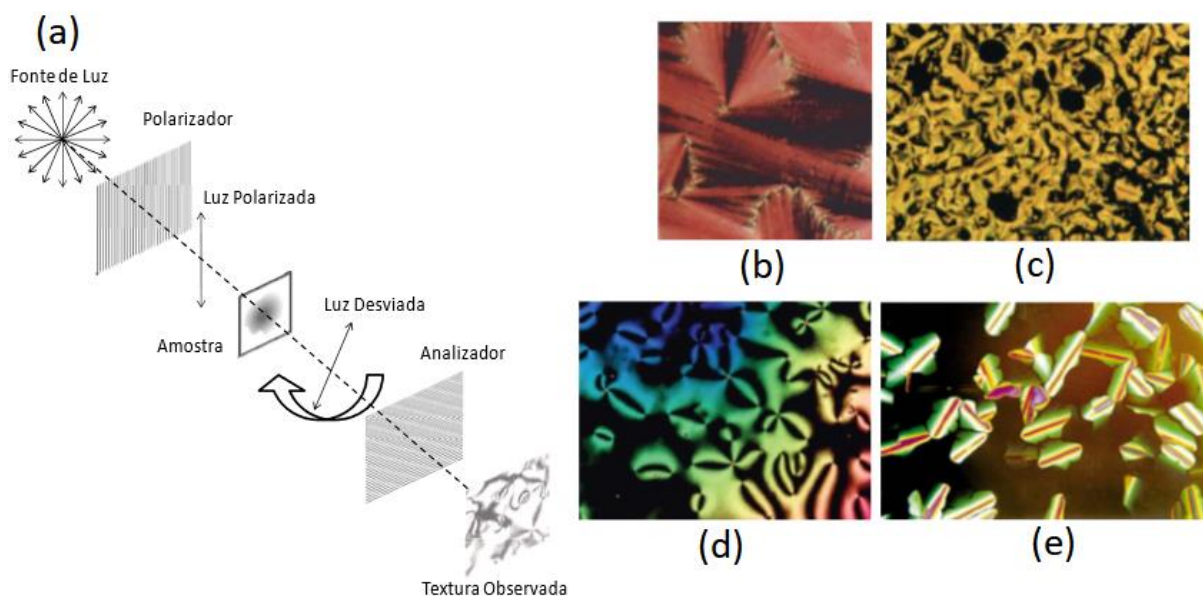
Assim, as transições que envolvem sistemas líquido-cristalinos foram portanto denominadas como *enantiotrópica*, *monotrópica* ou *virtual*, onde a última não é realizada por um sistema puro. A principal diferença entre as duas primeiras é definida

tomando como base o valor das temperaturas de tais transições e do ponto de fusão. Se a temperatura de transição envolvendo uma mesofase for maior que o ponto de fusão, trata-se de uma transição enantiotrópica, onde as fases envolvidas são termodinamicamente estáveis e, por consequência, observadas tanto do aquecimento como no resfriamento da amostra; Se for menor, então refere-se a uma transição *monotrópica*, sendo observada exclusivamente no estriamento do material.<sup>36</sup> Existem algumas técnicas comumente utilizadas que auxiliam na exploração das transições de fase de CLs e que estão descritas no próximo item.

### 1.3. ANÁLISE TÉRMICAS

#### 1.3.1. Microscopia Óptica De Luz Polarizada (MOLP)

A MOLP é uma das principais técnicas empregadas no estudo desses materiais, uma vez que ela auxilia na determinação das transições de fase frente a variação de temperatura e permite uma caracterização inicial da(s) mesofase(s) presente(s). O método é operado utilizando um microscópio óptico adaptado contendo dois polarizadores (montagem do equipamento – Figura 9a), onde o primeiro é utilizado para polarizar a luz proveniente da fonte que então é incidida sobre a amostra, e o segundo, chamado de analisador - convenientemente móvel - para analisar como a luz polarizada se comporta frente a interação com o material. Além disso, nesta técnica, o microscópio é acoplado a um forno que permite o aquecimento/resfriamento controlado da amostra. Se o material se encontra no estado sólido cristalino ou é um CL, ele pode desviar o plano da luz polarizada, e o observador pode contemplar texturas coloridas com padrões inerentemente relativos à organização molecular. Ou seja, é possível diferenciar, por exemplo, se um material apresenta a mesofases N (figura 9d), SmA (figura 9b) ou Col<sub>h</sub> (figura 9e) examinando-as em MOLP.<sup>37</sup>



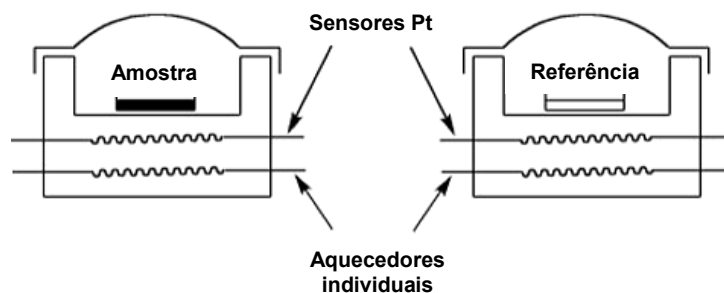
**Figura 9.** (a) Montagem esquemática de um microscópio óptico com luz polarizada; (b) Textura fan-shaped da mesofase SmA; (c) Textura focal cônica da SmC; (d) Textura schlieren de mesofase N; (e) Textura de mesofase Col<sub>h</sub>. Fonte: Adaptado da referência 38

Durante o aquecimento ou resfriamento, se há a ocorrência de uma transição de fase, o padrão da textura observada pelo microscópio (exemplos, figura 9b-e) se modifica. Assim, se o material apresentar uma ou mais mesofases, o aspecto das imagens obtidas fornecem informações sobre o tipo de empacotamento que o CL se apresenta e ainda sobre os valores das temperaturas de transição.<sup>37</sup>

### 1.3.2. Calorimetria Diferencial De Varredura (DSC)

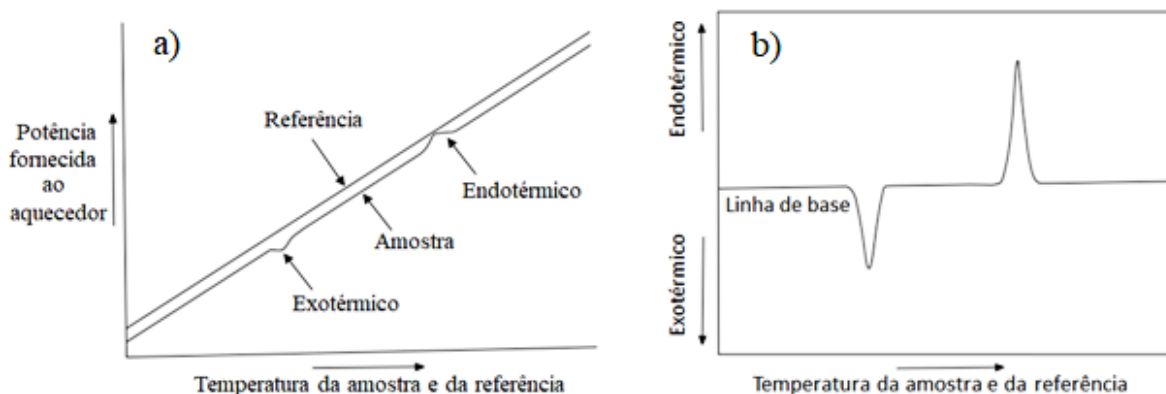
Outra técnica utilizada para auxiliar no entendimento do comportamento térmico de um material e complementar as informações obtidas por MOLP sobre as transições de fase, é a calorimetria diferencial de varredura (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*), que fornece valores mais acurados das temperaturas de transição de fase, bem como os valores de energia envolvidos. Em uma das suas configurações, o equipamento de DSC conta com dois suportes acoplados separadamente a aquecedores individuais. Um dos suportes leva a amostra e o outro não, assim o suporte vazio necessariamente não sediará uma transição de fase (figura 10).<sup>36</sup>





**Figura 10.** Esquema do princípio básico de um equipamento de DSC. Fonte: Referência 39. Permissão de uso da imagem concedida e apresentada em Anexos.

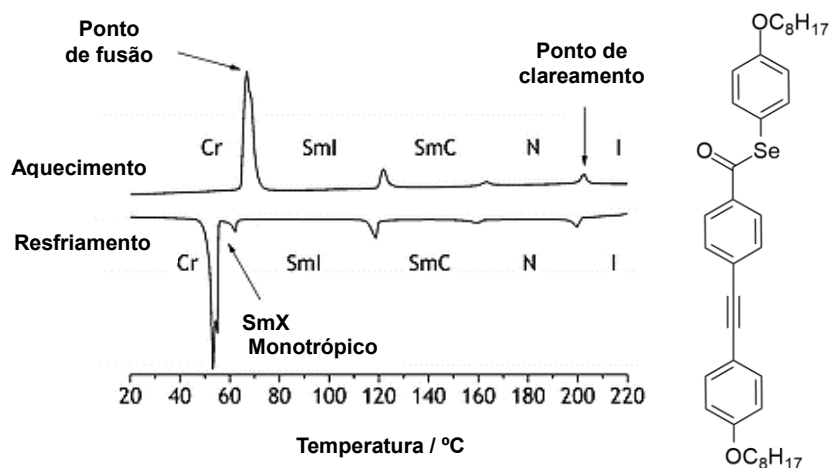
No aquecimento ou no resfriamento, se a amostra sofrer uma transição de fase, calor será absorvido ou liberado, aumentando ou diminuindo momentaneamente a temperatura do meio. Ou seja, o fluxo de calor do suporte contendo a amostra sofre contribuição do aquecedor e das transições de fase ocorrentes. Assim, o equipamento balanceia a potência fornecida ao aquecedor para que a temperatura da amostra se iguale à temperatura da referência (figura 11a). Subtraindo-se os valores da referência dos valores da curva da amostra obtém-se um gráfico contendo picos referentes às transições endotérmicas e exotérmicas da amostra (figura 11b).<sup>40</sup>



**Figura 11.** (a) Representação do comportamento da curva amostra em função da potência fornecida ao aquecedor e a temperatura; atingida (b) gráfico da curva da amostra subtraída da curva da referência inerte.<sup>40</sup> Permissão de uso da imagem concedida e apresentada em Anexos.

Comumente observa-se no termograma de cristais líquidos mais de um pico no aquecimento, os quais são referentes à transição do estado sólido para a mesofase e depois para o líquido isotrópico. No resfriamento o processo é inverso. Para compostos que apresentem mais de uma mesofase, um pico pode ser adicionalmente observado, situação na qual ocorrerão três ou mais picos no termograma, como é o caso

apresentado na figura 12, onde 4 transições endotérmicas são observadas no aquecimento devido a presença de 3 mesofases. No resfriamento, 5 transições de fase estão presentes, pois uma delas é do tipo monotrópica e, portanto, observável apenas no resfriamento da amostra.<sup>41</sup>



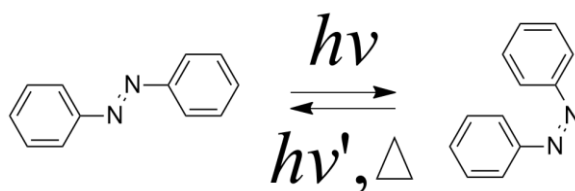
**Figura 12.** Termograma de um cristal líquido de selenoester (à esquerda) cuja estrutura está apresentada à direita. Fonte: Referência 41. Permissão de uso da imagem concedida e apresentada em Anexos.

Assim, pelo número de picos e pelos valores de entalpia envolvidos nos processos de transição é possível confirmar a existência da propriedade líquido-cristalina, complementando as informações obtidas por MOLP e difração de raios X.<sup>36,37,42</sup>

#### 1.4. AZO COMPOSTOS

Os azo compostos são qualquer substância que possuem em sua estrutura o grupo funcional azo: dois nitrogênios ligados entre si por uma ligação dupla ( $R-N=N-R'$ ), onde R e R' geralmente são grupos alquila e/ou arila. Quando o grupo azo participa de uma conjugação eletrônica, a molécula pode absorver radiação eletromagnética na região do visível. Assim, diversos azocompostos são coloridos, apresentando grande aplicação na fabricação de pigmentos, alimentos e em corantes ácido-base empregados em volumetria.<sup>43</sup> O grupo azo também apresenta outras aplicações tecnológicas muito interessantes devido ao processo chamado de fotoisomerização (figura 13).

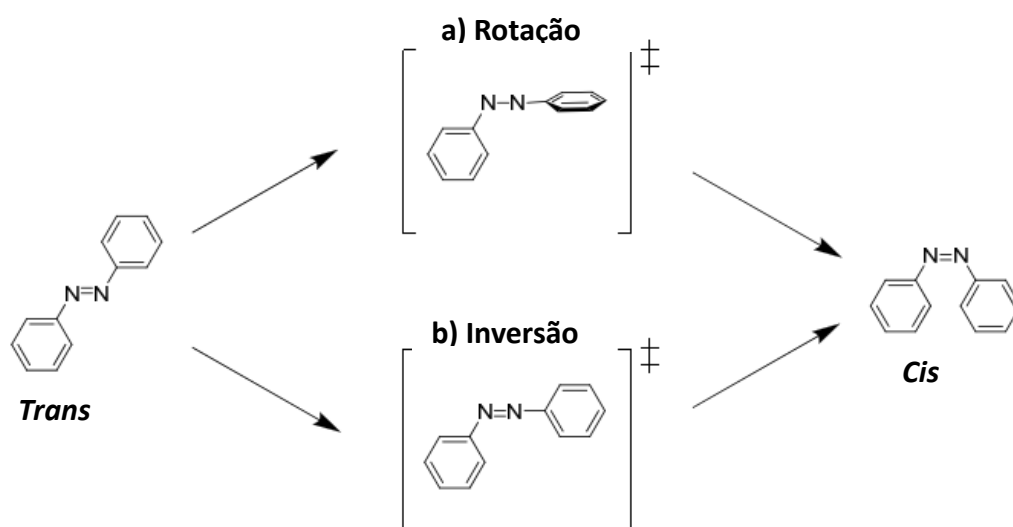




**Figura 13.** Esquema mostrando a fotoisomerização reversível do azobenzeno

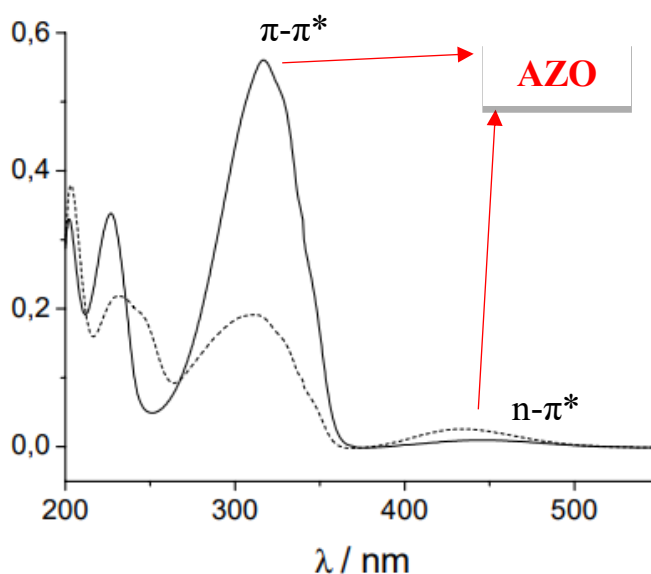
Incidindo radiação eletromagnética - com comprimento de onda específico - ou fazendo um tratamento térmico sobre um azo composto, o mesmo pode sofrer uma interconversão do tipo *trans-cis-trans*(*E-Z-E*).<sup>17</sup> Devido a isso o azobenzeno é considerado como um protótipo molecular comutável aplicado em armazenamento de dados, gatilho para modificação estrutural de proteínas e até como sondas ambientais.<sup>18</sup>

Estudos de Schultz, T.*et al* utilizando informações contidas na literatura e também obtidas por espectroscopia de fotoelétrons com determinação do tempo (TRPES, do inglês *time-resolved photoelectron spectroscopy*), indicam que os estados fotoexcitados do azobenzeno atingidos por meio da irradiação relaxam-se por dois caminhos diferentes associados a estados eletrônicos diferentes.<sup>18</sup> Ou seja, a interconversão *trans-cis* se resolve de duas maneiras: Uma envolvendo relaxação torcional por meio de uma rotação, semelhante ao que ocorre com stilbenzenos,<sup>44,45</sup> e outra inversão que conserva a geometria planar da molécula. Um exemplo didático para explicar tais modelos está representado na figura 14.



**Figura 14.** Modelo para representação dos dois caminhos da interconversão *cis-trans* do azobenzeno. **a) Rotação:** Envolve quebra da ligação  $\pi$ , rotação e restauração da ligação  $\pi$ ; **b) Inversão:** A planaridade é conservada envolvendo a mudança da angulação da ligação CN na qual o nitrogênio  $sp^2$  perpassa por uma geometria aproximadamente linear.

Habitualmente faz-se o uso de espectroscopia UV-Vis para compreender e averiguar a eventualidade da fotoisomerização. No caso do azobenzeno, constata-se três bandas distintas no espectro, onde aquela entorno de 230-240 nm corresponde as transições  $\pi-\pi^*$  dos anéis benzênicos. As outras duas bandas, 315-349 nm e 440 nm, correspondem respectivamente às transições da função azo (N=N) do tipo  $\pi-\pi^*$  e  $n-\pi^*$ , permitida e proibida por simetria, respectivamente (figura 15) .<sup>46,47</sup>

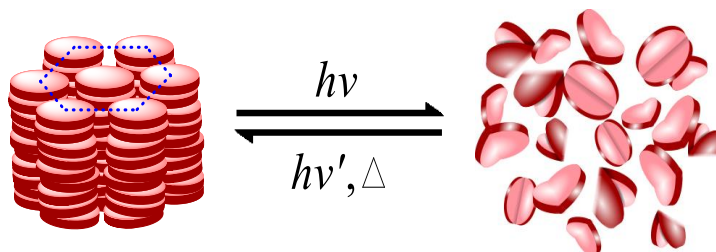


**Figura 15.** Espectro UV-Vis do azobenzeno antes (isômero E, linha sólida) e depois (isômero Z, linha pontilhada) da irradiação UV. Fonte: Referência 47. Permissão de uso da imagem concedida e apresentada em Anexos.

Devido a mudança nas intensidades das duas bandas correspondentes a função azo quando o composto é submetido a irradiação UV é possível averiguar a ocorrência dos isômeros, uma vez que as bandas entorno de 330 nm e 440 nm se referem aos isômeros *cis* e *trans* nesta ordem. Portanto, se há um abaixamento na intensidade da primeira e um aumento da segunda após a irradiação, isso indica a interconversão para o isômero *cis*.

A fotoisomerização *cis-trans* modifica a estrutura molecular, podendo alterar todas as propriedades do composto que dependam intrinsecamente de tal parâmetro. Portanto, ao inserir um grupo azo em um material líquido-cristalino, o processo de fotoisomerização pode acarretar em mudanças temporárias nas propriedades físicas do mesmo<sup>16</sup>. Ou ainda, pode-se alcançar uma situação cujo empacotamento do estado mesomórfico é destruído como resultado da mudança estrutural e

consequentemente inviabiliza um correto empacotamento molecular, sendo regenerado pelo uso de outro comprimento de onda ou pelo tratamento térmico (figura 16).



**Figura 16.** Ilustração representando a desestruturação do empacotamento colunar de um CLD genérico contendo grupo azo.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho possui como objetivo geral sintetizar novos azo compostos que tenham estrutura discótica do tipo *star-shaped* que favoreçam mesomorfismo do tipo colunar e que contenham diferentes grupos conectores e número de cadeias alifáticas, permitindo realizar um estudo sistemático da influência destas variações sobre algumas propriedades do material.

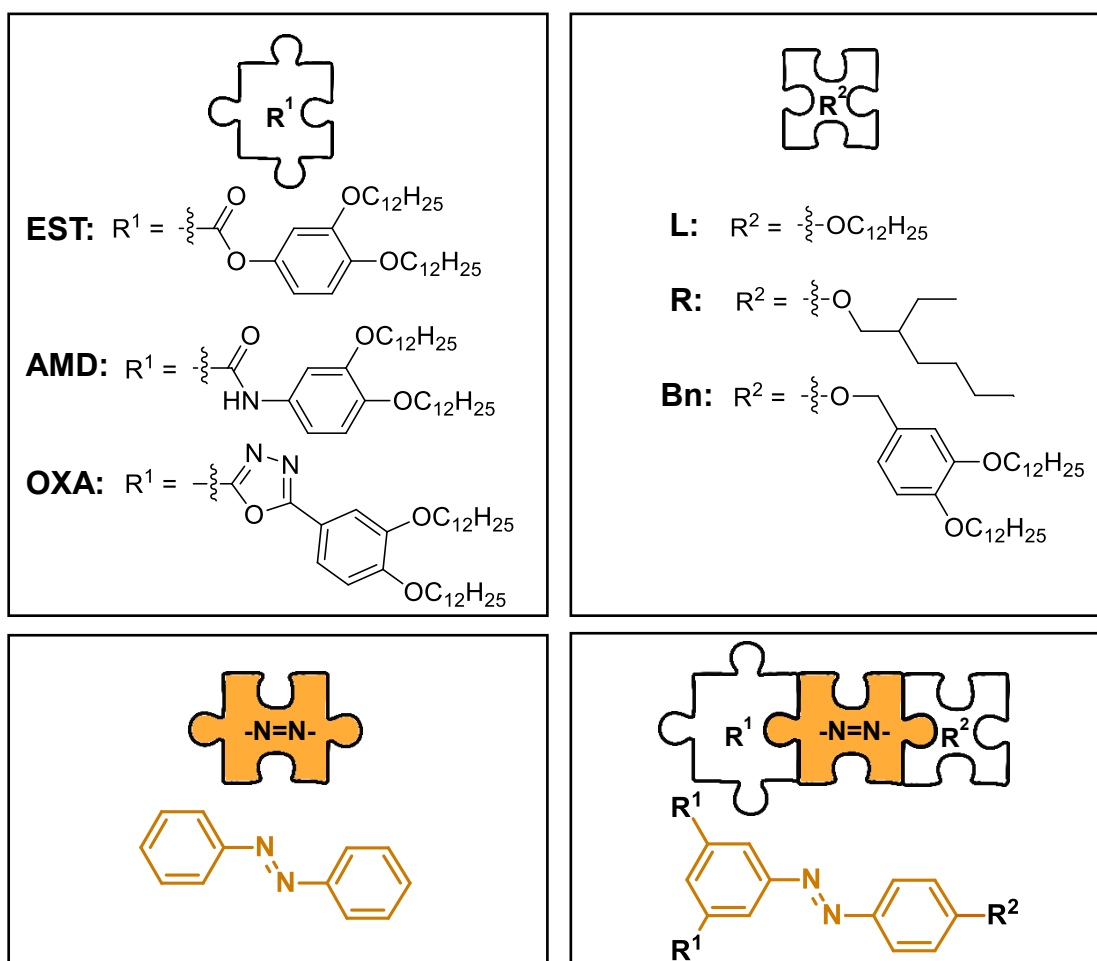
Como objetivos específicos, apresentam-se:

- Sintetizar e purificar os intermediários necessários, além de caracterizar estes por ponto de fusão e análises espectroscópicas de RMN de  $^1\text{H}$ ;
- Sintetizar, purificar e caracterizar os produtos finais por determinação do ponto de fusão e de análises de RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$  e espectrometria de massas (HRMS, do inglês *High Resolution Mass Spectrometry*);
- Empregar microscopia óptica com luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difratometria de raios X para a investigação dos compostos líquido-cristalinos e o tipo de mesomorfismo apresentado por eles;
- Determinar a estabilidade térmica através da técnica de análise termogravimétrica;
- Estudar as propriedades fotofísicas através da espectroscopia de absorção no UV-Vis além da foto-isomerização reversível do material em solução;
- Analisar os resultados obtidos e realizar novas modificações estruturais nas moléculas planejadas a fim de aprimorar as propriedades almejadas;
- Comparar as propriedades líquido-cristalinas e fotofísicas dos produtos sintetizados contendo diferentes grupos funcionais e diferentes cadeias alifáticas laterais, além de comparar com moléculas semelhantes presentes na literatura.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

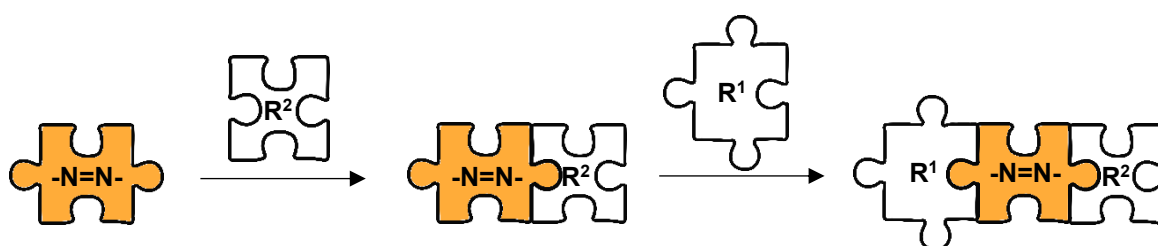
#### 3.1. PLANEJAMENTO SINTÉTICO

O estudo da eficiência do centro contendo o grupo azo na obtenção de novos CLDs iniciou-se com o planejamento sintético de uma série de sete compostos contendo a mesma unidade central. As moléculas finais possuem o grupo azo em seu centro, sendo uma estrutura do tipo *star-shaped*, número de cadeias alifáticas periféricas entre 5 e 6 e se diferem pela função orgânica empregada como grupo conector ( $R^1$ ) e pelo tipo e número de cadeias laterais ( $R^2$ ), conforme ilustrado na figura 17. A nomenclatura dos produtos finais foi escolhida de modo a facilmente identificar a estrutura do mesmo e segue o padrão  $R^1$ - $R^2$ , onde  $R^1$  varia entre os grupos funcionais éster, amida e 1,3,4-oxadiazol, e  $R^2$  descreve o tipo de cadeia na parte superior da molécula (linear, ramificada ou derivada do grupo benzil).



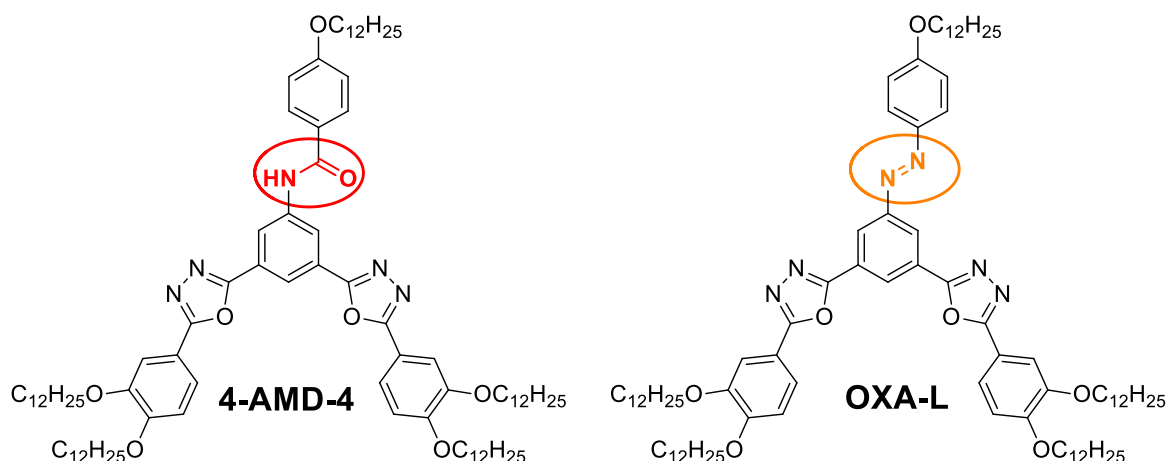
**Figura 17.** Diagramação representando os produtos finais: **EST-L**, **EST-Bn**, **AMD-L**, **AMD-Bn**, **OXA-L**, **OXA-R** e **OXA-Bn**.

Essas modificações estruturais planejadas foram estratégicas para se obter informações sobre como elas podem estabilizar ou não o comportamento líquido-cristalino. Além disso, almejou-se produzir materiais que exibam fotoisomerização reversível. Para tal, sintetizou-se a unidade central azo, que então foi reagida com precursores diferentes de acordo com o produto final desejado. Posteriormente, por questões de viabilidade sintética, a ordem da construção das moléculas finais procedeu-se da seguinte forma: Conectou-se os grupos alcoxis (R<sup>2</sup>) na unidade central (figura 17 e 18) e, seguidamente, juntou-se os grupos R<sup>1</sup> propostos (éster, amida e 1,3,4-oxadiazol), como representado pela diagramação da figura 18.



**Figura 18.** Diagramação representando a ordem da construção sintética dos produtos finais **EST-L**, **EST-Bn**, **AMD-L**, **AMD-Bn**, **OXA-L**, **OXA-R** e **OXA-Bn**.

É importante ressaltar que existe um alto grau de semelhança da fórmula estrutural base dos compostos finais descritos com a de materiais publicados na literatura por Westphal, et al.,<sup>48</sup> como pode-se observar comparando-se o **OXA-L** com o **4-AMD-4** (figura 19).



**Figura 19.** Comparação entre **OXA-L** e **4-AMD-4**, indicando a diferença entre as funções orgânicas em posições equivalentes na estrutura carbônica base.

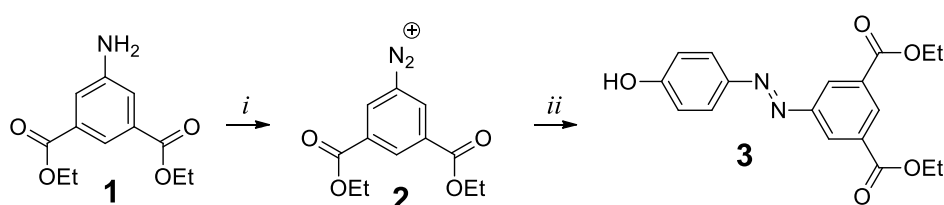
Tal composto é um cristal líquido que apresenta mesofase colunar hexagonal

enantiotrópica em ampla faixa de temperatura (de 154 a 195 °C). Em razão do que foi dito, a escolha da estrutura carbônica base e a troca da função amida central (**4-AMD-4**) para a função azo (**OXD-L**) foram consideradas favoravelmente promissoras para a descoberta de novos cristais líquidos termotrópicos discóticos reversivelmente fotoisomerizáveis.

Os intermediários e produtos finais obtidos foram sintetizados, purificados e tiveram sua estrutura e pureza analisadas por MOLP, RMN de  $^1\text{H}$ , de  $^{13}\text{C}$  e por HRMS (Espectrometria de Massas de Alta Resolução, do inglês *High Resolution Mass Spectrometry*). Já os produtos finais, a fim de investigar suas propriedades térmicas, foram também estudados por TGA, DSC e MOLP.

### 3.1.1. Síntese Do Centro AZO

Para a preparação da unidade central (*E*)-5-(4-hidroxifenildiazenil) isoftalato de dietila (**3**), utilizou-se de uma metodologia já publicada na literatura (esquema 1),<sup>49</sup> partindo-se do 5-aminoisofalato de dietila (**1**) e da conversão no respectivo sal de diazônio (**2**) pela reação com  $\text{NaNO}_2$  em meio aquoso contendo  $\text{HCl}$ . Nestas condições, ocorre a geração *in situ* do íon nitrosônio ( $\text{NO}^+$ ), o qual age como eletrófilo frente ao ataque nucleofílico do nitrogênio anilínico.

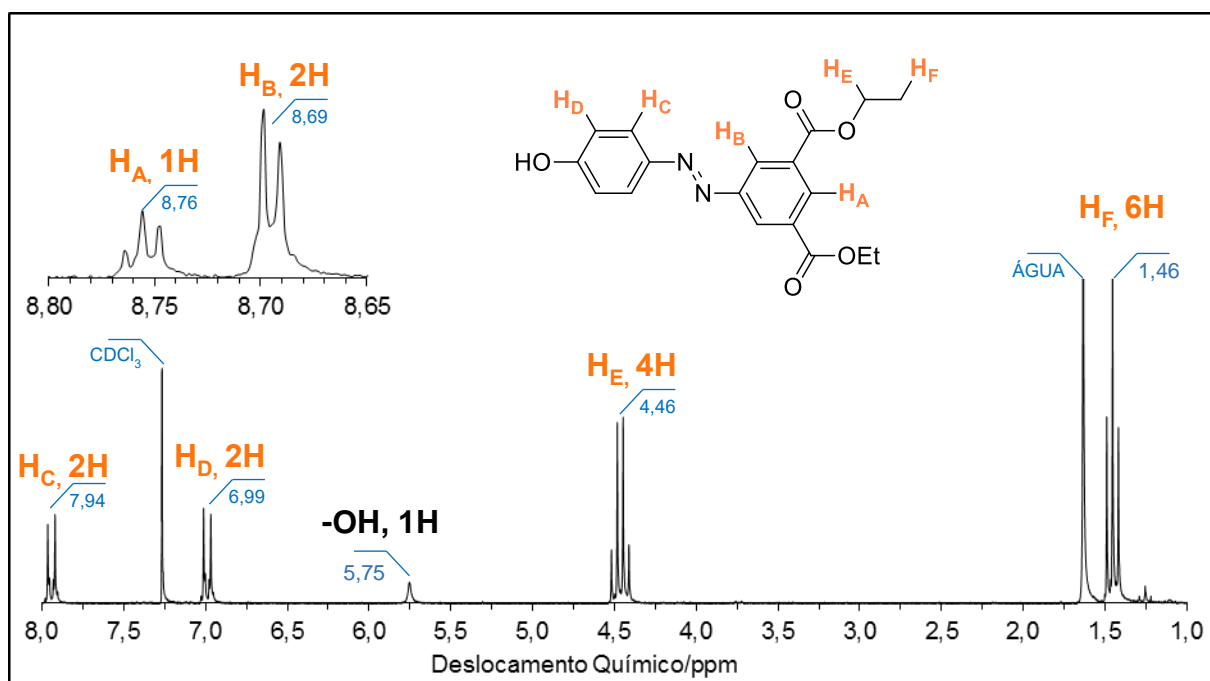


**Esquema 1.** Rota sintética para a obtenção da unidade central **3**. **Reagentes:** i)  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ; ii) Fenol,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Subsequentemente, o sal de diazônio formado (**2**) sofreu um acoplamento azo com fenol em meio aquoso contendo  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . O uso da base fraca é justificado pela abstração do hidrogênio do fenol, aumentando a densidade eletrônica no anel aromático e favorecendo o ataque eletrofílico ao sal de diazônio. É válido notar que a hidroxila é um grupo ativador de anel oportunizando as substituições em posições *orto* e *para*. Para evitar a substituição *orto* à hidroxila do fenol, a adição da solução aquosa contendo o sal de diazônio foi feita de maneira lenta ao balão reacional contendo o fenol, o qual estava sendo mantido em banho de gelo.

A caracterização da unidade central **3** foi feita por RMN de  $^1\text{H}$  (figura 20) após

sua purificação via recristalização em EtOH/H<sub>2</sub>O, onde pode-se observar os sinais dos hidrogênios H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub>, H<sub>C</sub> e H<sub>D</sub> entre 8,80 e 6,75 ppm referentes aos hidrogênios ligados aos anéis aromáticos, indicando o êxito no acoplamento azo. Além disso, os dubletos H<sub>C</sub> e H<sub>D</sub> confirmam que o acoplamento ocorreu na posição para ao grupo fenol. Observa-se ainda o sinal do hidrogênio da hidroxila em 5,75 ppm e dos hidrogênios do grupo etila (H<sub>E</sub> e H<sub>F</sub>), demonstrando que o grupo fenol encontra-se livre e que os grupos ésteres não foram hidrolisados durante a reação.

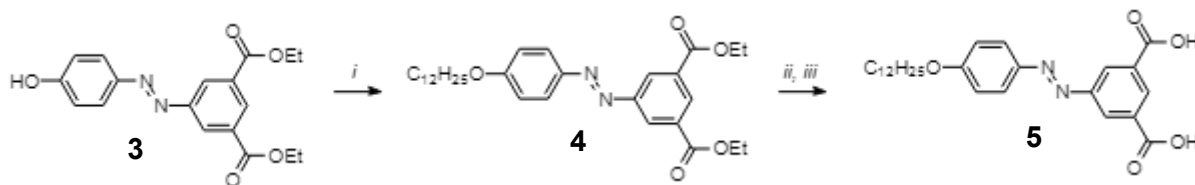


**Figura 20.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) do composto **3**, usando de CDCl<sub>3</sub>, e atribuição dos hidrogênios.

### 3.1.2. Produtos Com Grupos Conectores 1,3,4-Oxadiazóis

Para a síntese do produto final contendo cinco cadeias alifáticas longas e grupos 1,3,4-oxadiazóis (**OXA-L**), fez-se necessária a eterificação da função fenol da unidade central **3**, via eterificação de Williamson, e posterior hidrólise dos grupos ésteres equivalentes, obtendo-se o composto ácido (*E*)-5-(4-dodeciloifenil) diazenil isoftálico (**5**) (esquema 2). As purificações dos produtos **4** e **5** (esquema 2) foram feitas através de recristalizações em hexano e em etanol, respectivamente. O composto **4**, produto da alquilação, assim como seu equivalente hidrolisado (**5**) foram caracterizados com RMN de <sup>1</sup>H.

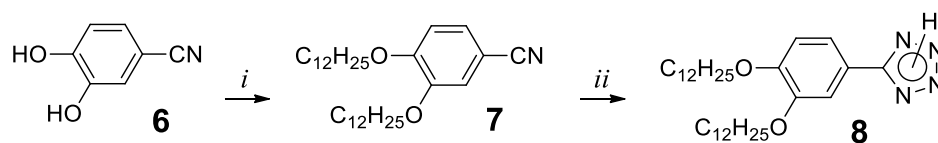




**Esquema 2.** Síntese do intermediário **5**. **Reagentes:** *i*)  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , butanona; *ii*)  $\text{KOH}$ , THF, etanol; *iii*) acidificação com  $\text{HCl}$ .

Aos hidrogênios metilênicos adjacentes aos oxigênios atribuem-se o quadrupeto em 4,46 ppm (grupo éster) e o tripleto em 4,06 ppm (grupo éter), sendo que este último confirma o sucesso da reação de alquilação. Para o produto hidrolisado, os sinais dos hidrogênios pertencentes às etilas ligadas aos grupos ésteres não aparecem no espectro RMN de  $^1\text{H}$ , confirmando-se assim a ocorrência da hidrólise e obtenção do composto **5**.

Em paralelo, produziu-se o intermediário 3,4-didodeciloxtetrazol (**8**) devido a transformação em tetrazol da função nitrila do composto 3,4-didodeciloxtetrazol (**7**), sintetizado a partir do seu equivalente comercial 3,4-dihidroxi-benzonitrila (**6**) (esquema 3).



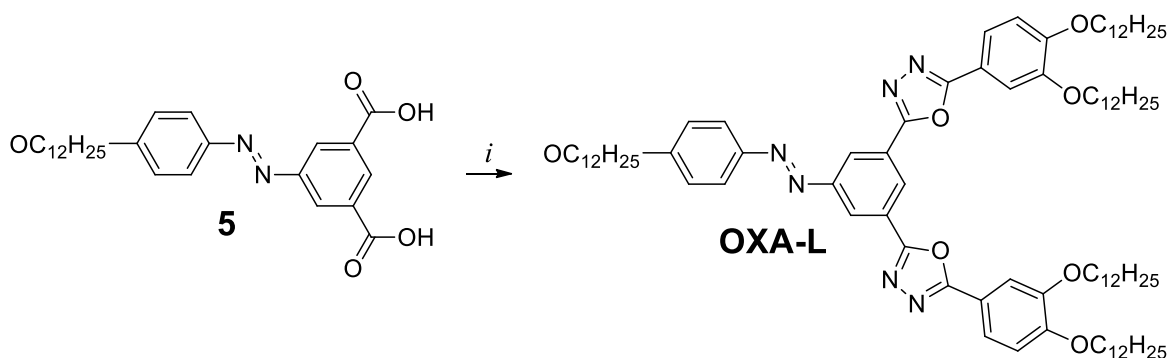
**Esquema 3.** Síntese do intermediário tetrazólico **8**. **Reagentes:** *i*)  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , TBAB, butanona; *ii*)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaN}_3$ , DMF; *iii*) acidificação com  $\text{HCl}$ .

Para garantir a dupla alquilação (esquema 3), foi utilizado excesso de brometo de *n*-dodecila, além de brometo de tetrabutilamônio (TBAB), o qual é justificado devido ao seu comportamento como catalizador de transferência de fase e por melhorar o rendimento destas reações, além do emprego do  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como base.<sup>41</sup>

O produto **7** foi caracterizado pelo ponto de fusão e por RMN de  $^1\text{H}$ . A região mais desblindada do espectro está contida de três sinais característicos dos três hidrogênios aromáticos: Duplo dubleto em 7,23 ppm; dubleto  $J^{\alpha}$  em 7,07 ppm; E em 6,87 ppm observa-se um dubleto  $J^{\beta}$ . Indicando o êxito na dupla reação de eterificação, o espectro apresenta em 3,99 e 4,03 ppm, dois tripletos sobrepostos, referentes aos hidrogênios metilênicos vizinhos aos oxigênios. A purificação do composto **8** foi feita por meio de recristalização em butanona e sua caracterização foi desempenhada por ponto de fusão e RMN de  $^1\text{H}$ . Os sinais em ppm dos hidrogênios de ambas cadeias dodeciloxy possuem valores muito próximos àqueles pertencentes ao espectro do reagente de partida

contendo o grupo nitrila, entretanto a região aromática se difere de maneira interessante: O duplete referente ao hidrogênio em posição 5 à nitrila possui menor valor de deslocamento químico que o da posição 5 ao heterociclo tetrazila. O mesmo efeito ocorre com os outros dois hidrogênios aromáticos. Isso indica que o grupo nitrila foi transformado em tetrazol, pois tal heterociclo exerce maior efeito de desblindagem sobre os hidrogênios em questão.

Por fim, para a síntese do produto final **OXA-L**, foi necessário inicialmente converter os grupos funcionais ácidos carboxílicos do composto **5** nos respectivos cloretos de acilas empregando  $\text{SOCl}_2$  e quantidade catalítica de DMF, para posterior reação com o tetrazol **8** em piridina anidra, como apresentado no esquema 4.



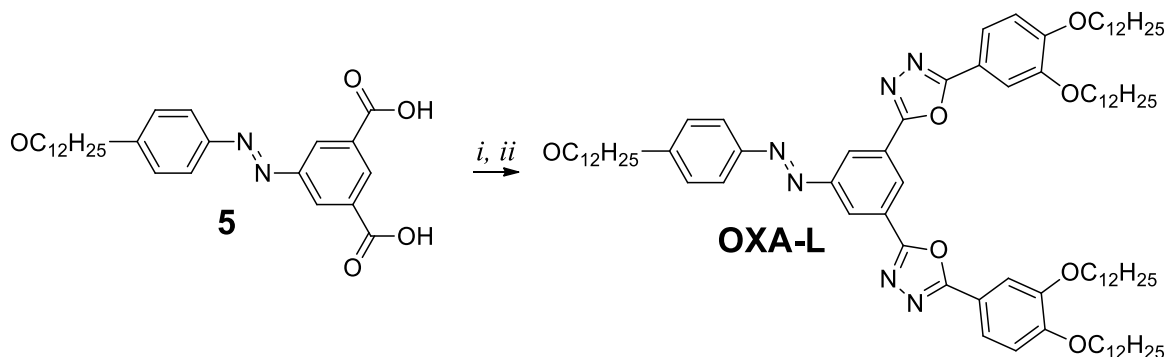
**Esquema 4.** Síntese do **OXA-L** via  $\text{SOCl}_2$ . **Reagentes:** *i*)  $\text{SOCl}_2$ , DCM (anidro) e  $\text{DMF}_{\text{cat}}$  (anidro); *ii*) intermediário **8** e piridina (anidra).

Como descrito, primeiramente realizou-se a transformação do reagente **5** em seu cloreto de ácido correspondente empregando  $\text{SOCl}_2$  e quantidade catalítica de DMF. Tal transformação foi procedida para favorecer a formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, devido ao cloreto ser melhor grupo abandonador que a hidroxila. Assim, após algumas horas de reação, o excesso de  $\text{SOCl}_2$  foi removido com auxílio do rotaevaporador e, ao cloreto de ácido contido no balão, foi adicionado o composto tetrazólico **8** e piridina anidra, aquecendo-se o sistema a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. A formação dos heterociclos 1,3,4-oxadiazóis pela reação do cloreto de ácido com o tetrazol gera a produção do  $\text{N}_2$ . Assim, o desprendimento de gás durante a reação pôde ser interpretado como um indício de que a reação estava ocorrendo. Após o período da reação, os solventes foram evaporados e adicionou-se ao balão 15 mL de etanol. A solução foi resfriada e vertida em água/gelo e o precipitado formado foi filtrado e o produto submetido a cromatografia em coluna, utilizando sílica gel como fase

estacionária e uma solução de DCM e 5% de acetato de etila como eluente. O produto foi novamente purificado, agora por recristalização em acetato de etila, obtendo-se o produto **OXA-L** puro com 14% de rendimento.

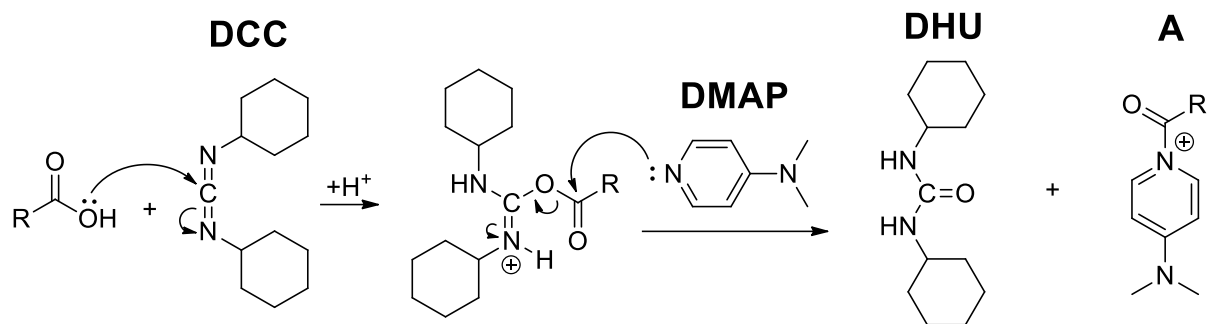
O baixo rendimento da reação (14%) pode ser, em parte, atribuído à complexidade da reação, visto que, em ambas as situações (formação do cloreto de ácido e posterior formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol), foi necessária cautela para que o ambiente reacional se encontrasse livre de água, ou ao menos em ínfima concentração. Isto porque, pela a eficiência do cloreto como grupo abandonador, caso houvesse presença de água, elas poderiam se comportar como nucleófilas e atacar o carbono carbonílico, restaurando o ácido carboxílico, o qual não reage para formar o heterociclo desejado. Além disso, como as moléculas apresentam dois grupos cloretos de ácido carboxílico, a hidrólise de um deles, já impossibilita a formação do produto almejado, reduzindo drasticamente o rendimento da reação

Assim, na tentativa de aumentar o rendimento da reação de formação do produto **OXA-L**, a síntese foi procedida pela metodologia dareação de Steglich empregando DCC (*N,N'*-diciclohexilcarbodiimida)e DMAP (4-dimetilaminopiridina)(esquema 5).<sup>50</sup>



**Esquema 5.** Síntese do **OXA-L** via reação de Steglich. **Reagentes:** i) intermediário **8**, DCC, DMAP, DMF (anidro) e DCE (anidro).

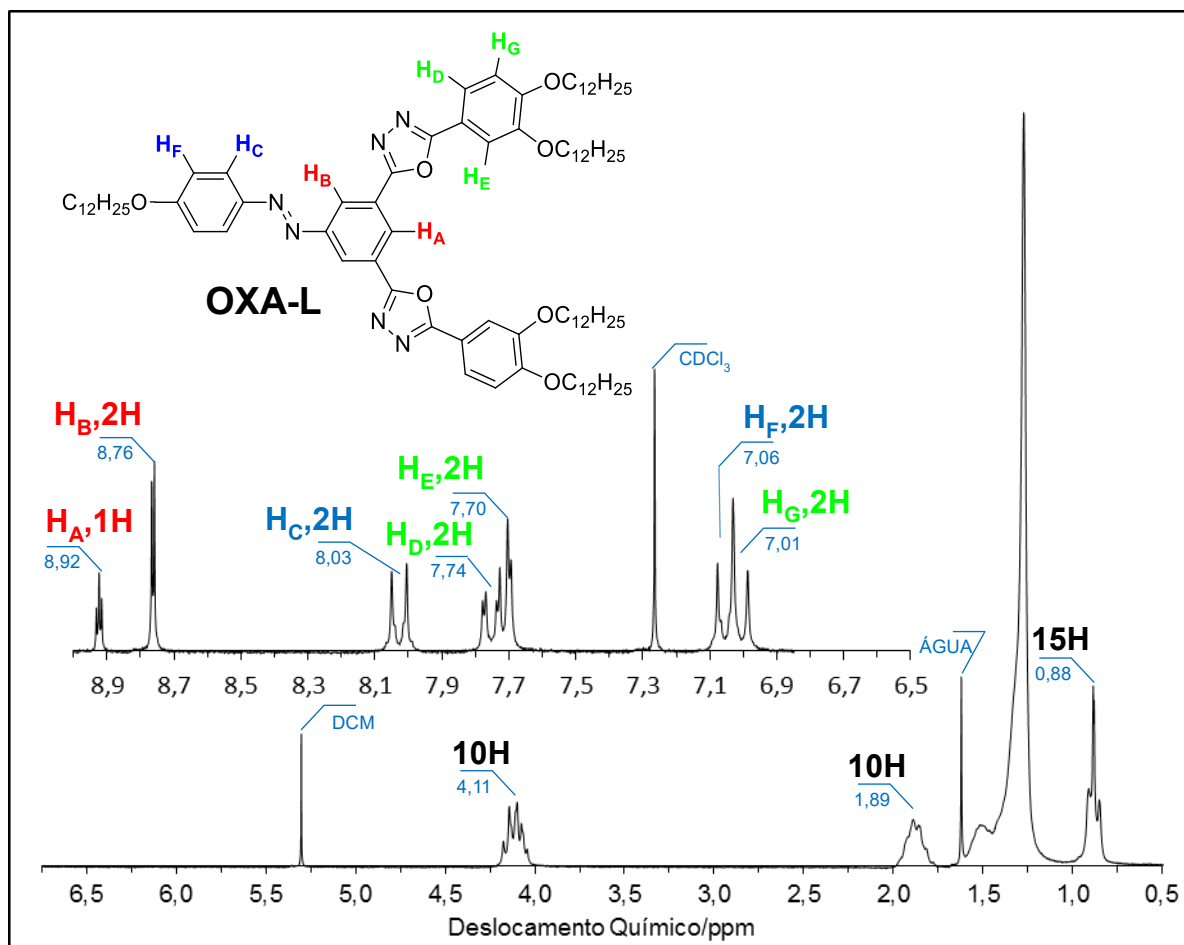
A reação do esquema 5 procedeu-se em refluxo por 24 horas e a purificação do produto obteve-se 52% de rendimento, portanto aumentando relativamente a quantidade de produto sintetizado. O mecanismo da reação de Steglich está representado pela figura 21.



**Figura 21.** Etapas simplificadas da reação de DCC com DMAP e ácido carboxílico.

Pela figura 21, percebe-se que o DCC age transformando a hidroxila do ácido carboxílico num bom grupo abandonador, o qual é abandonado na forma de DHU (1,3-dicicloexiluréia) frente ao ataque nucleofílico do DMAP, gerando o intermediário reativo **A**. O intermediário **A** reage rapidamente com algum nucleófilo, neste caso com o tetrazol presente no meio reacional, favorecendo a formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.<sup>51</sup>

As caracterizações do **OXA-L** foram feitas por RMN de  $^1\text{H}$  (figura 22). Os sinais mais desblindados do espectro referem-se aos hidrogênios nas posições  $\text{H}_\text{A}$  e  $\text{H}_\text{B}$ , os quais sofrem influência do conjunto de efeitos retiradores de densidade eletrônica das duas funções oxadiazólicas e azo, combinados com o efeito de corrente de anel. A presença dos sinais relativos aos hidrogênios  $\text{H}_\text{D}$ ,  $\text{H}_\text{E}$  e  $\text{H}_\text{G}$  confirmam a formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazólico. Pela posição do multiplete em 4,11 ppm, bem como por sua integração ser 10, pode-se atribuí-lo aos hidrogênios metilênicos ligados adjacientemente aos oxigênios das cadeias alifáticas laterais confirmando a presença de cinco cadeias alcoxilas. Além disso, o sinal em 1,89 ppm refere-se aos hidrogênios metilênicos vizinhos aos hidrogênio do multiplete em 4,11 ppm. Por fim, o tripleto em 0,88 ppm refere-se aos hidrogênios  $-\text{CH}_3$  e o sinal alargado na região compreendida entre 1,21 e 1,59 ppm é atribuído aos demais hidrogênios das longas cadeias alquílicas da molécula.

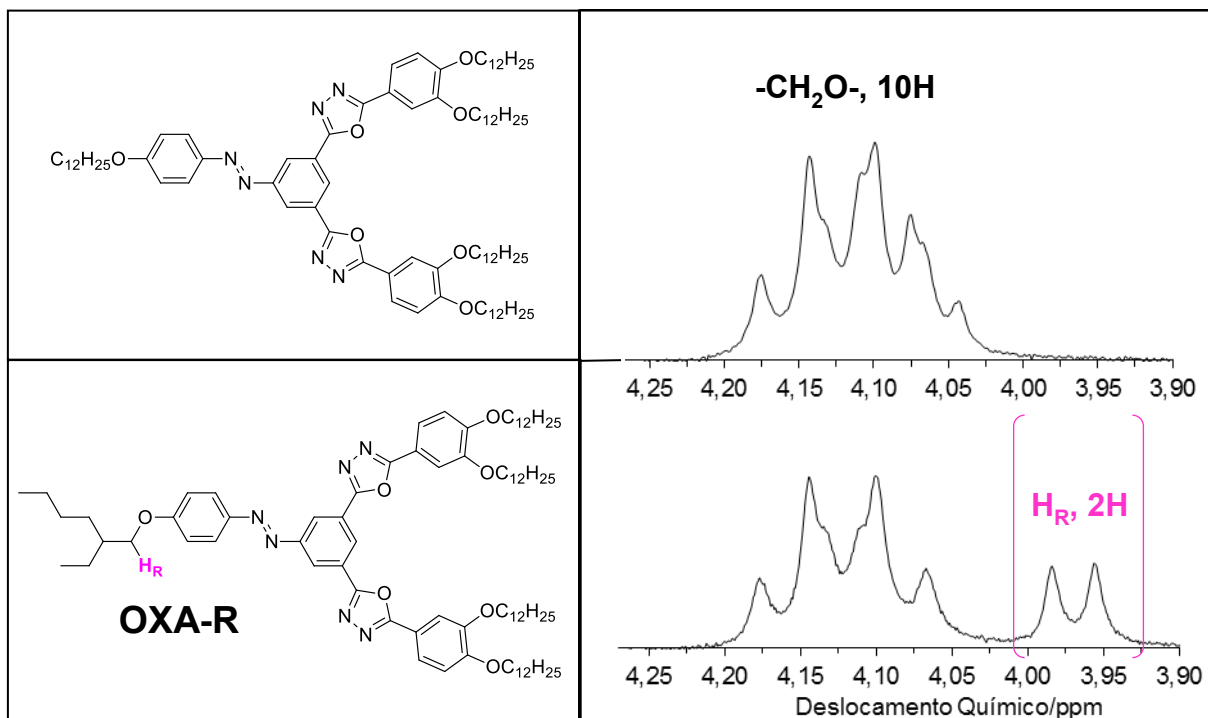


**Figura 22.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do **OXA-L** em  $\text{CDCl}_3$ , apresentando a atribuição dos hidrogênios.

O segundo produto final preparado, o **OXA-R**, foi escolhido pela grande semelhança com o **OXA-L**, tanto estrutural, como na forma de síntese. A diferença foi que ao invés do reagente brometo de *n*-dodecila utilizado (esquema 3), empregou-se o reagente 1-bromo-2-etilhexano, gerando uma cadeia ramificada na posição  $\text{R}^1$ . Após a obtenção do intermediário chave similar ao **5**, porém com a cadeia ramificada, escolheu-se a metodologia via formação do cloreto de ácido pela ação do  $\text{SOCl}_2$  para a obtenção do produto final, rendendo 13% do produto depois da purificação por coluna cromatográfica e recristalização em etanol.

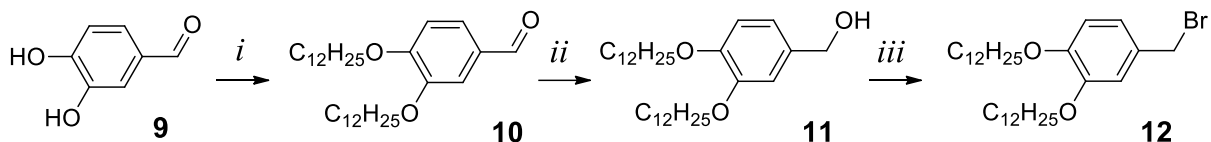
A caracterização estrutural e de pureza do produto **OXA-R** foi realizada por RMN de  $^1\text{H}$ , apresentando grande semelhança ao espectro do produto do **OXA-L**. Entretanto, observa-se uma diferença clara ao comparar-se os dois espectros, como ilustrado na figura 23. No caso do **OXA-R**, além da presença de dois tripletos sobrepostos em 4,10 e em 4,14 ppm, referentes aos hidrogênios  $-\text{CH}_2\text{O}-$  dos substituintes alcóxi dos dois anéis equivalentes, observa-se um duplete em 3,97 ppm que se refere ao hidrogênio na

posição H<sub>R</sub>, proveniente da cadeia ramificada.



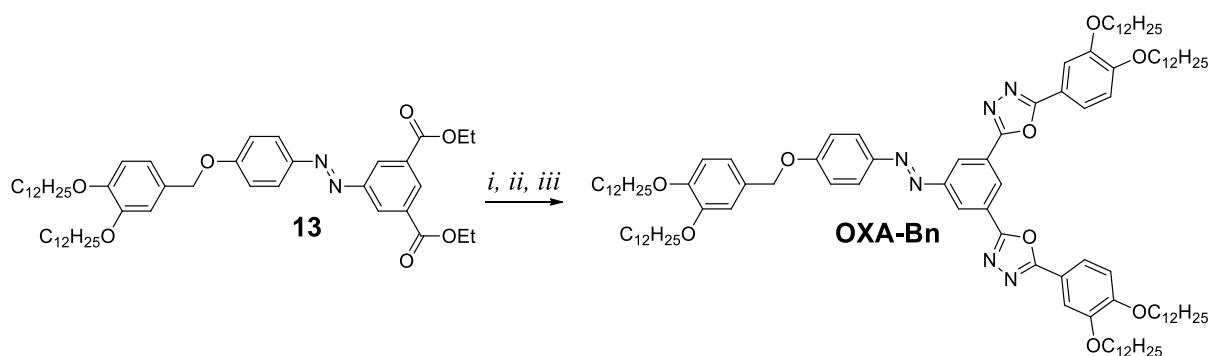
**Figura 23.** Comparação entre a região de 3,90 e 4,25 ppm do espectro de RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) do **OXA-Re** **OXA-L**(região dos hidrogênios -CH<sub>2</sub>O-) em CDCl<sub>3</sub>.

Como será apresentado mais adiante, os compostos **OXA-R** e **OXA-L** (como também os **EST-L** e **AMD-L**), não apresentaram comportamento líquido-cristalino. Portanto, na tentativa de estabilizar uma mesofase, planejou-se a mudança estrutural dos mesógenos através da expansão do centro rígido e aumento do número de cadeias alifáticas. Isso foi obtido pela incorporação de um grupo benzílico contendo duas cadeias dodeciloilas, dando origem ao produto **OXA-Bn** (bem como os **EST-Bn** e **AMD-Bn** citados posteriormente). Dessa maneira, empregando o substituinte benzílico na posição R<sup>2</sup> (figura 17), foi produzido o último composto contendo grupos conectores 1,3,4-oxadiazóis: **OXA-Bn**. Para isso, foi necessário preparar o intermediário 4-bromometil-1,2-didodeciloilbenzeno (**12**) a partir do aldeído **9**, iniciando-se pela alquilação das hidroxilas, seguida de redução do grupo funcional aldeído empregando NaBH<sub>4</sub> e com final conversão do álcool benzílico no respectivo brometo de benzila, usando PBr<sub>3</sub> (esquema 6).



**Esquema 6.** Formação do brometo de benzila **12**. **Reagentes:** *i*) 3,4-dihidroxiacetobenzaldeído (**9**), TBAB,  $n-C_{12}H_{25}Br$ , butanona; *ii*)  $NaBH_4$ , metanol; *iii*)  $PBr_3$ , DCM (anidro).

O brometo de benzila **12** foi então utilizado na reação de alquilação do grupo fenol do intermediário **3**, gerando o composto **13** (esquema 7). As etapas seguintes (hidrólise básica e formação do heterociclo) foram similares ao reportado no esquema 2 e 4 para os outros finais, resultando no diácido carboxílico correspondente, que foi empregado na síntese do **OXA-Bn** (esquema 7).



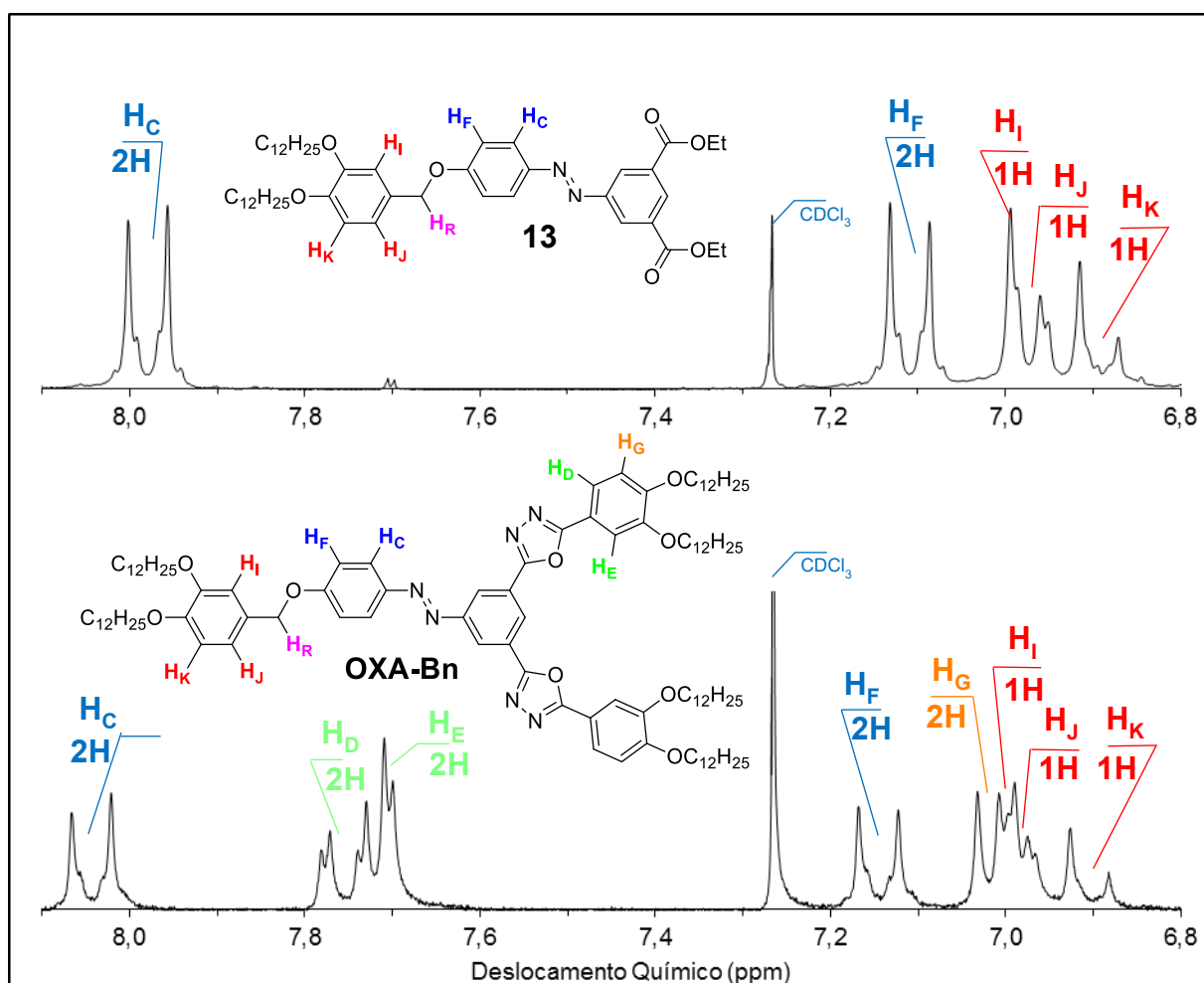
**Esquema 7.** Síntese do **OXA-Bn** via  $SOCl_2$ . **Reagentes:** *i*)  $KOH$ , THF, etanol; *ii*)  $SOCl_2$ , DCM (anidro) e  $DMF_{cat}$  (anidro); *iii*) intermediário **8e** e piridina (anidra).

A reação foi colocada em refluxo por 24 horas e então verificou-se por cromatografia de camada delgada (CCD) que não haviam manchas com fatores de retenção ( $R_f$ ) compatíveis com a natureza do produto final, o que levou ao descarte da reação e mudança de metodologia.

Em tal caso, resolveu-se realizar a síntese por via reação de Steglich (DCC/DMAP) aplicando refluxo, onde após o período reacional e as análises prévias por CCD, o produto foi obtido com rendimento de cerca de 5%. Na tentativa de aumentar o rendimento, resolveu-se repetir a reação porém adicionando o DCC no meio enquanto o sistema estava sendo mantido a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  e todos os compostos já haviam sido solubilizados previamente. Após a adição do DCC, a reação foi colocada sob refluxo por 24 horas e o produto foi isolado com 18%. O fato é que dependendo das condições de temperatura do meio, é possível que haja uma reação lateral intramolecular após a reação com o DCC.<sup>51</sup> O subproduto formado neste caso é estável e impossibilita o ataque nucleofílico do DMAP (ou outro nucleófilo) ao carbono

carbonílico, não levando a formação do produto. Assim, a temperatura relativamente alta pode ter acelerado a formação do produto lateral, diminuindo o rendimento da reação.

A caracterização estrutural e de pureza do produto **OXA-Bn** deu-se por RMN de  $^1\text{H}$  utilizando-se  $\text{CDCl}_3$  como solvente. O espectro obtido está representado na figura 24, onde estão apresentadas as indicações das atribuições dos sinais e a comparação com o intermediário **13**.



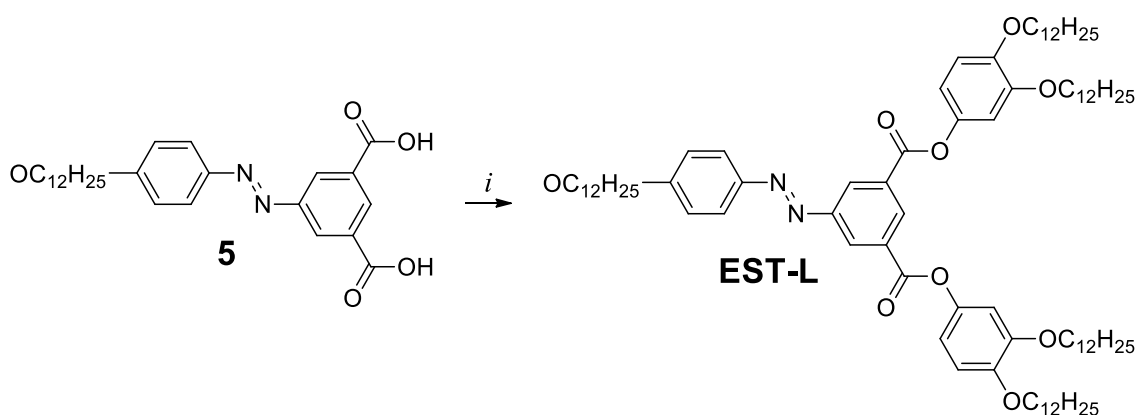
**Figura 24.** Comparação da região aromática dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) dos compostos **OXA-Bn** e o intermediário **13**, em  $\text{CDCl}_3$ .

A diferença mais expressiva entre os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **OXA-Bn** e de **13** é a aparição dos sinais da ramificação contendo o grupo 1,3,4-oxadiazol, referente aos hidrogênios nas posições H<sub>D</sub>, H<sub>E</sub> e H<sub>G</sub>. Além das intensidades das integrações dos picos e das leves diferenças de deslocamentos, devido à dessemelhança do número de hidrogênios e de seus ambientes químicos.



### 3.1.3. Produtos Com Grupos Conectores Ésteres

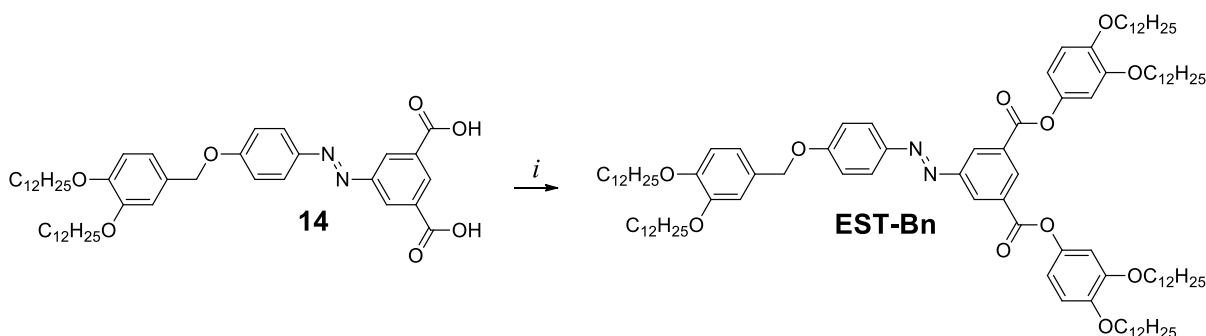
O primeiro composto sintetizado contendo grupos conectores do tipo éster (na posição R<sup>2</sup>), o **EST-L**, foi preparado como apresentado no esquema 8. Em consequências dificuldades na reação via cloreto de ácido, optou-se pela reação de esterificação através da metodologia de Steglich, procedendo-se a temperatura ambiente. O intermediário 3,4-didodeciloxifenol empregado na última etapa já estava disponível no grupo de pesquisa, tendo sido preparado conforme referência 38.



**Esquema 8.** Formação do produto final **EST-L**. **Reagentes:** i) 3,4-didodeciloxifenol, DCC, DMAP, DCM (anidro), DMF (anidro).

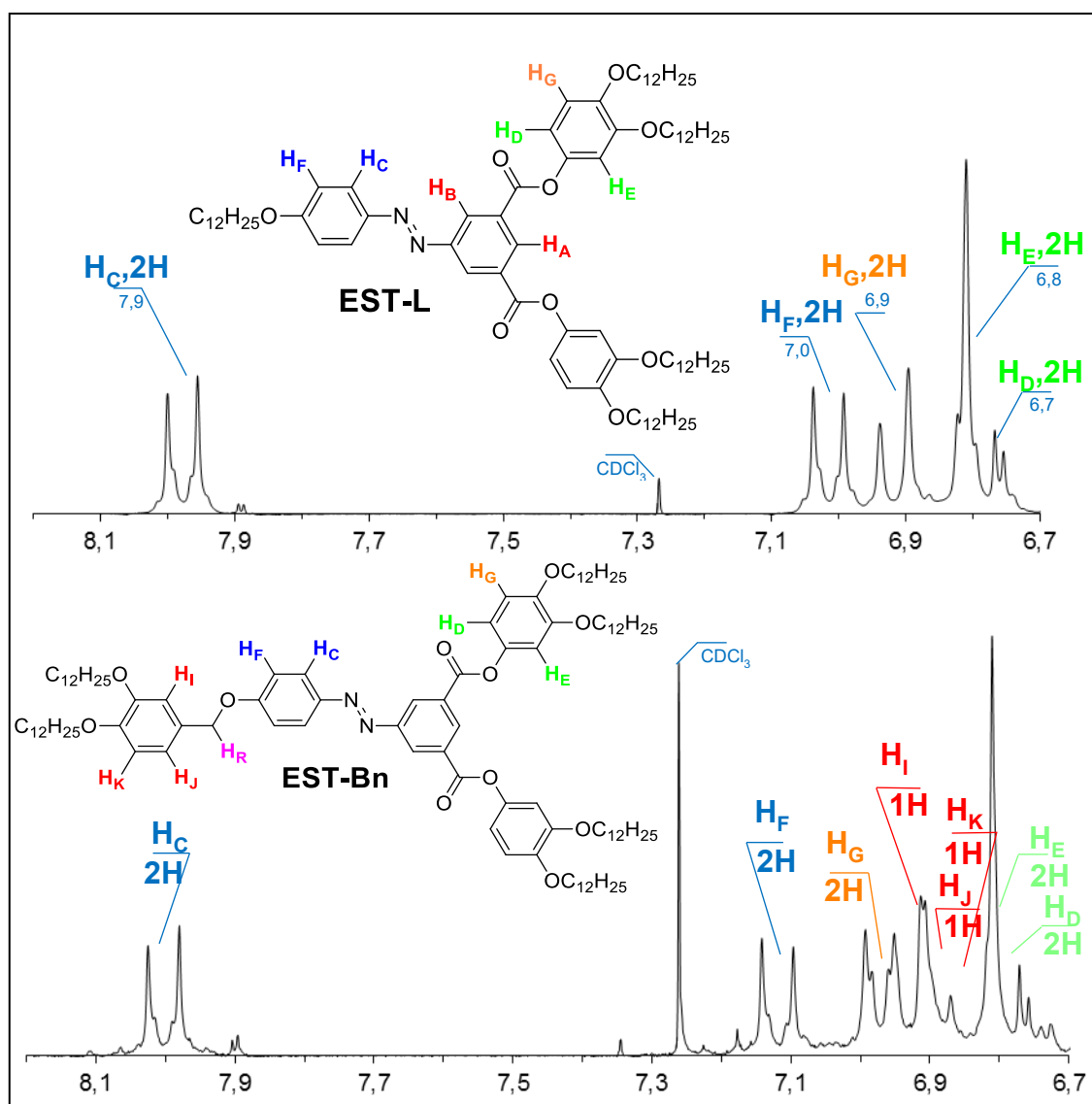
O que foi descrito para o produto **OXA-Bn** sobre a influência da temperatura nos rendimentos da reação de Steglich também é válido para a síntese do **EST-L**, pois quando a síntese foi feita sob refluxo, o rendimento foi de 12%, e quando foi a temperatura ambiente o rendimento subiu para 52%.

Ainda de maneira semelhante à síntese do **OXA-Bn** (esquema 7), o produto **EST-Bn** também foi obtido via DCC/DMAP, porém usando do 3,4-didodeciloxifenol como intermediário (esquema 9). A reação foi mantida em refluxo e as purificações do produto foram realizadas em coluna cromatográfica e em recristalização em etanol, rendendo 50%. Como foi produzida quantidade suficiente para a caracterização e para as análises térmicas e microscópicas, e devido à quantidade limitada do reagente 3,4-didodeciloxifenol, optou-se por não sintetizá-lo por outra metodologia.



**Esquema 9.** Síntese do produto **EST-Bn**. Reagentes: *i*) 3,4-didodeciloifenol, DCC, DMAP, DCM (anidro), DMF (anidro).

Após a purificação dos produtos **EST-L** e **EST-Bn**, foram obtidos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de ambos, e estão apresentados na figura 25 a seguir.

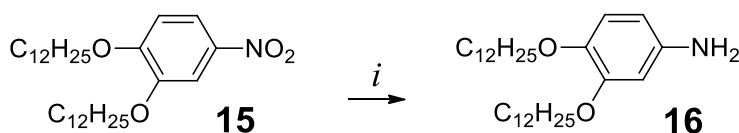


**Figura 25.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) dos produtos **EST-L** e **EST-Bn** em  $\text{CDCl}_3$ . Apenas a região compreendida entre 6,7 e 8,2 ppm é apresentada. Os espectros completos podem ser encontrados na seção experimental.

O surgimento dos sinais H<sub>I</sub>, H<sub>J</sub> e H<sub>K</sub> no espectro do **EST-Bn** quando comparado com o espectro do **EST-L** confirmam a presença do substituinte benzílico, também apresentados no espectro do intermediário **13** (figura 24).

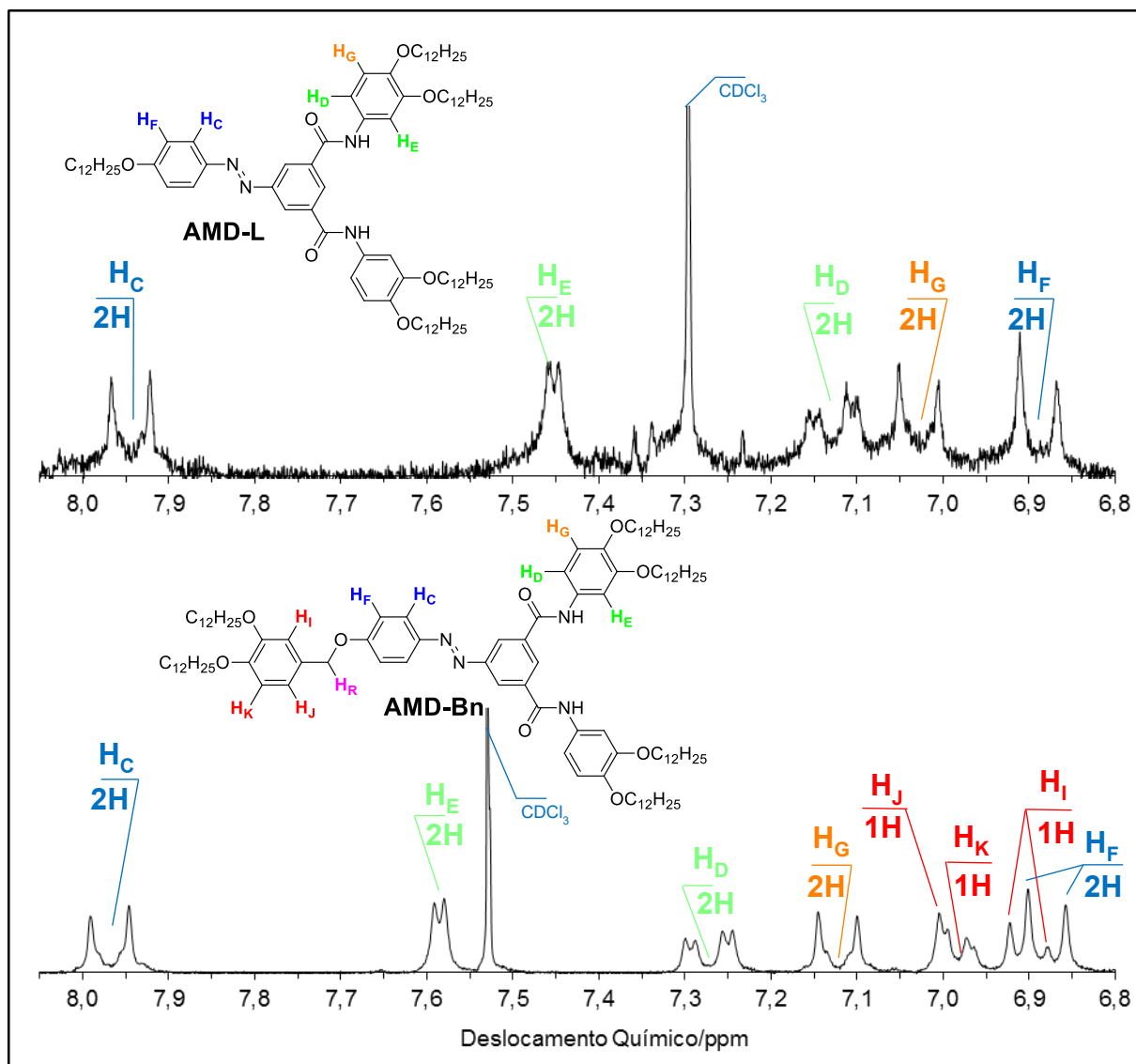
#### 3.1.4. Produtos Com Grupos Conectores Amidas

Analogamente aos demais produtos descritos até aqui, as metodologias de síntese via SOCl<sub>2</sub> e via reação de Steglich foram testadas para os produtos **AMD-L** e **AMD-Bn**. Entretanto, inicialmente o intermediário 3,4-didodeciloxianilina (**16**) foi preparado a partir da redução por hidrogenação catalítica do composto 1,2-didodeciloxi-4-nitrobenzeno (esquema 10) previamente preparado pelo grupo de pesquisa.



**Esquema 10.** Síntese da anilina **14**. **Reagentes:** *i*): THF, H<sub>2</sub> e Pd/C (5%).

Devido a semelhança dos reagentes e das condições reacionais da formação dos produtos anteriores com **AMD-L** e **AMD-Bn**, optou-se por sintetizá-los via reação de Steglich. De tal maneira como havia ocorrido nos casos anteriores para os outros grupos funcionais, os melhores rendimentos foram observados para esta metodologia. As purificações de **AMD-L** e **AMD-Bn** foram feitas via coluna cromatográfica e recristalização em metil-isobutilcetona e isopropanol, e precipitação em etanol, respectivamente. Apesar dos melhores resultados pela reação com DCC/DMAP, os rendimentos ainda foram baixos, sendo de 7% e 28%. Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H para ambos os produtos AMD estão dispostos em forma de gráfico na figura 26. A presença dos sinais referentes aos hidrogênios aromáticos provenientes da anilina **16** (H<sub>D</sub>, H<sub>E</sub> e H<sub>G</sub>), bem como dos sinais provenientes dos centros **5** (para **AMD-L**) e **13** (para **AMD-Bn**) e as intensidades esperadas para as integrações, confirmam a formação dos produtos contendo as ligações amida **AMD-L** e **AMD-Bn**.



**Figura 26.** RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) da região entre 6,8 e 8,1 ppm dos produtos de **AMD-L** e **AMD-Bn**, em  $\text{CDCl}_3$ . Os espectros completos podem ser encontrados na seção experimental.

### 3.1.5. Paridades Sintéticas Tabeladas

Tabela 1 - Sínteses dos produtos		
Produto	Metodologia	Rendimento
<b>OXA-R</b>	$\text{SOCl}_2$	13%
<b>OXA-L</b>	$\text{SOCl}_2$	14%
<b>OXA-Bn</b>	Steglich	52%
<b>EST-L</b>	Steglich	52%
<b>EST-Bn</b>	Steglich	50%
<b>AMD-L</b>	Steglich	7%
<b>AMD-Bn</b>	Steglich	28%

A tabela 1 apresenta um sumário de como os sete produtos finais foram sintetizados, indicando a metodologia e seus respectivos rendimentos.

## 3.2. INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E FOTOFÍSICAS

### 3.2.1. Análises Térmicas

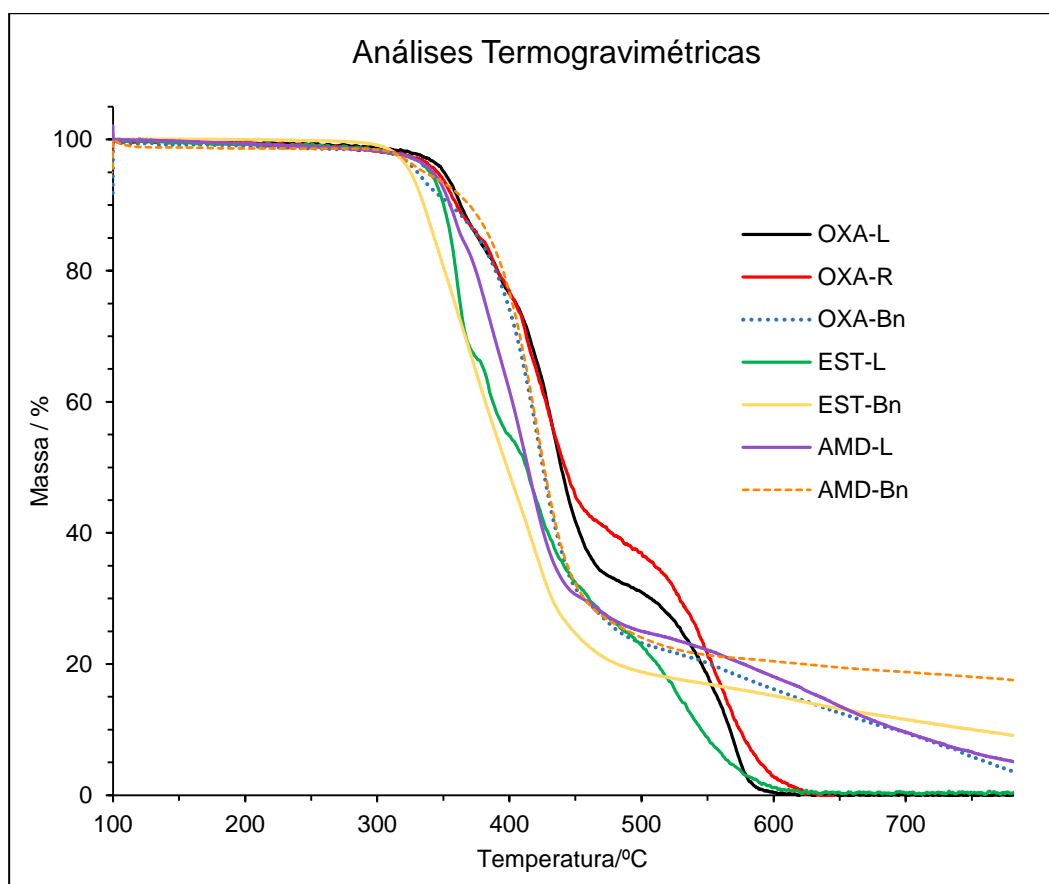
Os sete produtos finais, satisfatoriamente purificados e caracterizados, tiveram suas propriedades térmicas investigadas através de medidas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimétrica (TGA). Os dados obtidos nessas análises estão brevemente sumarizados na tabela 2. É importante salientar que, com exceção do produto **AMD-L**, todos os outros tiveram os dados de DSC do 2º ciclo de aquecimento/resfriamento reportados. O motivo para isso, é que os compostos aquecidos pela primeira vez (DSC ou MOLP) não necessariamente se encontram em suas formas termodinamicamente mais estáveis, pois nestes casos, eles inicialmente não sofreram cristalização térmica antes das análises, mas sim uma cristalização gerada por solvente, seja pela sua evaporação e/ou resfriamento com diminuição de solubilidade. Essas variações de energias tendem então a diminuir quando o material já foi levado ao líquido isotrópico e cristalizado posteriormente no final do primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento, apagando sua história térmica.

Conforme descrito na tabela 2 e apresentado na figura 27, os produtos possuem uma estabilidade térmica relativamente alta, com as decomposições iniciando em torno de 310-340 °C. Além disso, as moléculas contendo o grupo  $R^2 = Bn$  apresentaram temperaturas de decomposição levemente menores do que as demais ( $R^2 = L$  ou  $R$ ). Nota-se ainda que, em comparação com moléculas semelhantes, aquelas que possuem o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, são um pouco mais estáveis que as demais. Presume-se, portanto, que dentro do intervalo de temperaturas utilizadas nas análises de DSC, MOLP ou nos ensaios de fotoisomerização reversíveis feitos utilizando espectrometria UV-Vis, não há perda de massa nem decomposição térmica, o que acarretaria na inviabilização de tais experimentos ou investigações.

<b>Tabela 2</b> – Temperaturas de transição, valores de entalpia associados e estabilidade térmica
--

Produto	Transições <sup>a,b</sup> – T/°C [ $\Delta H/kJ mol^{-1}$ ]		T <sub>dec</sub> /°C
	Aquecimento	Resfriamento	
<b>OXA-R</b>	Cr - 100 [30,0] - Iso	Iso - 64 [38,2] - Cr	338
<b>OXA-L</b>	Cr - 96 [37,5] - Iso	Iso - 84 [57,7] - Cr	338
<b>OXA-Bn</b>	Cr - 80 [36,0] - Col - 122 [4,4] - Iso	Iso - 121 [4,3] - Col - 72 [34,8] - Cr	320
<b>EST-L</b>	Cr - 55 [61,5] - Iso	Iso - 37 [66,5] - Iso	331
<b>EST-Bn</b>	X <sup>d</sup> - 79 [36,4] - Iso	Iso - 69 [5,4] - Col - 35 [8,1] - X <sup>d</sup>	311
<b>AMD-L<sup>e</sup></b>	Cr - 102 [91,9] - Iso	-	331
<b>AMD-Bn</b>	Cr - 87 [11,4] - Col - 129 [1,8] - Iso	Iso - 128 [1,6] - Col - 86 [12,5] - Cr	312

<sup>a</sup> Cr = fase cristalina, Iso = líquido isotrópico, Col = *mesofase colunar*; <sup>b</sup> Transições determinadas por DSC durante o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento usando uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>; <sup>c</sup> Temperatura de decomposição determinada por TGA usando taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e relativa ao início da perda de massa; <sup>d</sup> fase não identificada até o momento; <sup>e</sup> Dados relativos ao primeiro aquecimento/resfriamento pois a amostra permanece em estado super-resfriado por tempo indefinido.

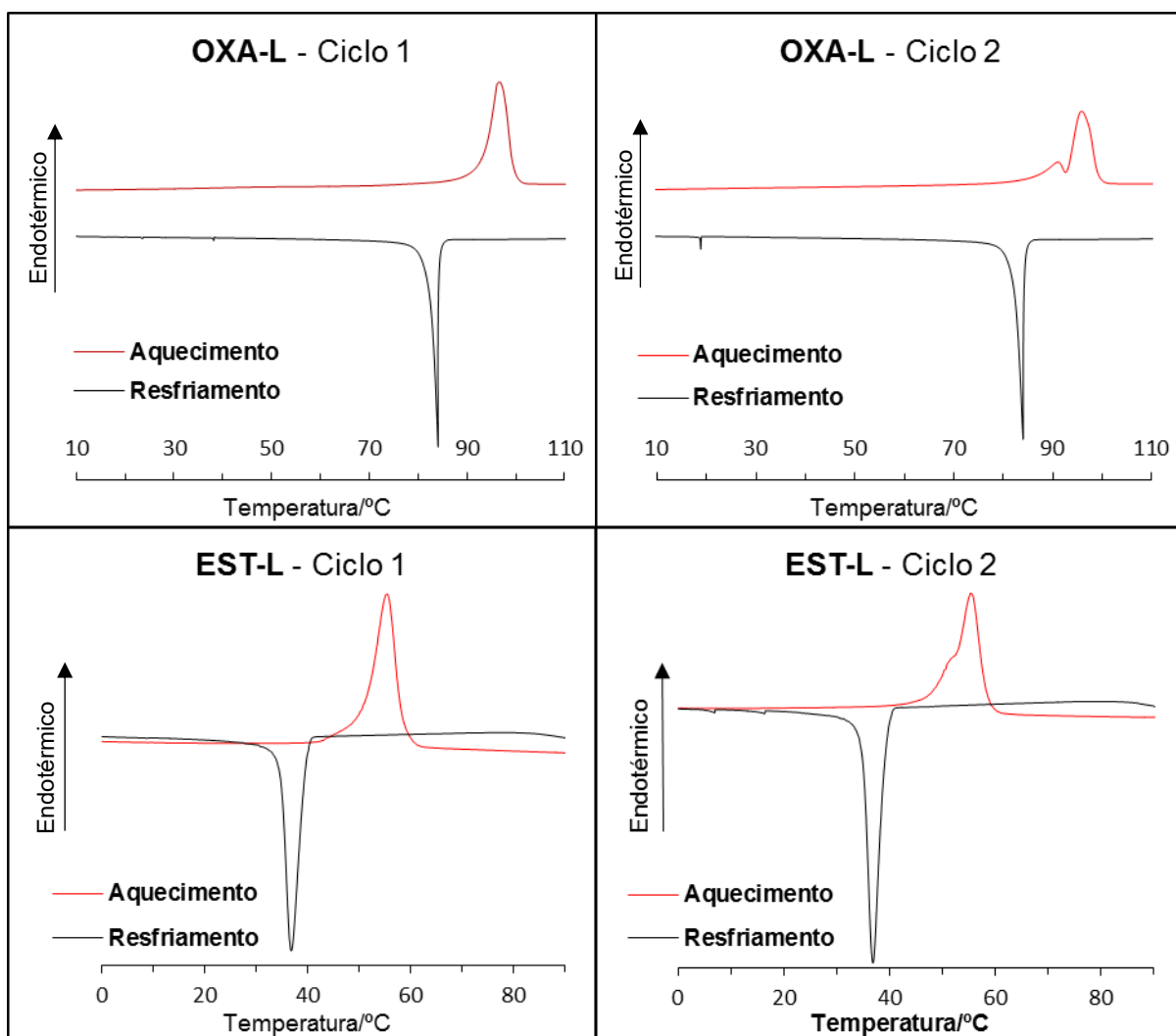


**Figura 27.** Termogravimetria de todos os produtos finais obtidos por TGA, usando de taxa de aquecimento igual a 10 °C min<sup>-1</sup>.

### 3.2.1.1. OXA-R, OXA-L, EST-L e AMD-L.

Constata-se, a partir dos dados apresentados na tabela 2, que os produtos **OXA-**

**R**, **OXA-L**, **EST-L** e **AMD-L** não são cristais líquidos, pois as análises por MOLP indicaram a fusão do sólido direto ao estado líquido isotrópico e não revelaram texturas características de fases mesomórficas no resfriamento (quando a amostra apresentou cristalização). Além disso, as análises de DSC também não indicaram um comportamento líquido-cristalino, como será melhor discutido a seguir. Dentre esses, os produtos **OXA-L** e **EST-L** foram os que apresentaram transições mais relativamente comuns entre estado sólido e líquido isotrópico (figura 28).



**Figura 28.** Gráficos de DSC apresentando os Ciclos 1 e 2 de aquecimento e resfriamento dos produtos **OXA-L** e **EST-L**, com taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A presença de somente um pico em cada processo no DSC do **OXA-L** e **EST-L**, além das elevadas energias envolvidas (tabela 2), indicam a transição direta do estado sólido para o líquido isotrópico e vice-versa. Observa-se ainda uma grande histerese

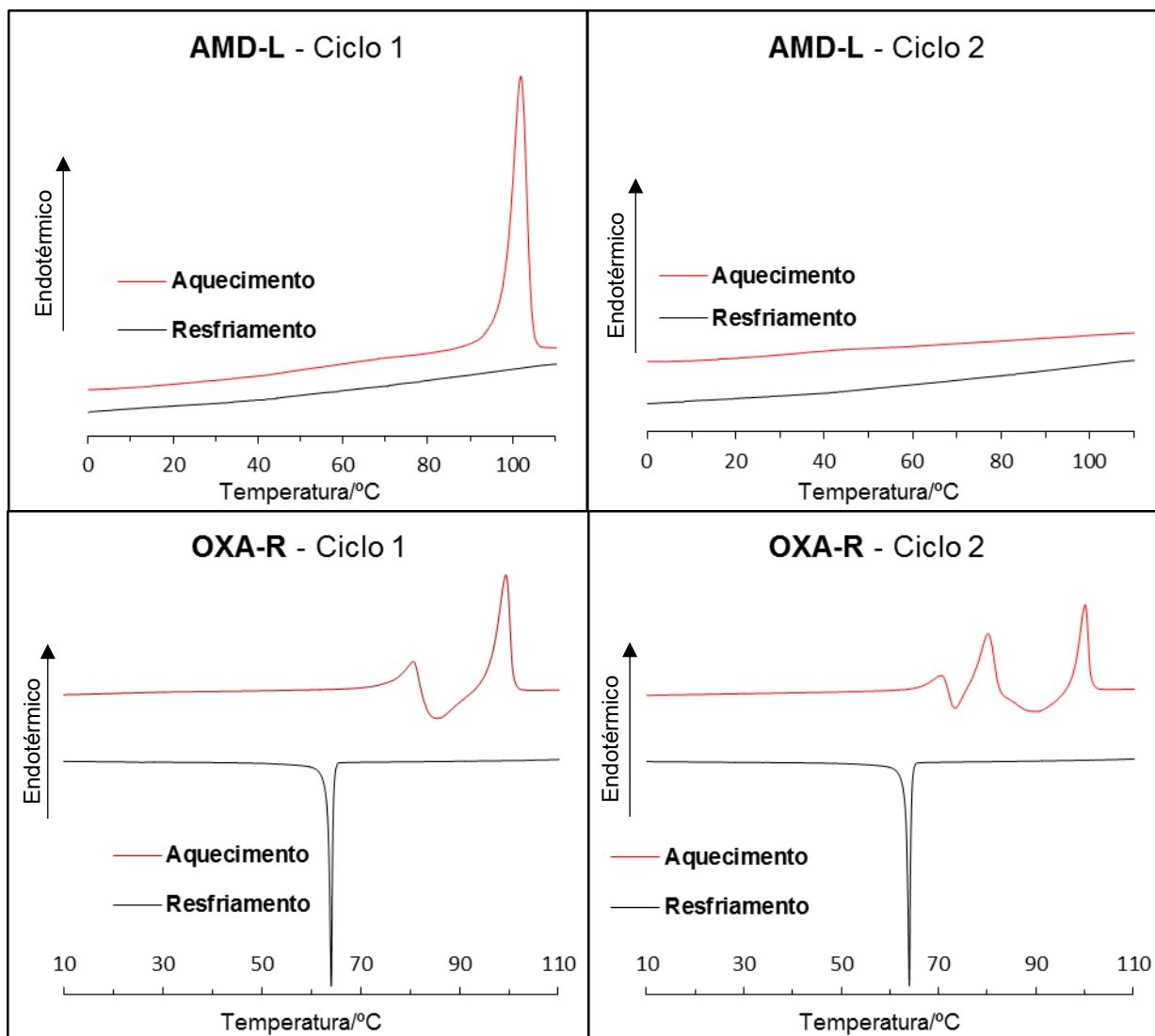
térmica ( $\approx 20$  °C) entre as temperaturas de fusão e cristalização, o que é comumente constatada apenas nas transições envolvendo estado cristalino, diferentes das transições envolvendo mesofases, que geralmente apresentam histereses menores do que 1 °C.

Comparando o **OXA-L** com uma molécula já encontrada na literatura, **4-AMD-4**, (figura 19) a qual foi o modelo inicial para as moléculas planejadas neste trabalho, nota-se que a única diferença estrutural é que o segundo contém a função amida no lugar da função azo. Enquanto o produto **OXA-L** não é CL, o **4-AMD-4** manifesta uma mesofase Col<sub>hex</sub> com grande estabilidade.<sup>48</sup> Isso demonstra que, apesar da pequena diferença estrutural apresentada, há uma distinção expressiva nas propriedades térmicas. A amida é um grupo mais rígido do que 1,3,4-oxadiazól, e gera uma estrutura preferencialmente planar (devido a menor rotação da ligação) e, mais importante, é passível de realizar ligações de hidrogênio intermoleculares, o que implica em interações atrativas intermoleculares mais fortes, contribuindo assim para a formação e estabilização das colunas das *mesofases*. Inclusive, no artigo em questão, Westphal e colaboradores discorrem que cada disco da mesofase Col<sub>h</sub> do produto **4-AMD-4** é formada por duas moléculas unidas pela ligação de H. Assim, quando a ligação amida é substituída pela ligação azo do **OXA-L**, as ligações de H intermoleculares deixam de existir, ocasionando na perda de mesomorfismo.

Observa-se ainda que as mudanças dos heterociclos 1,3,4-oxadiazol (**OXA-L**) para os grupos ésteres (**EST-L**) também não auxiliaram no aparecimento de comportamento líquido cristalino, resultando, porém, em um abaixamento do ponto de fusão. Isto é provavelmente decorrente da maior flexibilidade das ligações ésteres em comparação com o respectivo heterociclo, pois diante disso, as interações intermoleculares atrativas do produto **EST-L** são de menor intensidade do que aquelas desempenhadas por **OXA-L**.

De modo semelhante, a troca da cadeia linear por uma cadeia ramificada (**OXA-R**) e da implantação das funções amidas (**AMD-L**) não se mostraram eficientes para a estabilização de uma mesofase do tipo colunar, como pode-se concluir a partir das interpretações do DSC (figura 29) e MOLP dos respectivos compostos.





**Figura 29.** Gráficos de DSC apresentando os Ciclos 1 e 2 de aquecimento e resfriamento dos produtos **AMD-L** e **OXA-R**, com taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Algumas considerações importantes podem ser feitas observando os termogramas destes produtos. A diferença entre o 1º e 2º ciclo pode ser explicado da mesma forma do que foi mencionado para **OXA-L** e **EST-L** a respeito da história térmica. No caso do produto **AMD-L**, a ausência de picos no primeiro resfriamento, bem como no segundo ciclo aquecimento/resfriamento, pode estar ligado ao fato de que o tempo de cristalização do mesmo é alto. Assim, com a rápida taxa de resfriamento, o produto manteve seu estado super-resfriado a temperatura ambiente e mesmo em ciclos posteriores. Na análise de MOLP, o material também manteve o estado super-resfriado e amorfo, com ausência de qualquer indício de cristalização ou birrefringência por semanas. Com relação ao grupo amida, a comparação com os outros produtos com a cadeia linear (**OXA-L** e **EST-L**) mostrou que ela gerou os maiores pontos de fusão,

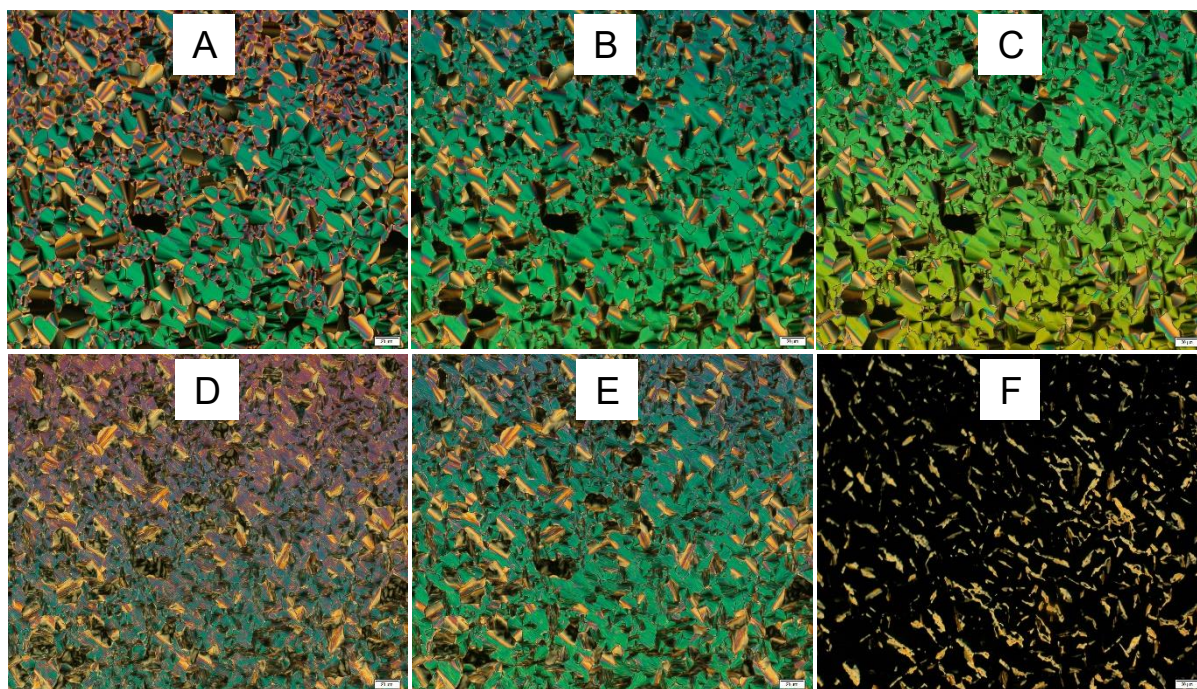
pouco maiores do que para o heterociclo 1,3,4-oxadiazol. Apesar disso e da possibilidade de ligações de hidrogênio intermoleculares via o grupo funcional amida, nenhum comportamento líquido-cristalino pôde ser constatado. Para o produto **OXA-R**, um fenômeno mais complexo é observado. No aquecimento, a amostra passa inicialmente por um processo endotérmico, o qual é seguido de uma transição exotérmica e uma nova transição endotérmica. Acredita-se que, antes do primeiro processo endotérmico, a amostra não estava no estado sólido termodinamicamente mais estável. Durante a transição (71 °C), a amostra começa a adquirir a fluidez e mobilidade, momento em que a cristalização do material pode ocorrer de forma efetiva, gerando a transição exotérmica (85 °C). Agora, estando na forma mais estável, o produto sofre nova fusão com o posterior aquecimento (100 °C), passando finalmente ao estado líquido isotrópico. Tal comportamento pode estar relacionado as cadeias ramificadas, as quais devido ao ponto de ramificação e volume maior, dificultam um bom empacotamento molecular. Além disso, a cadeia ramificada, apesar de não resultar em uma diminuição da temperatura de fusão (em comparação com o **OXA-L**), aumentou a histerese térmica na cristalização, sugerindo justamente uma maior dificuldade de empacotamento para cristalizar. Ademais, para ambos produtos, as investigações por MOLP também forneceram informações claras de que os mesmos não são cristais líquidos.

#### 3.2.1.1. **OXA-Bn, EST-Bn e AMD-Bn.**

Os resultados obtidos para a série das moléculas menores (**OXA-R, OXA-L, EST-L e AMD-L**) mostrou que o centro rígido e o número de cadeias alifáticas é insuficiente para a estabilização de um comportamento líquido-cristalino. Desta forma, planejou-se um leve aumento do centro rígido e no número de cadeias alcóxi, ambas pela adição de um grupo benzil na posição R<sup>2</sup>, gerando as estruturas **OXA-Bn, EST-Bn e AMD-Bn**, conforme já ilustrado anteriormente. Como será discutido a seguir, estas modificações se mostraram muito frutíferas, gerando os resultados almejados.

Através de investigações por MOLP para o produto **OXA-Bn**, observou-se que no processo de aquecimento, este material sofria um certo amolecimento em torno de 80 °C, passando posteriormente para o estado líquido isotrópico acima de 120 °C. No resfriamento, texturas características de cristais líquidos que apresentam mesofases colunares foram observadas, as quais estão apresentadas na figura 30. Há no resfriamento (figura 30 A, B e C) uma mudança na coloração da textura, o que indica

um aumento na birrefringência do material. Isso ocorre pois, com o abaixamento da temperatura do sistema, as moléculas tendem a ocupar menos espaço e a diminuir sua energia cinética, o que leva a um aumento na organização do sistema e conseqüentemente da birrefringência, porém preservando a textura. Com o posterior resfriamento, ocorre a cristalização do material, porém sem alterações significativas na textura.



**Figura 30.** Texturas observadas em MOLP do produto **OXA-Bn**. **A), B), C)**: Resfriamento 109 °C, 90 °C e 80 °C respectivamente; **D), E), F)**: Aquecimento 80°C, 100 °C e 120°C, respectivamente.

Quando a amostra foi submetida a novo aquecimento, o material apresentou uma granulação da textura na fusão para a mesofase (figura 30 D). Esta granulação é comumente observada nos casos onde a textura da mesofase é mantida no estado sólido, podendo indicar um processo de cristalização. Esse evento pode ser ratificado por DSC (figura 31 - Ciclo 2), onde há um pequeno decaimento na curva no aquecimento por volta de 80 °C, logo após o pico endotérmico da fusão. Além disso, nota-se que em torno de 120°C (figura 30F) a textura começa a se desaparecer, onde o material transita então para o estado líquido isotrópico, concordando com o ponto de fusão obtido por DSC (122 °C) (figura 31). O comportamento térmico descrito por MOLP foi ratificado pelo DSC (figura 31), onde é possível ainda observar a menor energia presente nas transições de fase Col-Iso e a pequena histerese térmica (tabela 2), confirmando também o mesomorfismo enantiotrópico do material.



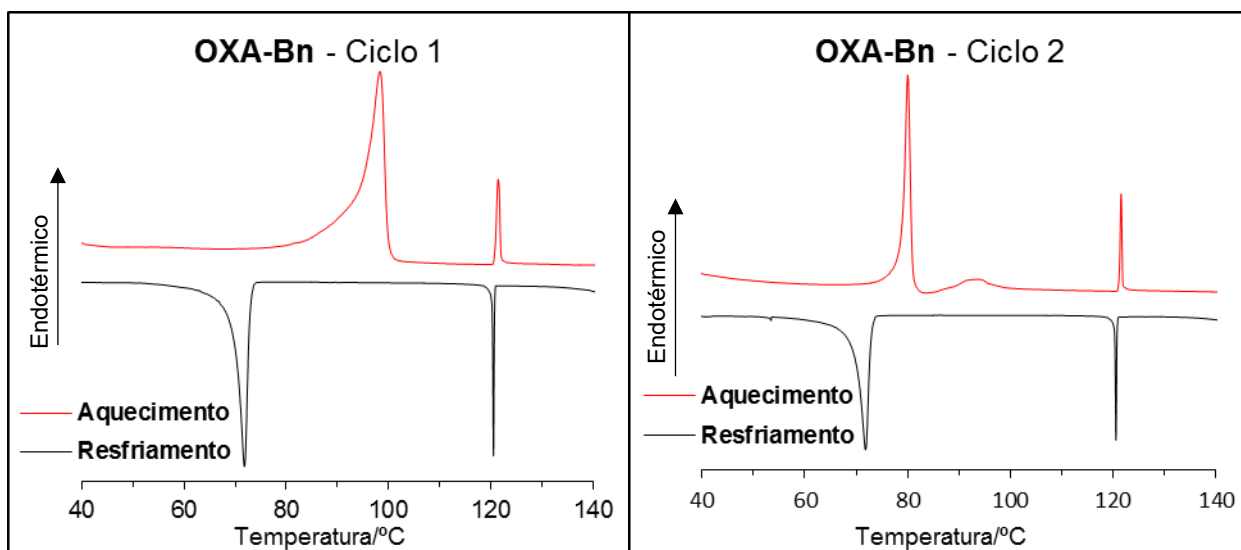


Figura 31. DSC do composto **OXA-Bn**. Curvas do primeiro e do segundo ciclo, com taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A troca dos grupos conectores ( $R^1$ ) de 1,3,4-oxadiazol por grupos ésteres gerou resultados interessantes. A análise das texturas formadas pela amostra quando analisada por MOLP no resfriamento a partir do estado líquido isotrópico, mostrou que o composto **EST-Bn** também apresentou um comportamento mesomórfico do tipo colunar, conforme o padrão de texturas apresentado nas figuras 32A e B. Além disso, percebe-se uma pequena mudança na birrefringência durante o resfriamento até próximo a temperatura ambiente (figuras 32 D, E e F).

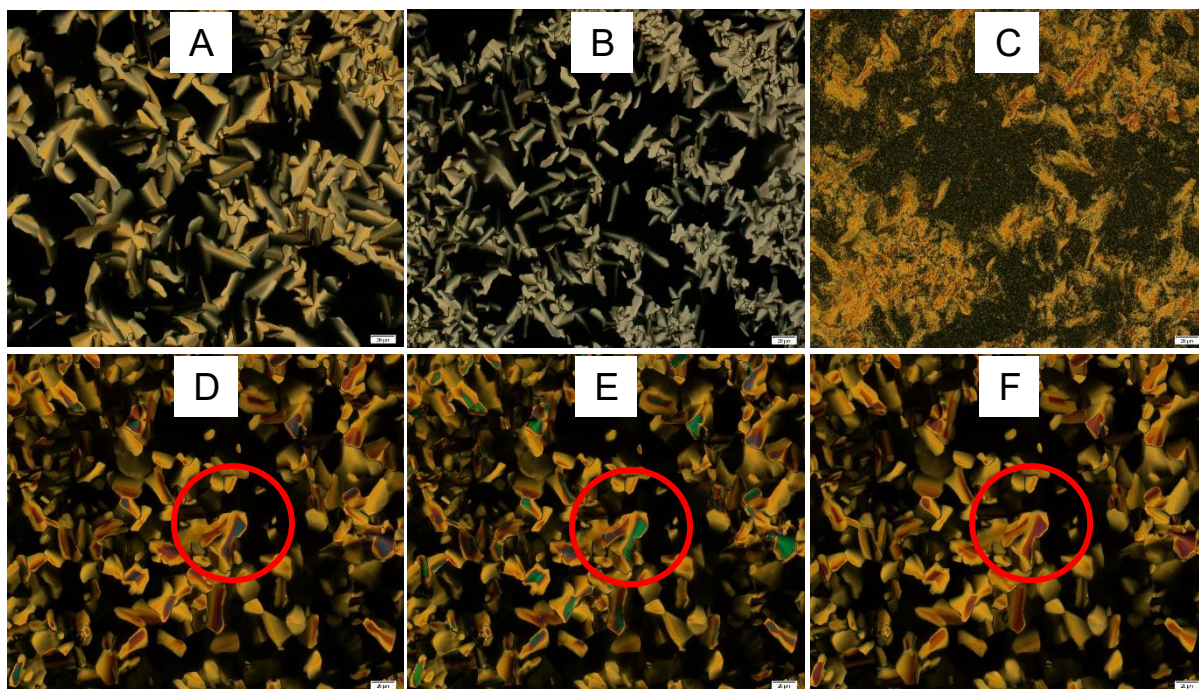
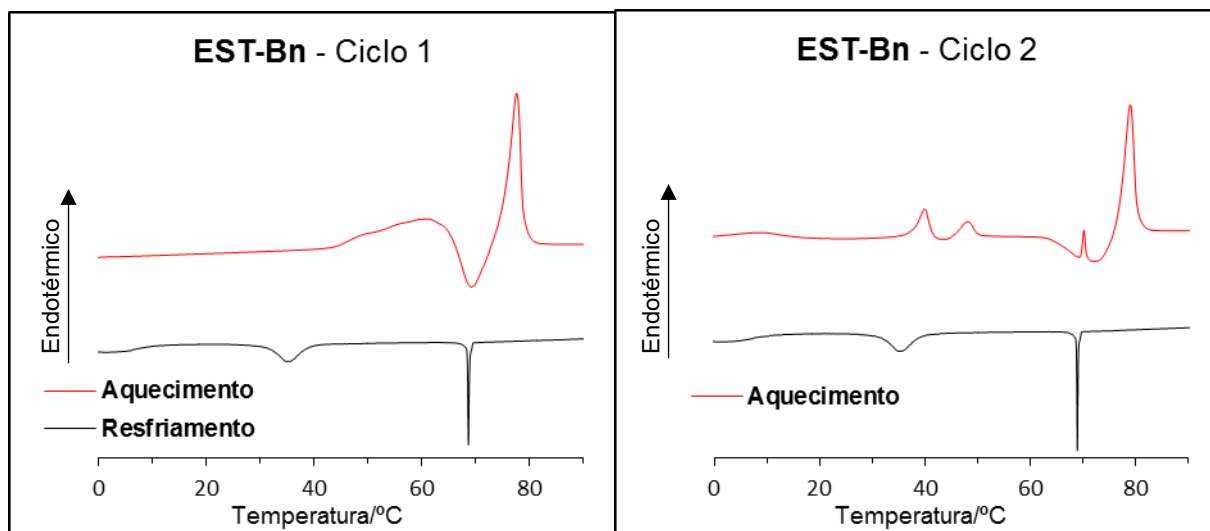


Figura 32. Texturas observadas em MOLP para o produto **EST-Bn**. **A)**: Resfriamento ( $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); **B)**: Resfriamento ( $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); **C)**: Aquecimento ( $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); **D, E e F)**: Resfriamento ( $50, 40$  e  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente).

Da mesma forma que observado para o **OXA-Bn**, no aquecimento o produto **EST-Bn** também apresentou granulações da textura, em especial das regiões escuras (pseudo-isotrópicas) (figura 32 C), indicando um processo de cristalização do material. Este granulado permanece até a transição da amostra para o estado líquido. Para complementar a análise do comportamento térmico do material e tentar aumentar a sua compreensão, realizou-se medidas em DSC (figura 33).



**Figura 33.** Gráficos de DSC para o composto **EST-Bn** no primeiro e segundo ciclo de aquecimento/resfriamento, com uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

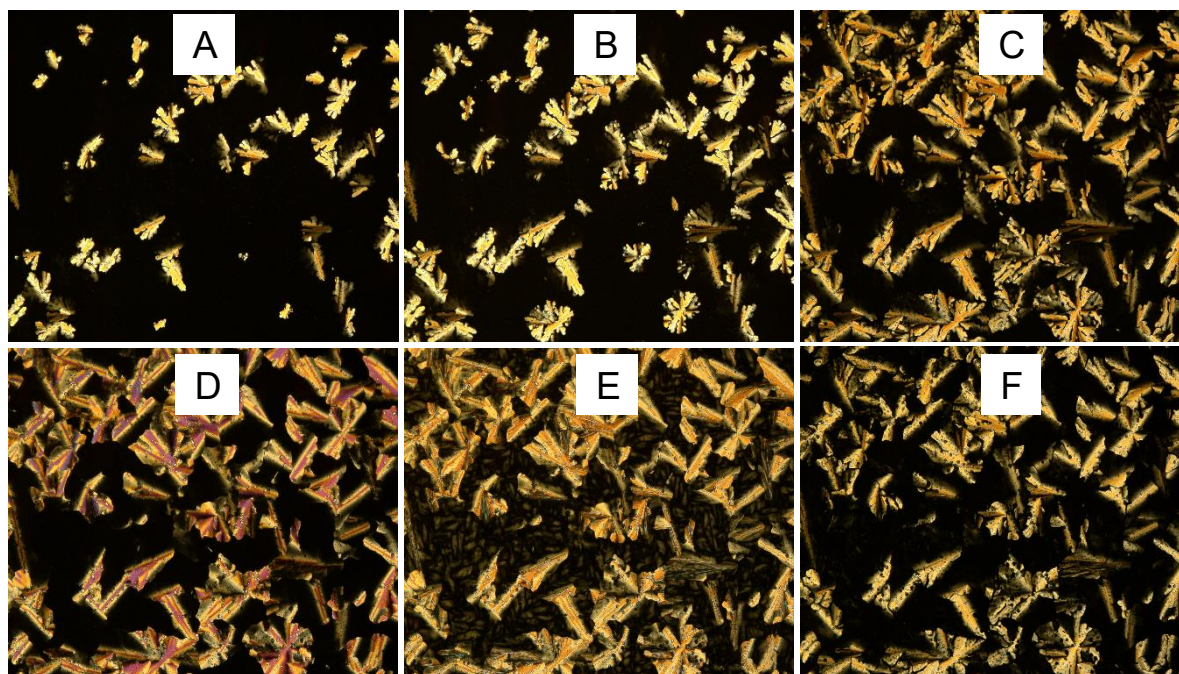
Pelo DSC (figura 33), já no primeiro aquecimento, observa-se a fusão da amostra, seguida de sua cristalização e posterior fusão final em  $79\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Já no resfriamento, ocorre um pico em  $69\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o qual é referente a transição para a mesofase Col, ou seja, o material apresentou características de um cristal líquido monotrópico, uma vez que tal transição ocorre abaixo do ponto de fusão,  $79\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A ocorrência da mesofase já havia sido demonstrada por microscopia (figura 32). No DSC, nota-se ainda outro pico exotérmico no resfriamento, em torno de  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o qual também foi percebido por MOLP. Entretanto, não fica claro que tipo de transição ocorre aqui, devido à baixa entalpia envolvida e a falta de reprodutibilidade dos picos no aquecimento.

Durante o aquecimento do segundo ciclo, observam-se dois picos em  $41\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que não puderam ser atribuídos a possíveis transições para mesofase, uma vez que a textura se manteve padronizada ao longo dos processos de aquecimento, até a temperatura em torno de  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde a granulação da textura passa a ser observada (figura 32 C). Além disso, esta granulação coincide com a existência de transição exotérmica durante o aquecimento no segundo ciclo - também observado para o

primeiro – a qual pode se tratar de uma cristalização.

Por uma análise mais detalhada, é possível identificar uma divergência no somatório de energias envolvidas no segundo ciclo, onde a soma de  $\Delta H$  dos picos do resfriamento é igual a  $13,4 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e no aquecimento é igual a  $30,2 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Isso mostra que, levando em consideração os picos na faixa de temperatura utilizada, o material absorve mais energia no aquecimento do que é liberada no resfriamento. Além do mais, não foi possível distinguir o ponto de solidificação por MOLP, uma vez que o padrão da textura apresentada é o mesmo até abaixo da última transição observada por DSC (figura 31 B e F). Isso pode ser um indício de que o material cristaliza de forma muito lenta e contínua, dificultando a visualização da transição, além de apresentar mais mesofases monotrópicas no resfriamento (transição em  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Uma das formas para desvendar melhor a natureza do material é realizar análises em equipamento de difração de raios X e realizar novas medidas de DSC, com intervalos maiores de tempo entre uma corrida e outra.

Semelhante aos compostos **OXA-Bn** e **EST-Bn**, o **AMD-Bn** exibe propriedades líquido-cristalinas, verificadas tanto por MOLP (figura 34) como por DSC (figura 35).



**Figura 34.** Texturas observadas em MOLP do produto **AMD-Bn**. A), B) e C): Resfriamento a  $128 \text{ }^\circ\text{C}$ ; D), E) e F): Aquecimento,  $78 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Durante o resfriamento a partir do estado líquido, quando o composto atingiu  $128 \text{ }^\circ\text{C}$ , observou-se o aparecimento de domínios de crescimento dendrítico e de regiões focais cônicas (figura 34 A, B e C), típicas de mesofases colunares hexagonais.



Entretanto, a confirmação deste tipo de organização deve ser realizada futuramente por medidas de difratometria de raios X. Por análise em DSC, tanto no primeiro como no segundo ciclo de aquecimento/resfriamento (figura 35), notam-se dois picos endotérmicos no aquecimento e dois exotérmicos no resfriamento, demonstrando a presença de uma mesofase enantiotrópica com mais de 40 °C de faixa.

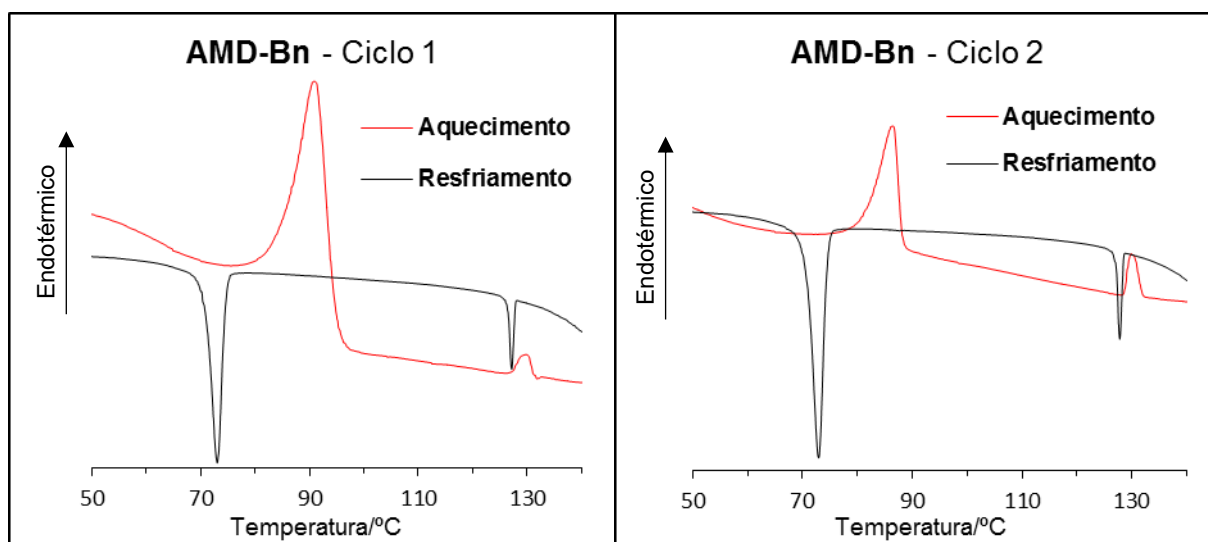


Figura 35. Curvas de DSC para o composto **AMD-Bn**, sob taxa de 10 °C·min<sup>-1</sup>.

Os picos presentes no DSC durante o aquecimento do composto **AMD-Bn** se referem às transições do estado sólido para a mesofase, a 87 °C e com grande valor energético (11,4 kJ mol<sup>-1</sup>), e da mesofase para o líquido isotrópico em 129 °C e pequeno valor energético (1,8 kJ mol<sup>-1</sup>). Durante o resfriamento, as duas transições (128 e 73 °C, respectivamente) também são verificadas. A diferença estrutural entre **OXA-Bn**, **EST-Bn** e **AMD-Bn** e os demais produtos sintetizados até agora é o tamanho do R<sup>2</sup> (figura 17) e o número de cadeias alifáticas laterais. O aumento do centro rígido discóide fez com que houvesse um aumento na anisometria discoide do produto, bem como um favorecimento nas interações atrativas do tipo  $\pi$ -stacking entre eles, facilitando a formação de empacotamentos colunares. Ainda, um maior número de cadeias alifáticas, e sua melhor distribuição pela estrutura, favoreceram o empacotamento colunar e geraram um melhor preenchimento dos espaços ao redor da molécula, eliminando espaços vazios, os quais instabilizam e até impedem um comportamento líquido-cristalino.

Além disso, pelos dados apresentados na tabela 2 e pelo que foi discutido até o momento, a mudança do grupo funcional da estrutura discoide altera as temperaturas de transição de fases. O produto com menor ponto de fusão é o **EST-L**, quando

comparado com **OXA-R** e **OXA-L**. Isso porque, como já discutido no texto, a função éster apresenta maior flexibilidade e, por isso, exerce menor força de atração intermoleculardo que o heterociclo. Esse padrão também é observado entre **OXA-Bn** e **EST-Bn**. Além do mais, o produto que apresentou maior ponto de fusão foi o **AMD-Bn**, indicando que as funções amidas, por conta da capacidade de realizar ligações de hidrogênio intermoleculares, fazem com que as atrações intermoleculares sejam mais fortes.

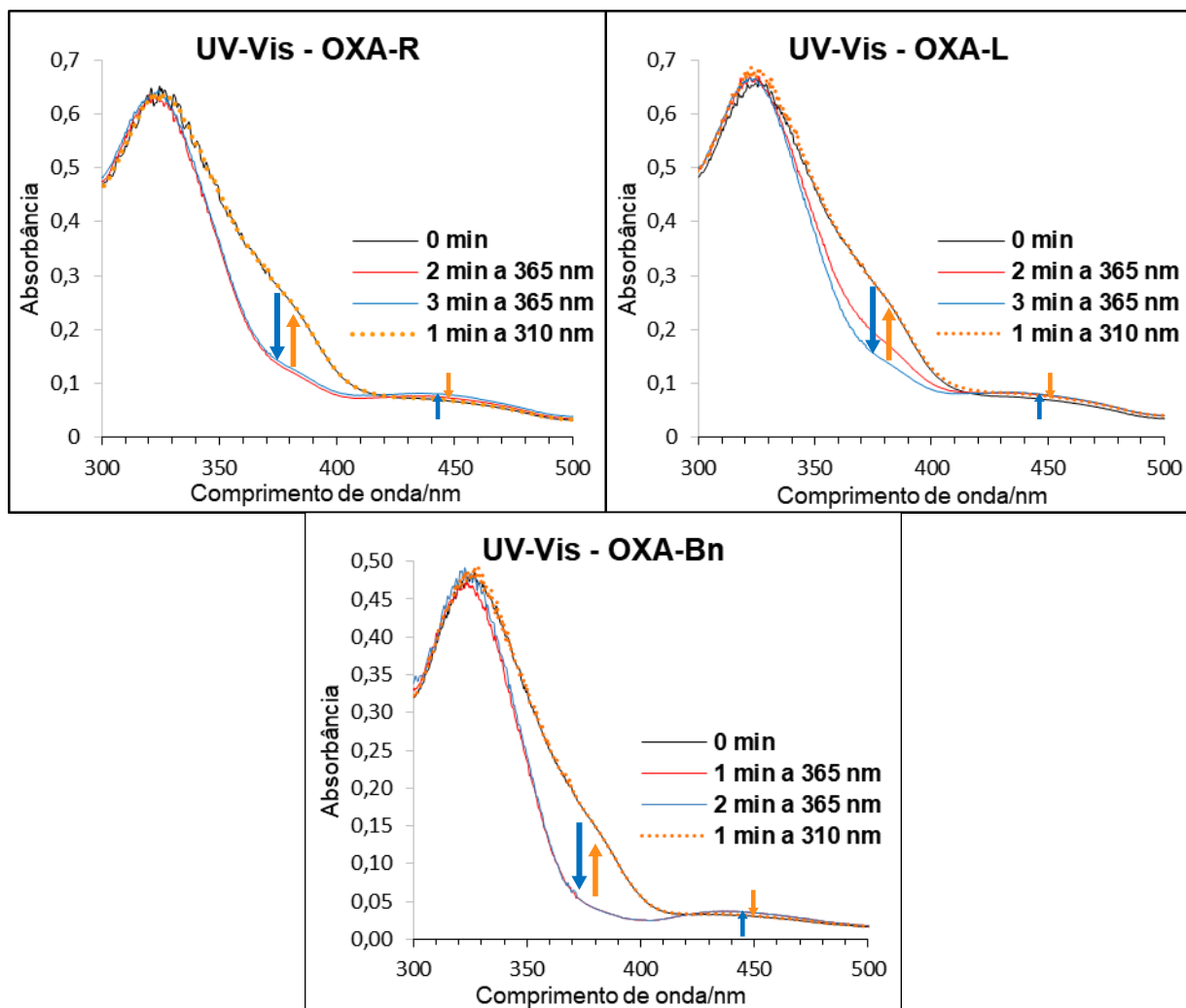
Assim, com os resultados obtidos até o momento, demonstrou-se que algumas modificações estruturais geram uma melhor estabilização das mesofases, como: O aumento do centro rígido e no número de cadeias alifáticas periféricas; a incorporação da função amida ou do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, os quais favoreceram o mesomorfismo, porém sem o inconveniente de elevar as temperaturas de transição para essa estrutura base.

### 3.2.2. Medidas Foto-Físicas

A fim de se confirmar e estudar a fotoisomerização advinda da presença do grupo azo, medidas de absorbância em UV-Vis foram realizadas em solução. No geral, a investigação foi realizada através de medidas de absorbância em UV-Vis a temperatura ambiente antes e após as soluções terem sido irradiados por radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda 365 nm e 310 nm, como apresentado na figura 36.

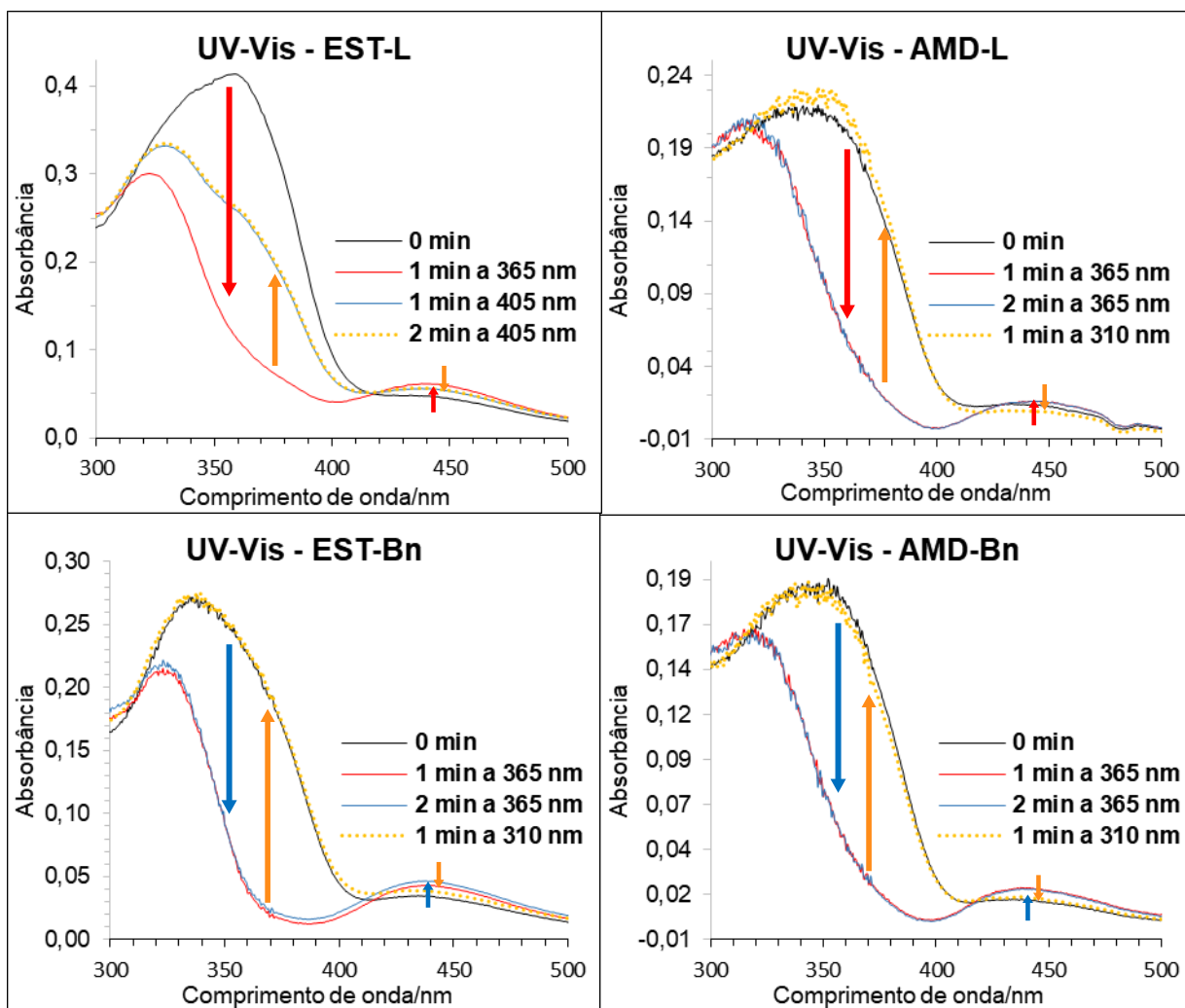
A diminuição drástica no valor de absorbância da banda em torno de 360 nm e o aumento na intensidade da banda próxima em 460 nm, devido a incidência de luz a 365 nm, indica uma isomerização do isômero *E* para *Z*, apontando sucesso na inserção de fotoisomerização nos materiais contendo a função azo.





**Figura 36.** Medidas de UV-Vis para os compostos **OXA-R**, **OXA-L** e **OXA-Bn** em soluções de  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Após as soluções terem sido irradiadas por uma lâmpada de 365 nm, as mesmas foram irradiadas por uma lâmpada de 310 nm.

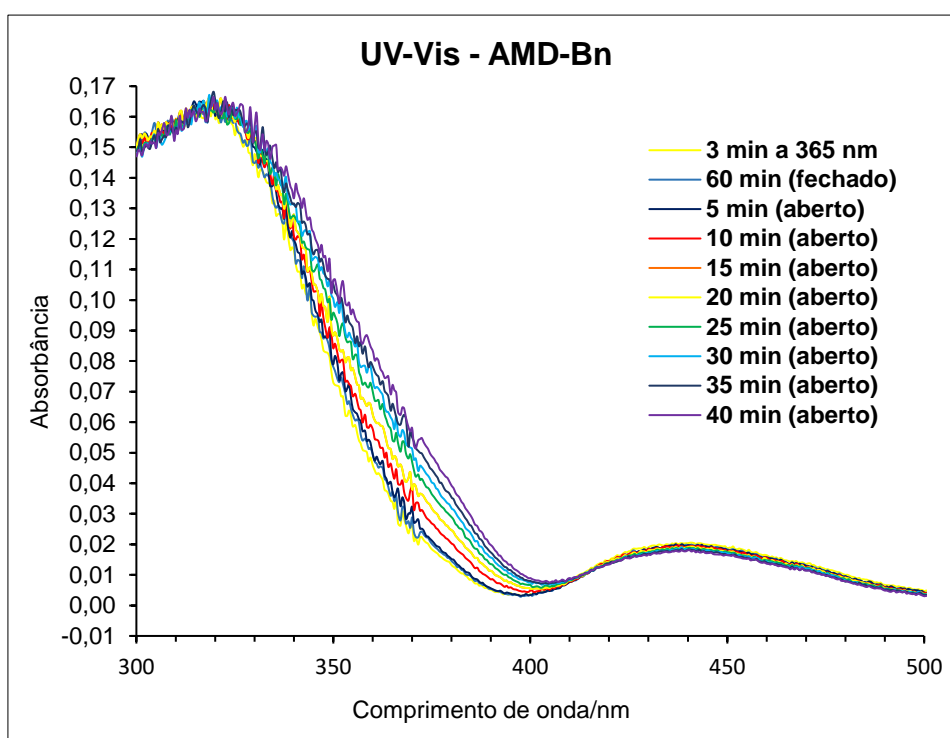
Ao incidir radiação de  $\lambda = 310 \text{ nm}$  sobre o material, o comportamento das intensidades das bandas foi reverso, ou seja, ocorreu a conversão do isômero *Z* para *E*.<sup>47</sup> Ainda, percebe-se uma sobreposição da banda do composto azo com a intensa banda de absorção típica de compostos derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol. Diferentemente, como os espectros de UV-Vis dos demais produtos não apresentaram a banda intensa referente a tal heterociclo, como era de se esperar (figura 37), os mesmos geraram um processo de foto-isomerização muito mais visível através da mudança nas bandas.



**Figura 37.** Medidas de UV-Vis para os compostos **EST-L**, **EST-Bn**, **AMD-L** e **AMD-Bn** em soluções de  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Após as soluções terem sido irradiadas por uma lâmpada de 365 nm, as mesmas foram irradiadas por uma lâmpada de 310 nm. Ainda há dados da irradiação com lâmpada 405 nm para o composto **EST-L**. Tais irradiações acontecerem em uma cuba fechada e com revestimento preto

Como dito, a banda referente ao grupo 1,3,4-oxadiazol não está presente nos espectros dos produtos da figura 37, entretanto observa-se bandas de absorção dos anéis benzênicos de menor intensidade na mesma região. Além disso, após a interconversão para o isômero *Z* pela incidência a 365 nm ao composto **EST-L**, o mesmo foi exposto a um laser a 405 nm. Observa-se que após dois minutos de exposição, a intensidade da curva amarela pontilhada se mantém de maneira intermediária as demais contidas no espectro. Assim, conclui-se que a radiação de 405 nm não é efetiva para converter os isômeros *Z* para *E*, diferente da radiação a 310 nm, a qual favoreceu fortemente a isomerização reversa. Esta falta de efetividade da radiação em 405 nm deve-se ao fato de que ela não se sobrepõe muito às bandas de absorção dos isômeros *E* nem *Z*.

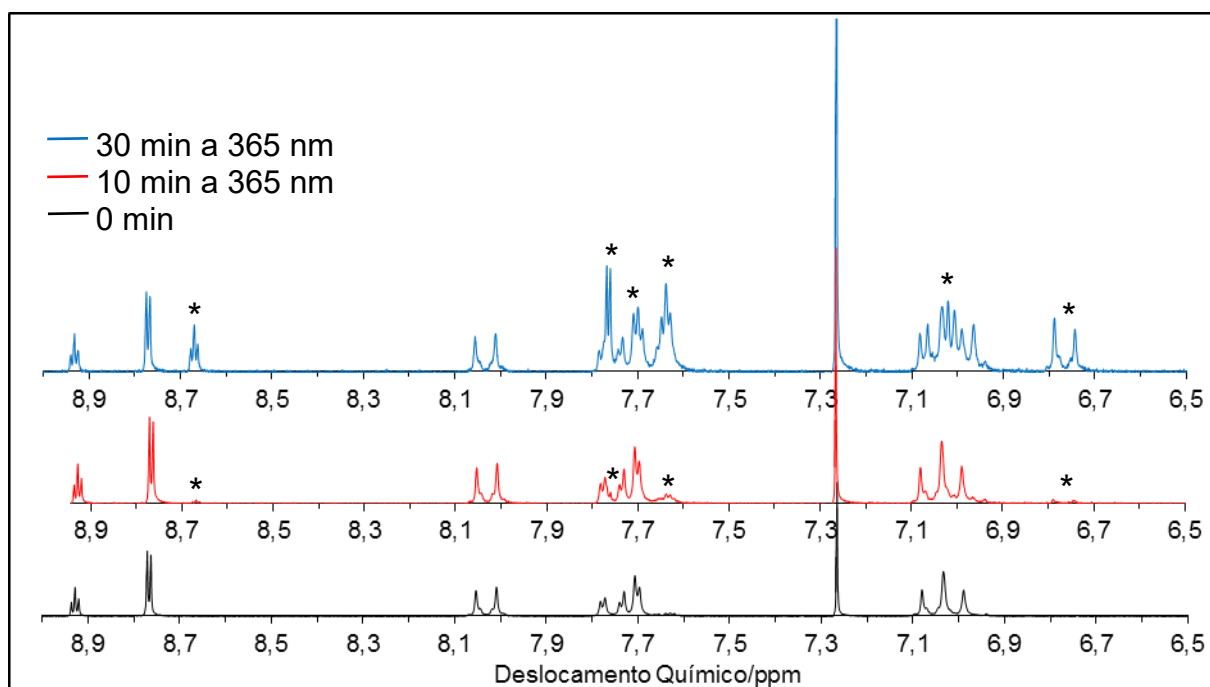
A fim de se obter informações a respeito da relaxação térmica do isômero *Z*, realizou-se medidas para o composto **AMD-Bn** a  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . A cubeta contendo a solução ficou mantida no equipamento fechado onde não recebia luz ambiente durante 60 minutos e lida outra vez no espectrofotômetro. Após isso, a tampa foi aberta e a solução passou então a receber luz ambiente. Assim, realizou-se medidas a cada cinco minutos por 40 minutos, mostrando que a reversibilidade do processo também acontece mesmo sem a incidência da luz actínica de 310 nm (figura 38).



**Figura 38.** Medidas de UV-Vis para os compostos **OXA-R**, **OXA-L** e **OXA-Bn** em soluções de  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Após as soluções terem sido irradiadas por uma lâmpada de 365 nm, as mesmas foram irradiadas por uma lâmpada de 310 nm. Tais irradiações acontecerem em uma cuba fechada e com revestimento preto.

Devido aos testes de fotoisomerização com o compostos oxadiazólicos apresentarem a intensa banda do referido heterociclo, conforme comentado anteriormente, optou-se por ratificar a fotoisomerização para o **OXA-L** realizando um teste semelhante, porém empregando a técnica de RMN de  $^1\text{H}$  (figura 39). Por conta do aparecimento de picos duplicados referentes (indicados com “\*” figura 39) aos hidrogênios mais próximos do grupo azo, entende-se que o ambiente químico dos mesmos foi alterado. Isso se deve a interconversão dos isômeros *Z* para *E*. Entretanto, somente após 30 min de exposição foi possível obter sinais com intensidades relativamente suficientes para confirmar uma plausível fotoisomerização, diferente de

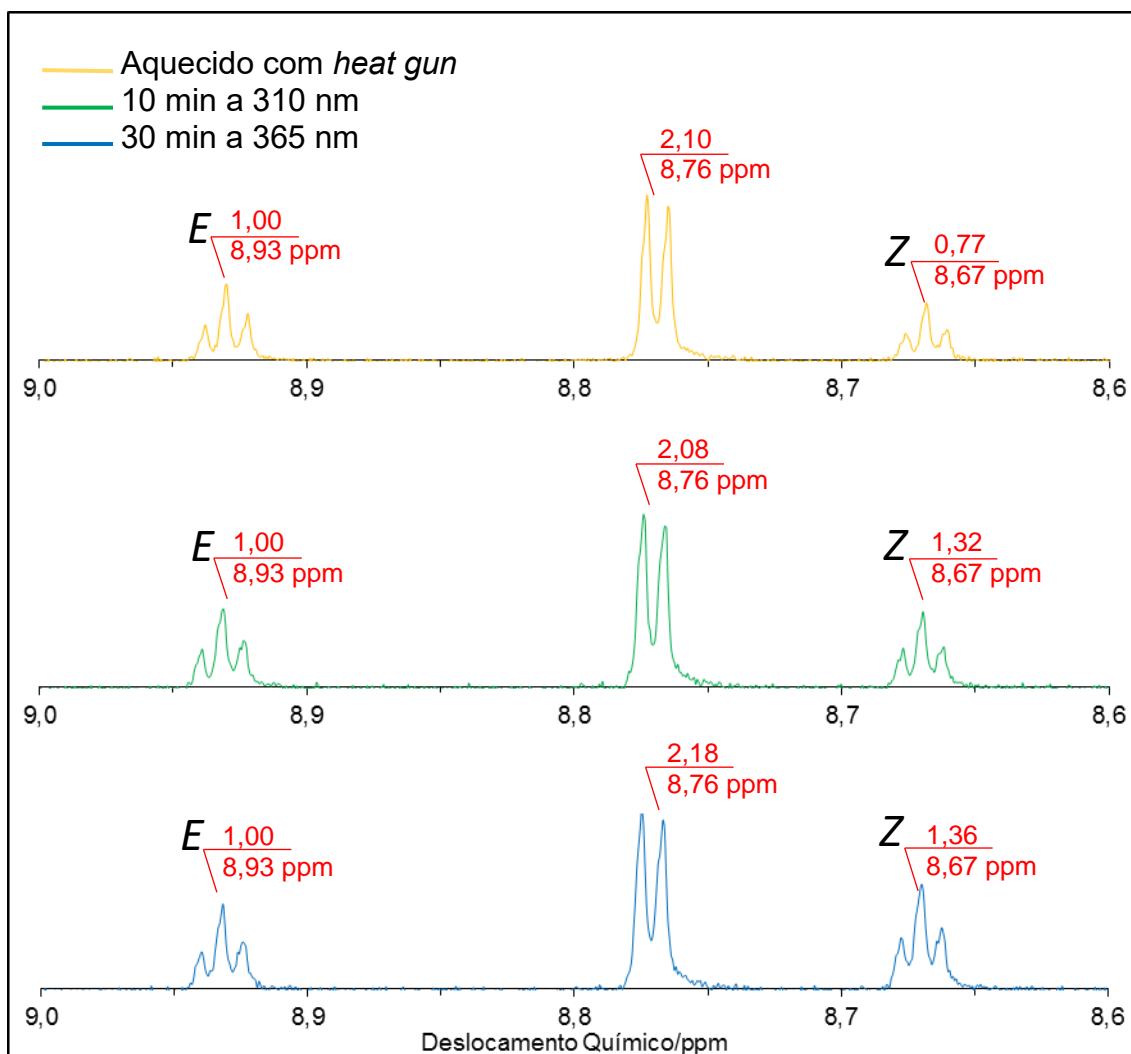
quando o mesmo composto foi submetido a análises por UV-Vis (figura 36). Isso provavelmente está diretamente ligada as concentrações das soluções em análises, onde a quantidade do material solubilizado no tubo de RMN constituiu uma solução muito mais concentrada que  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Portanto a velocidade de interconversão está diretamente relacionada com a concentração do material estudado.



**Figura 39.** Espectro RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) para o composto **OXA-L** em  $\text{CDCl}_3$ .\*) Picos aparecidos após a exposição à luz de 365 nm.

O processo reverso foi realizado com irradiação de luz a 310 nm, entretanto não foi observada tanta mudança nos valores das integrações dos sinais comparado com o espectro obtido a 365 nm em 30 min. Assim, o tubo contendo o composto solubilizado foi esquentado com o auxílio de uma pistola térmica por alguns minutos e então foi gerado outro espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (figura 40).

É possível observar a diminuição do valor da integração do tripleto referente ao isômero *Z* com o tratamento utilizando a pistola térmica, que se demonstrou mais eficaz do que a irradiação com a lâmpada a 310 nm por 10 minutos. A integração do tripleto em 8,67 ppm igual a 1,32 foi diminuída para 0,77, mantendo a referência da integração do tripleto em 8,93 igual a 1,00, após o tratamento térmico.



**Figura 40.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) para o composto **OXA-L** em  $\text{CDCl}_3$ , após 30 minutos de exposição a 365 nm (azul), após 10 minutos de exposição a 310 nm (verde) e após o tratamento térmico com a *heat gun* (amarelo). Os espectros mostram os valores de integração de três picos na região aromática após os tratamentos descritos.

#### 4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os sete produtos finais com anisometria discótica contendo o grupo azo foram sintetizados, purificados e devidamente caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$  e alguns por RMN de  $^{13}\text{C}$ . As análises termogravimétricas demonstraram que todos os sete tem estabilidades térmicas relativamente altas (acima de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) e que moléculas derivadas do grupo  $\text{R}^2 = \text{Bn}$  foram menos estáveis que as demais, enquanto produtos oxadiazólicos foram mais estáveis dentro de cada grupo. Análises de MOLP e DSC indicaram que os produtos **OXA-R**, **OXA-L**, **EST-L** e **AMD-L** não apresentaram comportamento líquido-cristalino. Por outro lado, os composto com centro expandido, **OXA-Bn**, **EST-Bn** e **AMD-Bn** apresentaram texturas de mesofases colunares quando observados em MOLP. Além disso, medidas de DSC ratificaram o comportamento observado por MOLP, mostrando um comportamento monotrópico para o **EST-Bn** e enantiotrópico para os produtos **OXA-Bn** e **AMD-Bn**, além de fornecer maiores informações sobre o comportamento térmico dos materiais, inclusive sobre os processos de cristalização observados no aquecimento para boa parte dos produtos. Desta forma, demonstrou-se que para este centro rígido azo, o número de cadeias alifáticas laterais e o tamanho do centro rígido exerceram importante influência sobre a estabilização de mesomorfismo. Da mesma forma, a troca dos grupos funcionais conectores (éster, amida e 1,3,4-oxadiazol) se mostrou de extrema importância, alterando a estabilidade das mesofases, como no caso do **EST-Bn**, que apresentou apenas mesofases colunar monotrópica. Os grupos funcionais influenciaram também nas temperaturas de fusão, as quais aumentaram conforme a sequência  $\text{EST} < \text{OXA} < \text{AMD}$ , justamente pelas maiores forças de atração intermoleculares, sendo maiores para o AMD pela possibilidade das ligações de hidrogênio intermoleculares. Este trabalho indicou também que esta mesma força (ligação de hidrogênio) foi a responsável pela ausência de mesomorfismo para o produto **OXA-L**, pois a molécula **4-AMD-4** similar preparada por Westphal et al, que possui uma ligação amida no lugar do grupo azo, apresenta mesofases colunar enantiotrópica em grande faixa de temperatura. Este trabalho demonstrou ainda, por espectrometria de absorção no UV-Vis, que o grupo azo inserido no mesógenos promoveu a foto-isomerização *E-Z* reversível para todos os produtos finais, sendo este processo rápido (em torno de 1 min). Para o **OXA-L** este processo foi ainda confirmado por RMN de  $^1\text{H}$ .

Como passos posteriores pretende-se realizar as análises de RMN de  $^{13}\text{C}$  para

todos os produtos finais assim como para as moléculas inéditas sintetizadas neste trabalho, além de análise de HRMS para o produto **AMD-Bn**. Ainda, intenta-se proceder novas análises de UV-Vis e RMN de  $^1\text{H}$  para a melhoria dos ensaios de fotoisomerização, bem como ensaios de fotoisomerização no estado sólido. Além disso, serão realizadas novas análises por DSC em outras condições para obter maior detalhamento do comportamento térmico complexo de alguns produtos. Por fim, planeja-se suceder análises em difratometria de raios X para que se possa ser obtido maiores informações sobre a organização molecular dos mesógenos nas mesofases.

## 5. SEÇÃO EXPERIMENTAL

### 5.1 INSTRUMENTAÇÃO

#### 5.1.1. Ressonância Magnética Nuclear

Todos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e RMN de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em um espectrômetro da Bruker 200DPX, operado a 4,7 Tesla, analisando os núcleos de  $^1\text{H}$  a 200,13 MHz, e de  $^{13}\text{C}$  a 50,32 MHz. Os solventes utilizados foram clorofórmio ( $\text{CDCl}_3$ ) e dimetilsulfóxido ( $\text{DMSO-d}_6$ ), ambos deuterados e contendo tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

#### 5.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

Os termogramas de DSC foram obtidos em um calorímetro Q2000 da marca TA Instruments equipado com módulo de resfriamento RCS90. Foram utilizadas taxas de aquecimento/resfriamento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e um fluxo de nitrogênio de  $50\text{ mL min}^{-1}$ .

#### 5.1.3. Análise Termogravimétrica

As temperaturas de decomposição foram determinadas em um instrumento da marca Shimadzu equipado com módulo TGA-50. Foram usadas taxas de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e um fluxo de nitrogênio de  $20\text{ mL min}^{-1}$ .

#### 5.1.4. Microscopia Óptica De Luz Polarizada

Os pontos de fusão e observação de texturas foram determinados em um microscópio de luz polarizada Metrimpex Hugary/PZO Labimex acoplados a uma placa de controle de temperatura (aquecimento/resfriamento) Hot Stage Mettler FP 80. As fotos das texturas foram obtidas em um MOLP Olympus BX50 equipado com placa de aquecimento controlado da Mettler Toledo FP-82 e câmera digital Olympus DP73.

#### 5.1.5. Espectrometria De Absorção No Uv-Vis



As leituras de espectrométricas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Varian Carey utilizando soluções  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> em clorofórmio.

#### 5.1.6. Medidas De Fotoisomerização

Os ensaios de fotoisomerização dos compostos foram realizados no espectrofotômetro UV-Vis Varian Carey utilizando soluções em clorofórmio, com concentração de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. A solução foi preparada, aquecida para favorecer a predominância do isômero *E*, e colocada sob análise, obtendo-se o espectro de absorbância na região entre 250 nm e 550 nm em tempo zero. Posteriormente a cubeta contendo a solução foi irradiada por uma lâmpada emitindo radiação na faixa de 365 nm durante 1 a 4 minutos dentro de uma cuba fechada para que houvesse uma mínima interferência da luz ambiente, e então a amostra foi medida novamente. Por fim, a cubeta foi exposta a uma luz com comprimento de onda de 310 nm, de 1 a 4 minutos, tendo então seu espectro de absorção novamente medido.

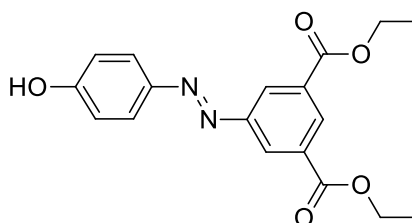
Utilizando o equipamento de RMN Bruker 200DPX foram procedidas as medidas de fotoisomerização do **OXA-L**. Após a obtenção do espectro de RMN de <sup>1</sup>H da amostra contendo apenas o isômero *E*, a solução do produto final foi submetida a exposição da luz de 365 nm dentro de uma cuba de 10 a 30 minutos, tendo então novo espectro medido pelo equipamento.

#### 5.1.7. Espectrometria de Massas de Alta Resolução

As análises em HRMS foram realizadas em um equipamento micrOTOF-Q (Bruker) com ionização química a pressão atmosférica (APIC, do inglês *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*).

## 5.2. METODOLOGIAS DAS SÍNTESES

### (*E*)-5-(4-hidroxifenil)diazenilisoftalato de dietila (**3**)



Em um béquer de 50 mL em banho de gelo foram adicionados 1,02 g (4,30 mmol) de 5-aminoisoftalato de dietila (**1**) e 10,0 mL de água destilada. Posteriormente 2,5 mL de HCl concentrado foram lentamente adicionados ( $\cong$  15 minutos) à solução contendo suspensão da anilina, sob agitação constante. A solução continuou mantida no banho de gelo e então foi adicionada de uma solução aquosa de 3,0 mL contendo 0,32 g (4,63 mmol) de  $\text{NaNO}_2$  por aproximadamente 15 minutos. Após mais trinta minutos a solução contendo o sal de diazônio foi utilizada para a síntese do diazenil por meio do acoplamento azo como está descrito a seguir.

Em um béquer de 50 mL foram adicionados 0,50 g (5,32 mmol) de fenol, 15,0 mL de água destilada, 1,29 g (9,35 mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e mantido sob agitação em banho de gelo. A solução contendo o sal de diazônio (**2**) foi então lentamente adicionada ( $\cong$  15 minutos) sobre a solução alcalina contendo o fenol, onde foi possível perceber o aparecimento da cor alaranjada intensa. Após duas horas de reação, o banho de gelo foi retirado e fez-se a adição de ácido clorídrico concentrado até  $\text{pH} \cong 3$ . O precipitado foi filtrado e recristalizado em EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ , rendendo 45% de um sólido alaranjado intenso. **RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 1,46 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4,47 (q,  $J = 7,1$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 6,99 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,94 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 8,69 (d,  $J = 1,6$  Hz, 2H, Ar-H), 8,75 (t,  $J = 1,6$  Hz, 1H, Ar-H).

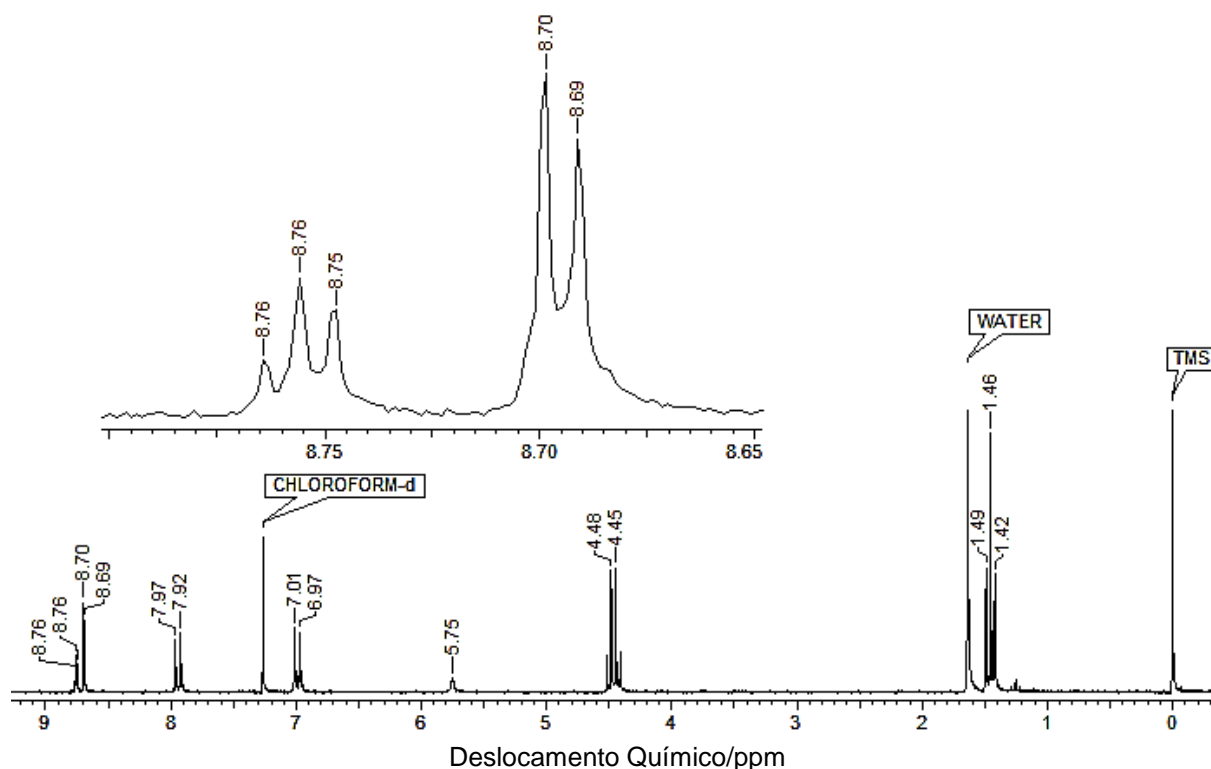
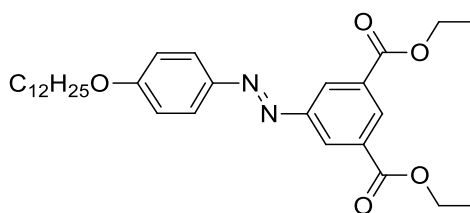


Figura 41. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do intermediário **3**, usando  $\text{CDCl}_3$ .

#### (*E*)-5-(4-dodeciloifenil) diazenil isoftalato de dietila (**4**)



Foram adicionados a um balão de 100 mL 0,99 g (2,89 mmol) do intermediário **3**, 0,94 g (3,79 mmol) de brometo de *n*-dodecila, 0,80 g (5,80 mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e 40 mL de butanona. A solução foi refluxada por 24 horas e filtrada logo após ter sido resfriada a temperatura ambiente. O solvente foi evaporado e o produto obtido purificado por uma recristalização em hexano. O rendimento foi de 96%. **RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,17-1,52 (largo, 24H,  $-\text{CH}_2-$  e  $\text{CH}_3$ ), 1,83 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 4,06 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,46 (q,  $J = 7,1$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7,03 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, Ar-H), 7,97 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, Ar-H), 8,69 (d,  $J = 1,6$  Hz, 2H, Ar-H), 8,75 (t,  $J = 1,6$  Hz, 1H, Ar-H).

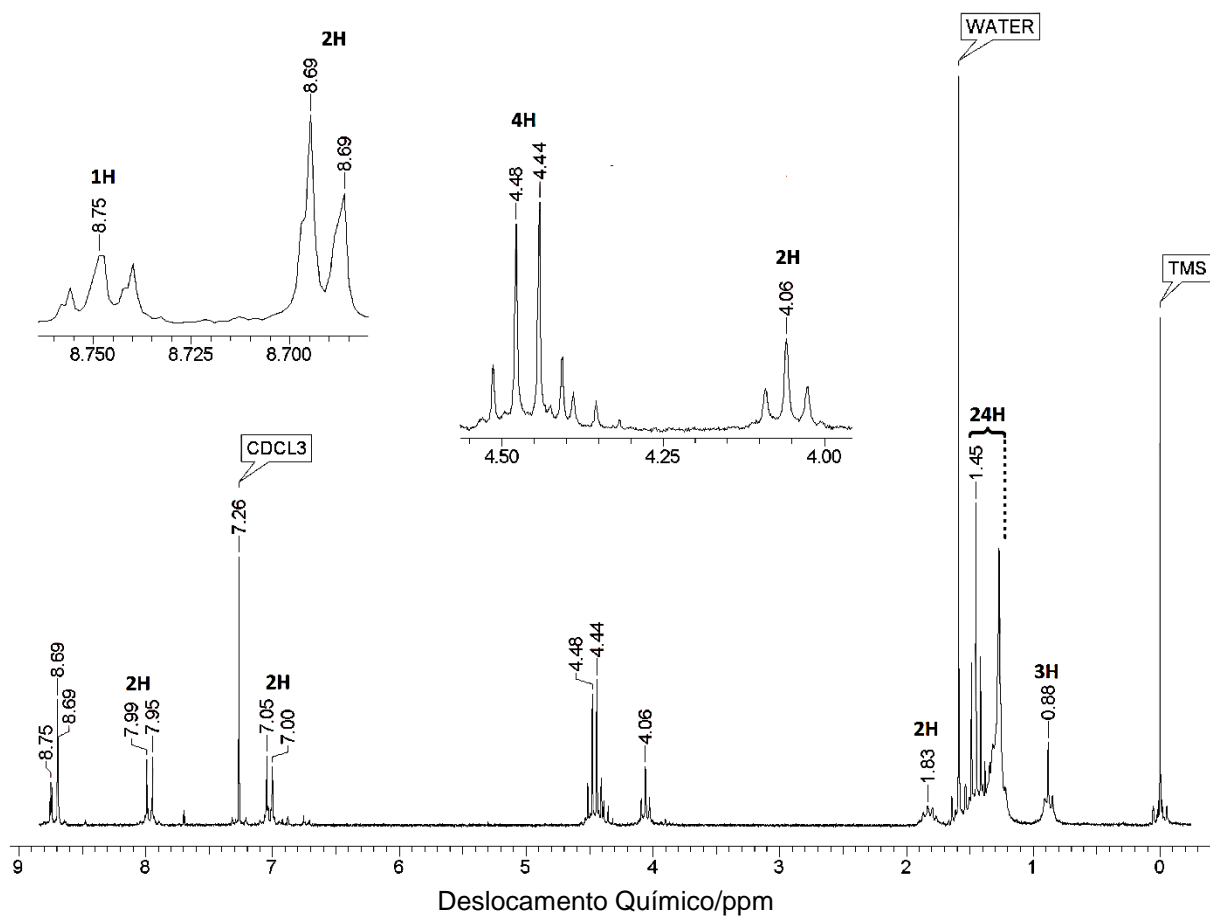
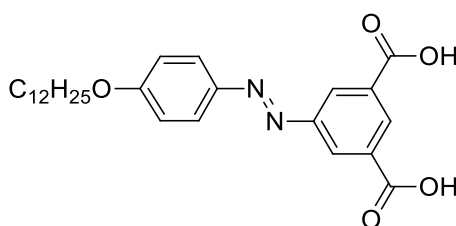
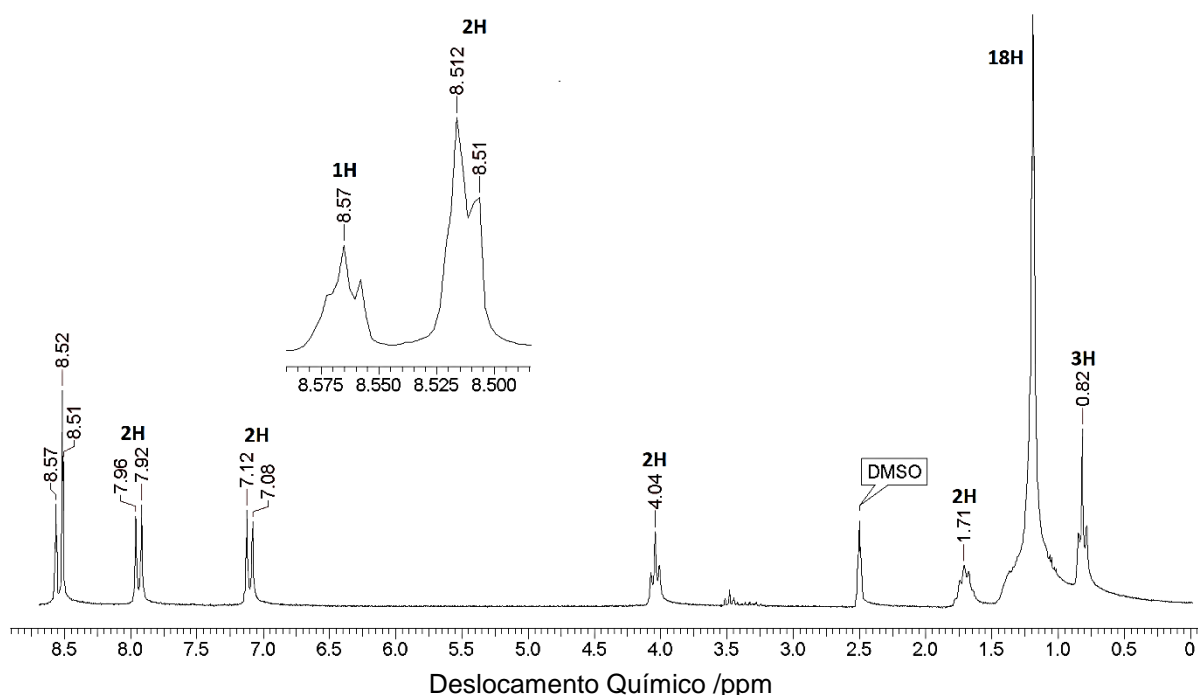


Figura 42. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do intermediário **4**, usando  $\text{CDCl}_3$ .

### Ácido (*E*)-5-(4-dodeciloifenil)diazenil isoftálico (**5**)

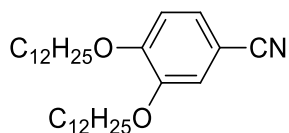


Em um balão de 100 mL foram adicionados 1,26 g (2,47 mmol) de **4**, 0,50 g (8,93 mmol) de KOH, 55 mL de THF e 30 mL de etanol. 40 mL de butanona. A solução foi mantida em refluxo por 24 horas e em seguida evaporada com auxílio do rotaevaporador. O produto foi recristalizado em etanol e água rendendo 82% de um sólido alaranjado. **RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$  + gotas de  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  ppm: 0,82 (t,  $J = 6,5$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,00-1,42 (largo, 18H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,71 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 4,04 (t,  $J = 6,4$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7,10 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,94 (d,  $J = 8,9$  Hz, Ar-H), 8,51 (d,  $J = 1,5$  Hz, 2H, Ar-H), 8,57 (t,  $J = 1,5$  Hz, 1H, Ar-H).



**Figura 43.** RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do intermediário **5**, utilizando  $\text{CDCl}_3$  e gotas de  $\text{DMSO-d}_6$ .

### 3,4-didodeciloxibenzonitrila (**7**)



Em um balão de 250 mL equipado com um condensador, foram adicionados 3,00 g (22,20 mmol) de 3,4-dihidroxibenzonitrila (**6**), 13,92 g (55,90 mmol) de brometo de *n*-dodecila, 15,40 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (111,59 mmol), 0,40 g de TBAB (1,24 mmol) e 80 mL de butanona. A solução foi refluxada por 24 horas e em seguida a fração insolúvel foi filtrada e lavada com butanona a quente. O sólido obtido, após o solvente ter sido evaporado no rotaevaporador, foi dissolvido em DCM e lavado com água. A fase orgânica foi secada com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e o solvente evaporado com o uso do rotaevaporador. O produto foi recristalizado em acetonitrila, gerando 10,0 g de um sólido branco com 95 %. **p.f.:** 81,9 °C (ref. 79,8-82,8 °C)<sup>16</sup>; **RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,20-1,55 (largo, 36H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,83 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 3,99 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,03 (t,  $J = 6,6$ , 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 6,87 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H, Ar-H), 7,07 (d,  $J = 1,9$  Hz, 1H, Ar-H), 7,24 (dd,  $J = 1,9$  e 8,4 Hz, 1H, Ar-H).

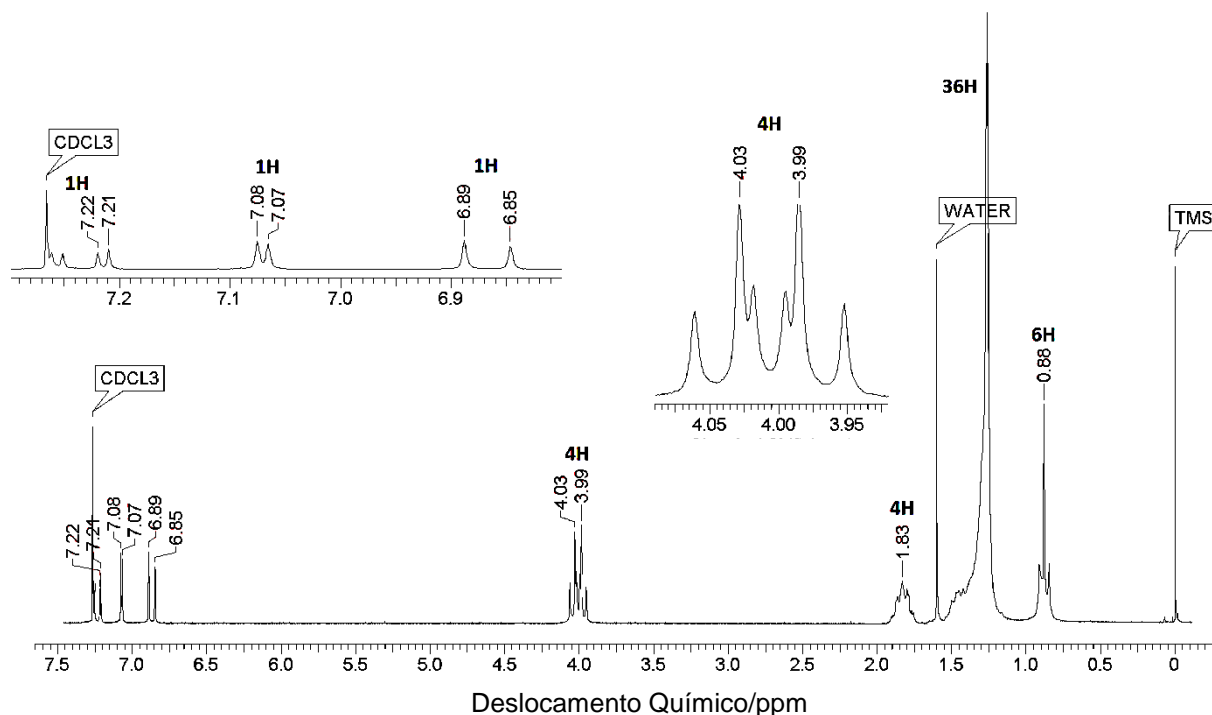
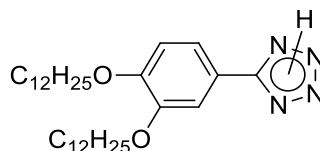


Figura 44. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do intermediário **7**, utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente.

### 3,4-didodeciloxifeniltetrazol (**8**)



Foram adicionados a um balão de 250 mL equipado com condensador 9,46 g (20,08 mmol) de 3,4-didodeciloxibenzonitrila (**7**), 3,24 g (60,56 mmol) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 3,93 g  $\text{NaN}_3$  (60,46 mmol) e 70 mL de DMF. A suspensão foi mantida a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas e vertida em 400 mL de água/gelo após ter sido resfriada a temperatura ambiente. A mistura foi acidificada com  $\text{HCl}$  até  $\text{pH} = 3$  e em seguida filtrada. O produto foi recristalizado em butanona rendendo 9,60 g de um sólido branco com 93% de rendimento. **p.f.**:  $158,0\text{ }^\circ\text{C}$  (ref.  $157,8\text{-}159,0\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>16</sup>. **RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J = 7,0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,17-1,56 (largo, 36H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,85 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 4,05 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,08 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 6,97 (d,  $J = 8,3$  Hz, 1H, Ar-H), 7,62 (dd,  $J = 1,9$  e  $8,3$  Hz, 2H, Ar-H), 7,66 (d,  $J = 1,9$  Hz, 2H, Ar-H)

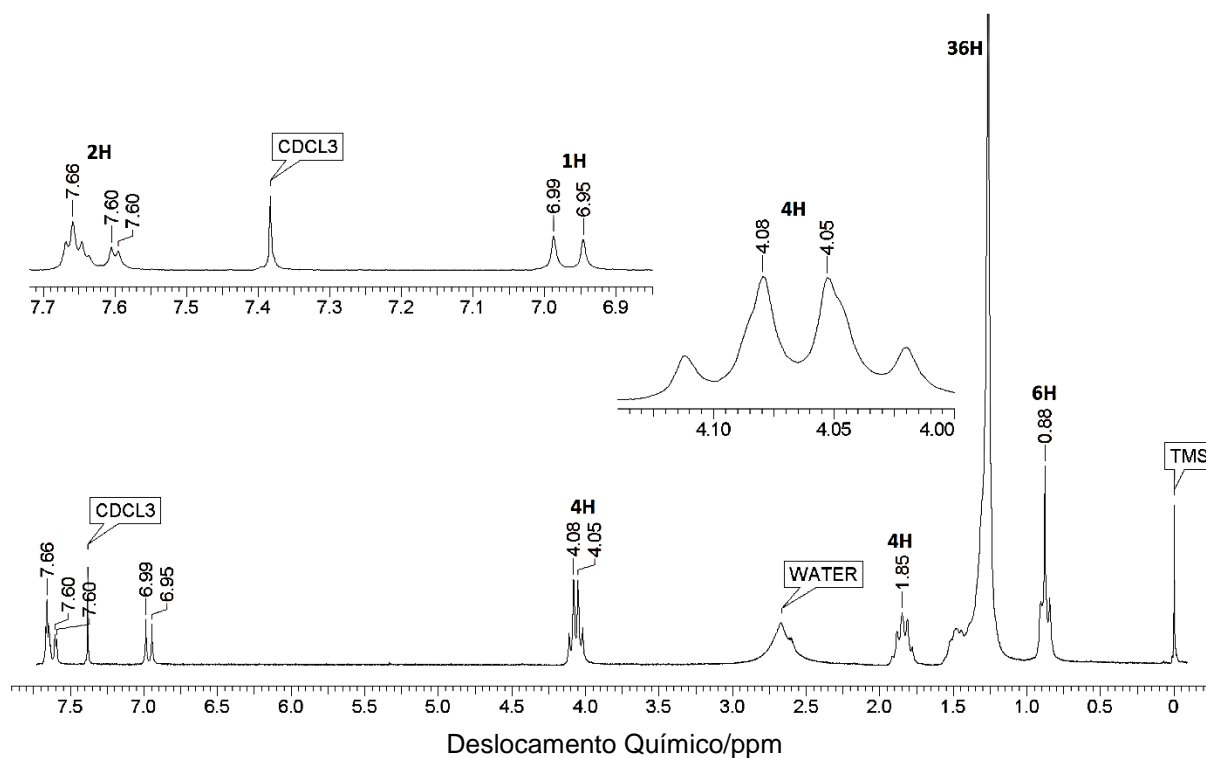
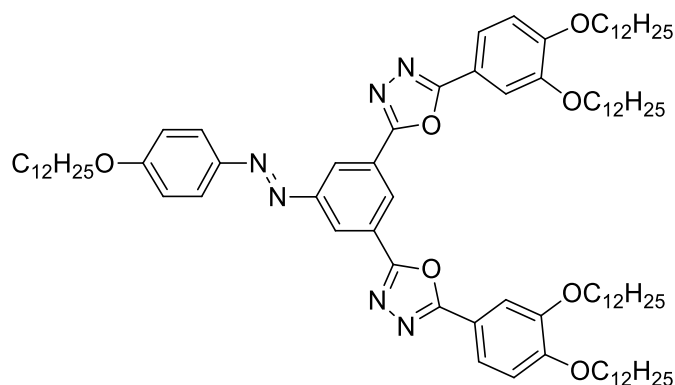


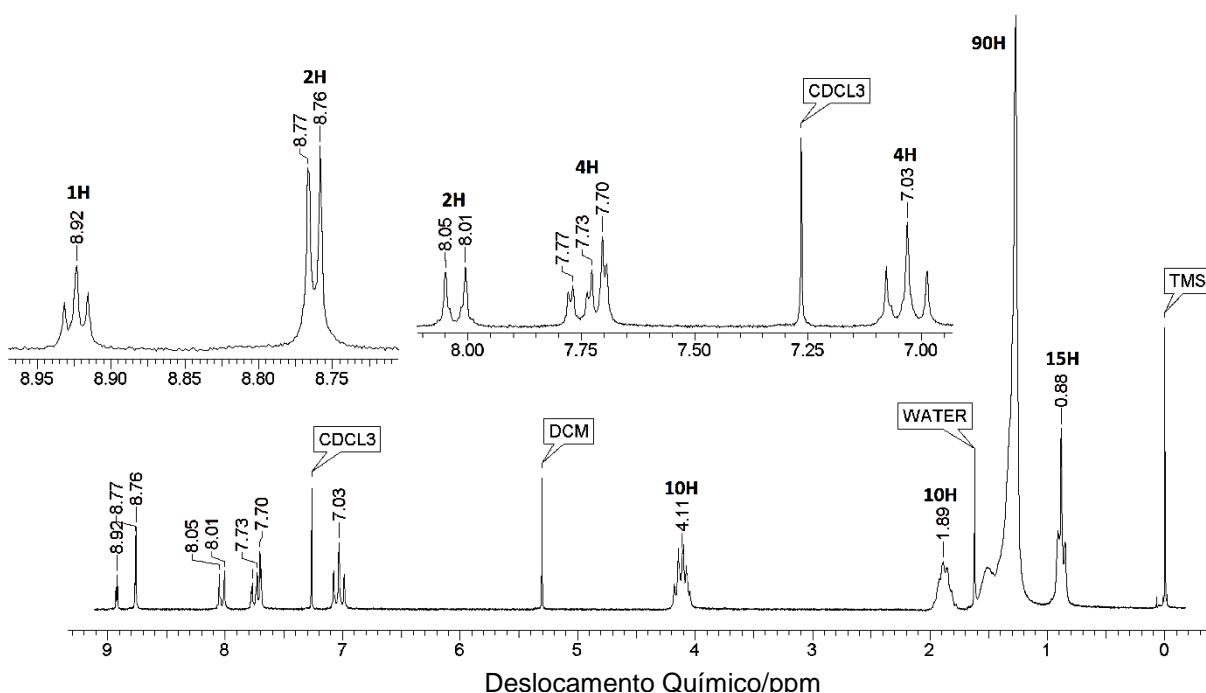
Figura 45. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do intermediário **8** utilizando  $\text{CDCl}_3$ .

## OXA-L



Foram adicionados em um balão de 50 mL, 0,20 g (0,44 mmol) de **5**, 0,54 g (1,05 mmol) de **8**, 0,01 g de (0,08 mmol) DMAP, 15 mL de DCM anidro e 2 mL de DMF anidro. A solução foi mantida sob agitação em refluxo até a completa solubilização dos reagentes, com condensador e tubo secante acoplados. Em seguida adicionou-se 0,23 g (1,10 mmol) de DCC. A reação foi mantida por 24 horas a 96 °C. Posteriormente o solvente foi evaporado com auxílio do rotaevaporador. Assim, o conteúdo do balão foi solubilizado em 15 mL de etanol e vertido em um sistema de água/gelo. O produto filtrado foi isolado por coluna cromatográfica usando sílica gel e solução de 5% de acetato de etila em DCM como eluente. A recristalização do sólido alaranjado obtido foi realizada em acetato de etila, resultando em 52 % de rendimento. **p.f.**: 96 °C. **RMN- $^1\text{H}$**

(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0,88 (t, *J* = 6,6 Hz, 15H, CH<sub>3</sub>), 1,21-1,59 (largo, 90H, -CH<sub>2</sub>- e CH<sub>3</sub>), 1,89 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 4,11 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>O-), 7,03 (m, 4H, Ar-H), 7,70 (d, *J* = 1,8 Hz, 2H), 7,74 (d, *J* = 1,8 e 8,6 Hz, 2H), 8,03 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 8,76 (d, *J* = 1,5 Hz, 2H, Ar-H), 8,92 (t, *J* = 1,5 Hz, 1H, Ar-H). **RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 14,13; 22,71; 26,03; 29,39; 29,65; 31,95; 69,19; 69,55; 111,78; 112,93; 114,94; 115,89; 120,80; 125,49; 126,13; 140,16; 140,99; 146,59; 149,44; 152,58; 153,63; 162,75; 163,08; 165,38. **HRMS/ APCI**, *m/z* (%): [M+H]<sup>+</sup> calculado: 1392,0661; Obtido: 1392,0707.



**Figura 46.** RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) de **OXA-L** utilizando CDCl<sub>3</sub> como solvente.



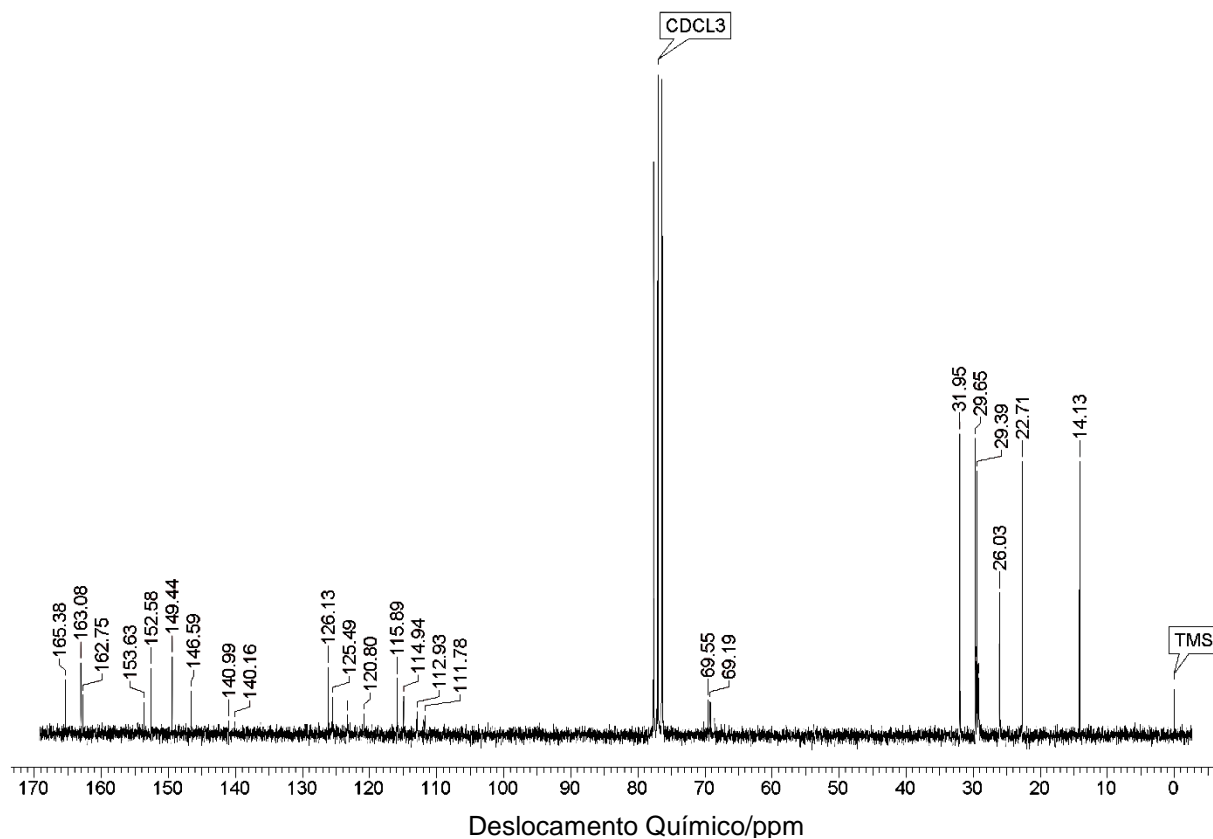
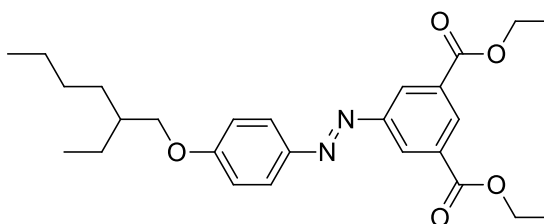


Figura 47. RMN de  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) do composto **OXA-L** utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente.

### (*E*)-5-[4-(2-etil-hexiloxi)fenil]diazenil isoftalato de dietila



Foram adicionados em um balão de 100 mL 1,00 g (2,92 mmol) de do intermediário **3**, 0,73 g (3,78 mmol) de 1-bromo-2-etilhexano, 0,80 g (5,80 mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e 40 mL de butanona. A solução foi refluxada por 24 horas e filtrada logo após ter sido resfriada a temperatura ambiente, sendo então o solvente evaporado a pressão reduzida. O produto foi isolado coluna cromatográfica usando sílica gel e uma solução de DCM e hexano 4:1 como eluente. O produto purificado rendeu 88%. **RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,81-1,03 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1,45 (m, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 3,95 (d,  $J = 5,7$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,46 (m,  $J = 7,2$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7,03 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, Ar-H), 7,97 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, Ar-H), 8,69 (d,  $J = 1,6$  Hz, 2H, Ar-H), 8,75 (t,  $J = 1,6$  Hz, 1H, Ar-H).

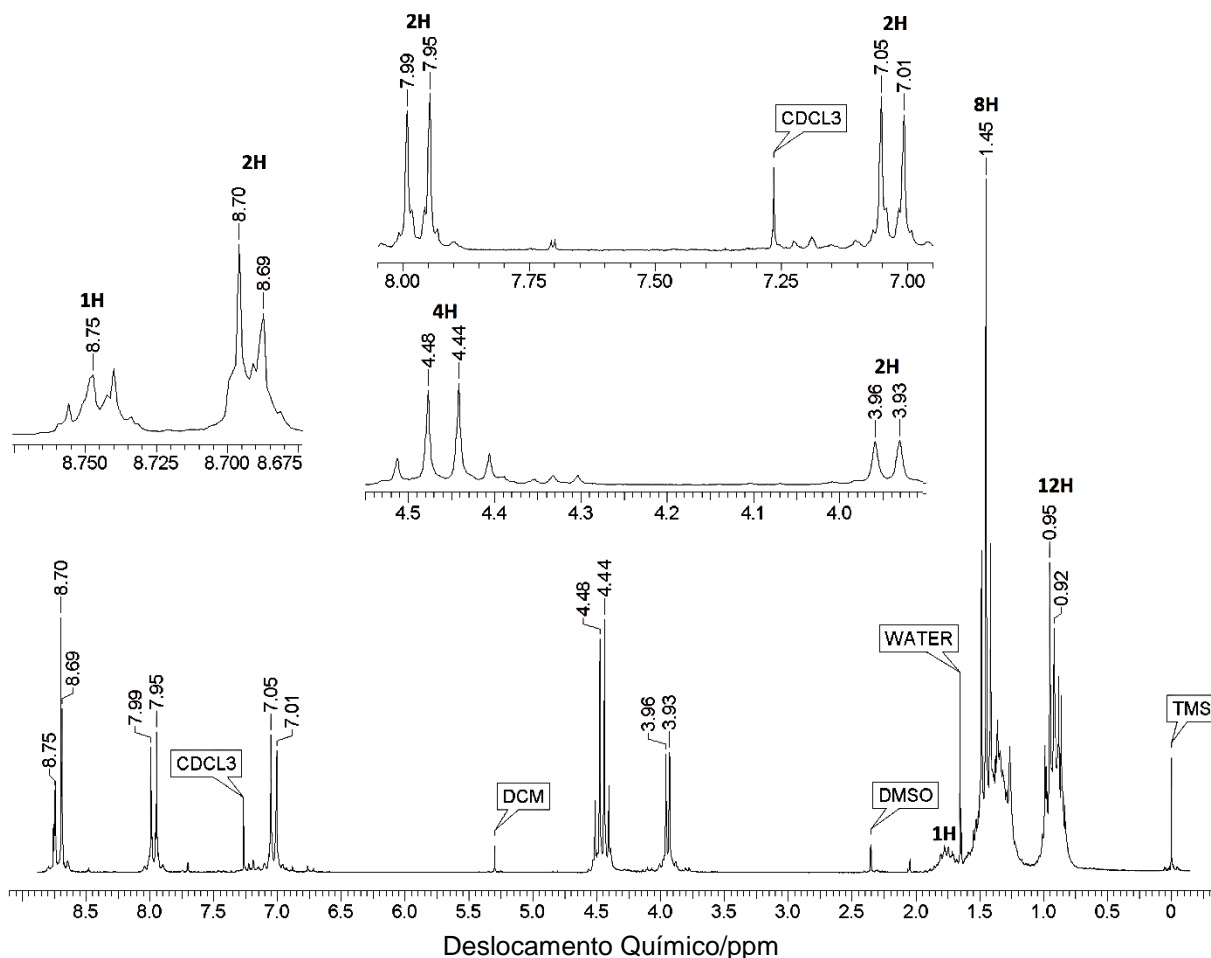
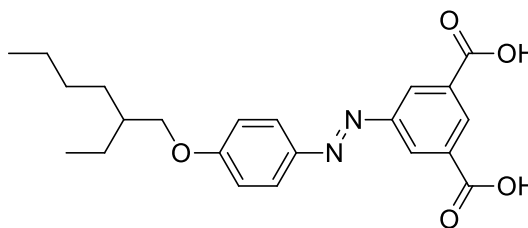


Figura 48. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do intermediário ramificado utilizando  $\text{CDCl}_3$ .

### ácido (*E*)-5-[4-(2-etil-hexiloxi)fenil]diazetil isoftálico



Foram adicionados em um balão de 100 mL, 1,68 (3,70 mmol) do (*E*)-5-[4-(2-etil-hexiloxi)fenil]diazetil isoftalato de dietila, 1,00 g (17,86 mmol) de KOH, 40 mL de THF e 20 mL de etanol. A solução foi mantida em refluxo por 24 horas e em seguida foi acidificada até pH próximo de 3 e então o produto foi filtrado. O produto foi recristalizado em acetonitrila rendendo 90% de um sólido alaranjado. **RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  ppm: 0,95 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,20-1,62 (largo, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,77 (m, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 3,94 (d,  $J = 5,7$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7,03 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, Ar-H), 7,94 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, Ar-H), 8,79 (d,  $J = 1,6$  Hz, 2H, Ar-H), 8,79 (t,  $J = 1,6$  Hz, 1H, Ar-H).

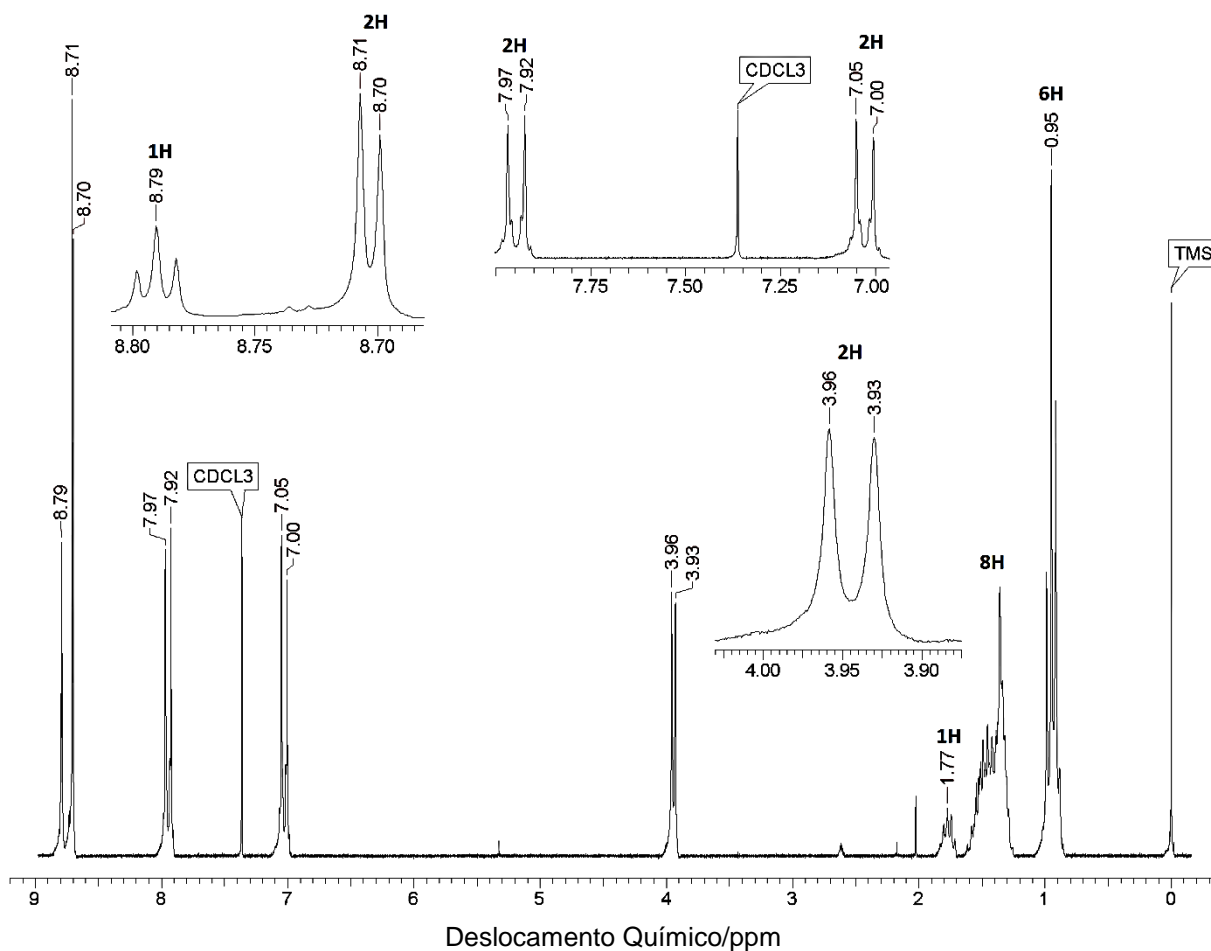
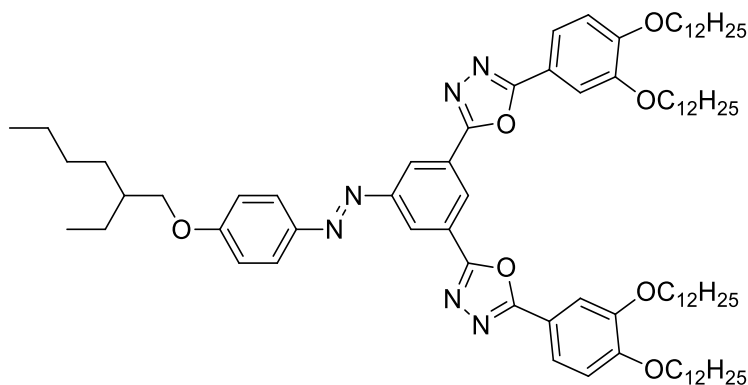


Figura 49. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do intermediário ácido ramificado.

## OXA-R



A um balão de 50 mL acoplado com condensador e tudo seco, foram adicionados 0,19 g (0,49 mmol) do ácido (*E*)-5-[4-(2-etil-hexiloxi)fenil]diazênil isoftálico, 0,50 mL (6,89 mmol) de  $\text{SOCl}_2$ , 15 mL de DCM anidro e duas gotas de DMF anidro. Manteve-se a solução sob refluxo por 4 horas, sendo posteriormente o solvente

evaporado com auxílio do rotaevaporador. Adicionou-se ao balão 0,67 g (1,30 mmol) do tetrazol **7** e 10 mL de piridina anidra. O sistema foi mantido sob refluxo por 24 horas. Em seguida, a solução foi vertida em água gelada e o precipitado formado separado por meio de filtração a vácuo. O produto foi isolado por coluna cromatográfica usando sílica gel como fase estacionária e como eluente mistura de DCM e acetato de etila aumentando gradativamente a proporção do último (100:0 – 95-5). Posteriormente recristalizado em etanol, rendendo 13% do produto puro. **p.f.:** 100 °C. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0,80-1,05 (m, 22H, CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-), 1,21-1,50 (largo, 78H, -CH<sub>2</sub>-), 1,89 (m, 7H, -CH-, -CH<sub>2</sub>-), 3,97 (d, *J* = 5,6 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,10 (t, *J* = 6,7 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,14 (t, *J* = 6,7 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>O-), 7,01 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,07 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 7,70 (d, *J* = 1,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,76 (dd, *J* = 1,8 e 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,03 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 8,77 (d, *J* = 1,6 Hz, 2H, Ar-H), 8,92 (t, *J* = 1,6 Hz, 1H, Ar-H). **HRMS/ APCI**, *m/z* (%): [M+H]<sup>+</sup> calculado: 1336,0035; Obtido: 1336,0105.

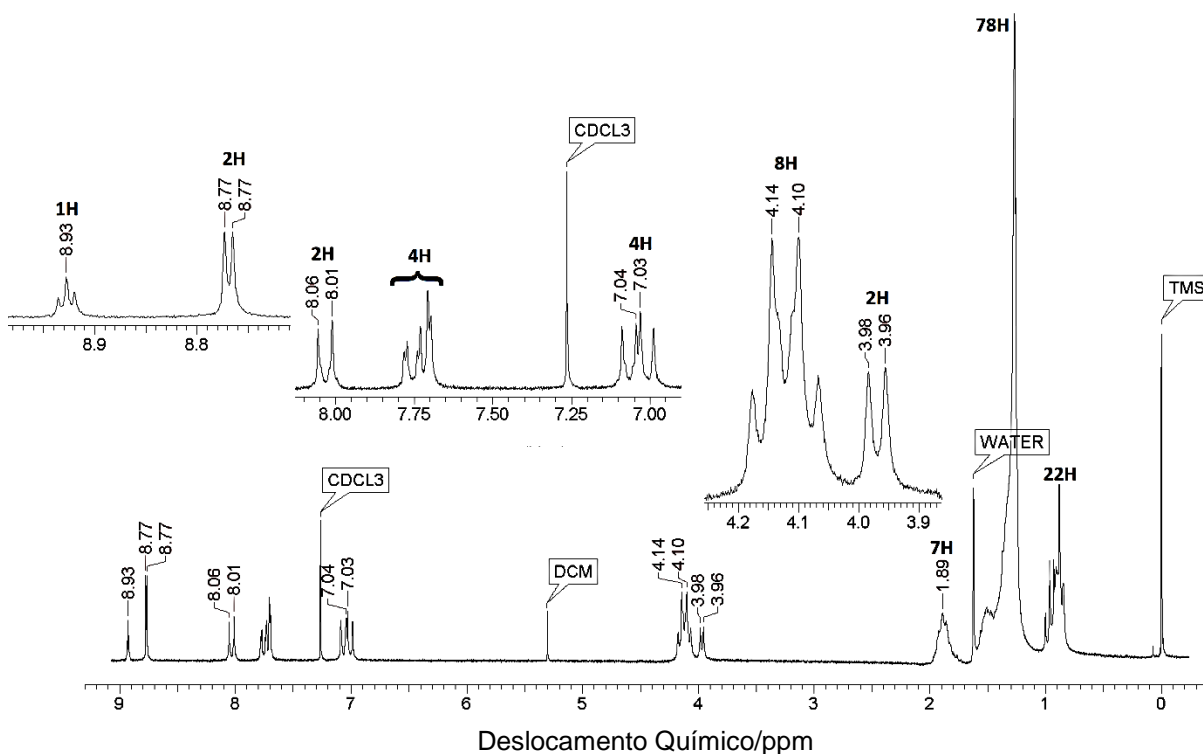
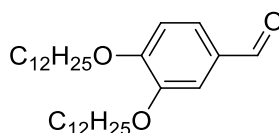
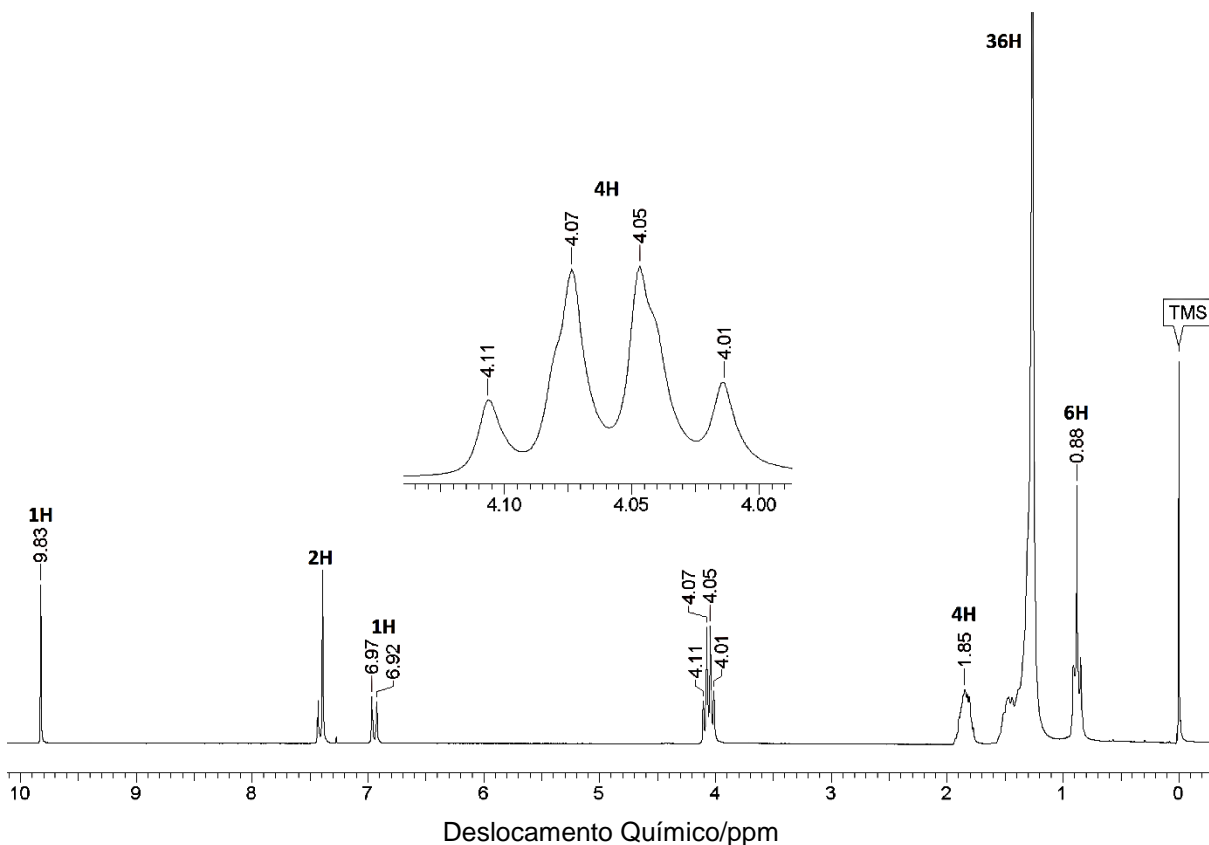


Figura 50. RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) do produto final **OXA-R** utilizando CDCl<sub>3</sub>.

### 3,4-didodeciloxibenzaldeído (**10**)

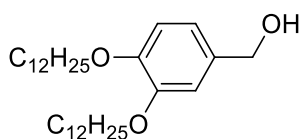


Ao balão de 100 mL equipado com condensador, foram adicionados 0,69 g (5,07 mmol) de 3,4-dihidroxibenzaldeído (**9**), 4,89 g (35,43 mmol) de  $K_2CO_3$ , 82,0 mg (5 mol%) de TBAB, 3,15 g (12,70 mmol) de brometo de *n*-dodecila e 50 mL de butanona. A solução foi refluxada por 24 horas e então submetida a filtração. O solvente foi evaporado com auxílio do rotaevaporador e a recristalização feita em etanol, rendendo 98%. **p.f.**: 68°C (ref. 62-65 °C)<sup>52</sup>. **RMN-<sup>1</sup>H** ( $CDCl_3$ ) $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J = 6,7$  Hz, 6H,  $CH_3$ ), 1,20-1,55 (largo, 36H,  $-CH_2-$ ), 1,85 (m, 4H,  $-CH_2-$ ), 4,05 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H,  $-CH_2O-$ ), 4,07 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H,  $-CH_2O-$ ), 6,95 (d,  $J = 8,6$  Hz, 1H, Ar-H), 7,38-7,44 (m, 2H, Ar-H), 9,83 (s, 1H,  $-COH$ ).



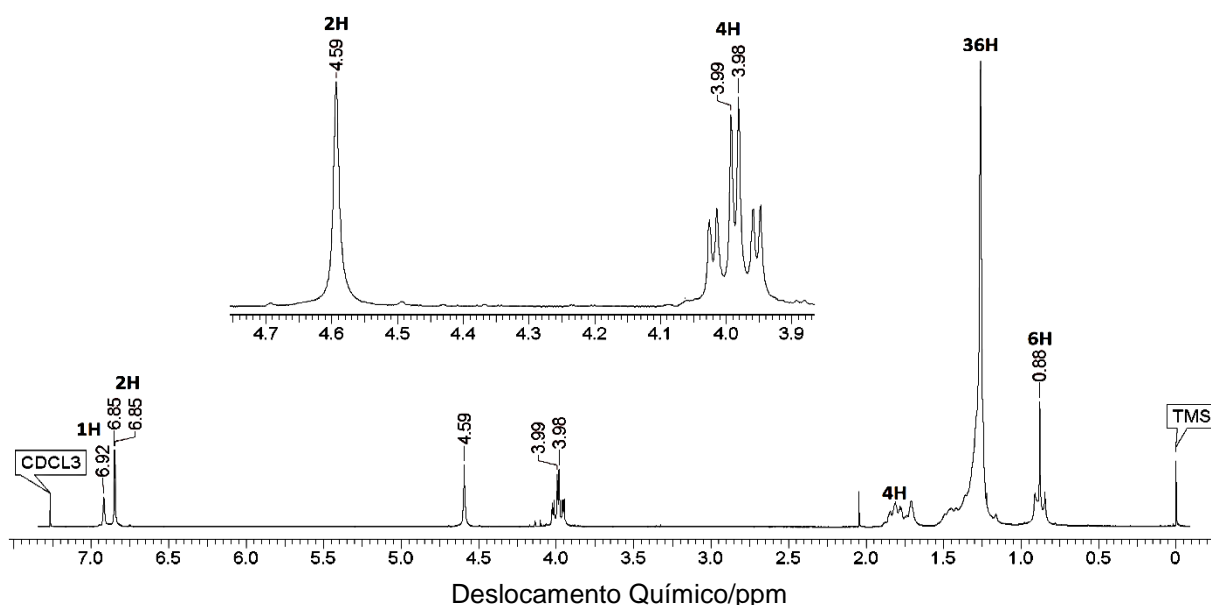
**Figura 51.** RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) do intermediário **10**. Utilizando  $CDCl_3$  como solvente.

### 3,4-didociloxifenilmetanol (**11**)



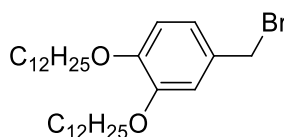
Foram adicionados a um balão de 150 mL, 1,0 g (2,1 mmol) de 3,4-

didodeciloalbéido (**10**), 0,20 g (5,26 mmol) de borohidreto de sódio e 20 mL de metanol. O balão foi submetido a aquecimento e agitação magnética e o sistema foi mantido sob refluxo durante a noite. Após esse período, a solução foi acidificada, resfriada e filtrada. O sólido foi recristalizado em metanol, rendendo 69%. **p.f.**: 44,1°C. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> com gotas de DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$  ppm: 0,88 (t, *J* = 6,7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,20-1,55 (largo, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 1,68-1,89 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 3,98 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 3,99 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,59 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,83-6,95 (m, 3H, Ar-H).

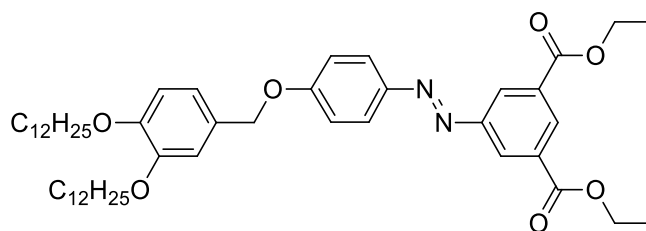


**Figura 52.** RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) do intermediário **11**, utilizando CDCl<sub>3</sub> e gotas de DMSO-*d*<sub>6</sub>.

#### 4-bromometil-1,2-didodeciloifenil metanol (**12**)

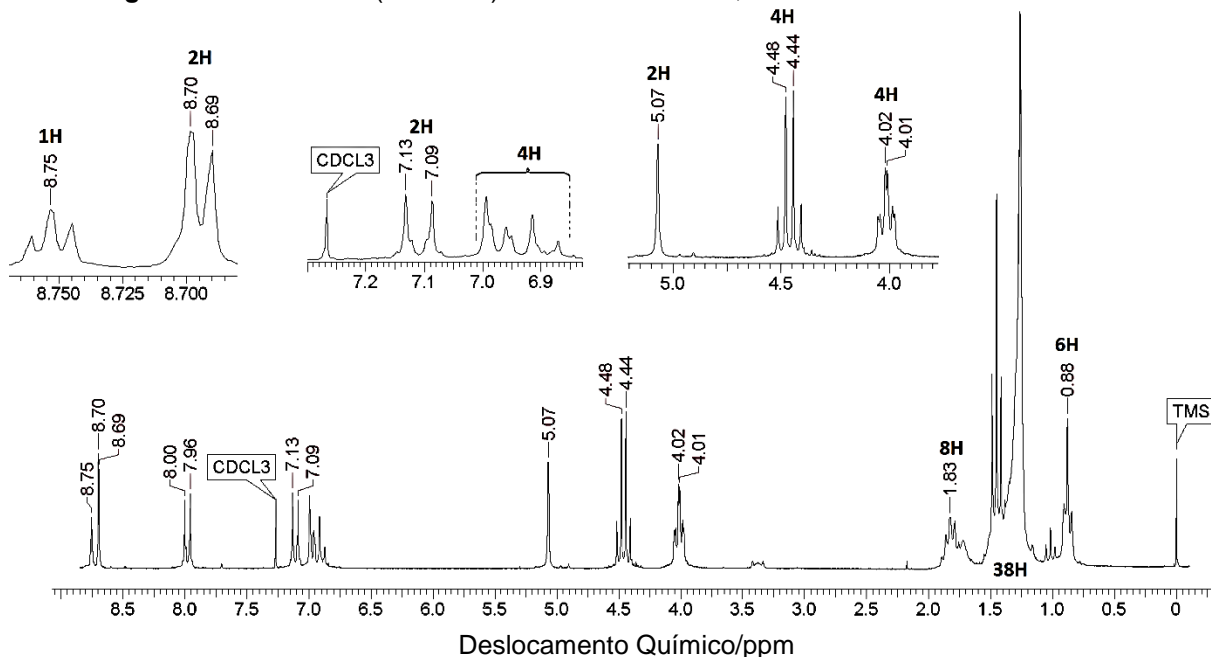


Em um balão de 125 mL foram dissolvidos 0,48 g (1,01 mmol) de 3,4-didodeciloifenil metanol (**11**) em 60 mL de DCM anidro. O balão foi submetido a banho de gelo e foram adicionados lentamente 3,30 mL (3,30 mmol) de PBr<sub>3</sub> a 1,0molL<sup>-1</sup>. A reação se procedeu por um hora em banho de gelo e em seguida o banho foi retirado onde o sistema então atingiu a temperatura ambiente. Após 3 horas de reação, a solução foi vertida em 100 mL de água/gelo sob agitação e então o produto foi extraído com DCM. O produto foi empregado diretamente na próxima, sem purificações e sem caracterizações por RMN de <sup>1</sup>H.

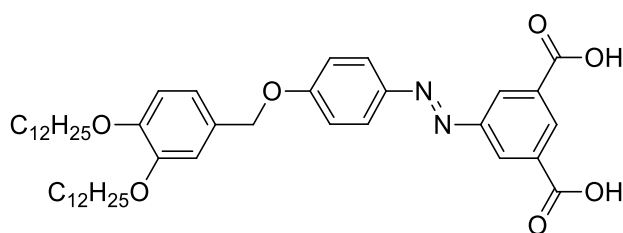
**(E)-5-{4-[(3,4-didodeciloxi)benziloxi]fenil}diazenil isoftalato de dietila (13)**

Em um balão de 125 mL contendo 1,00 mmol do brometo de benzila **12** foram acrescentados 0,36 g (1,05 mmol) da unidacecentral**3**, 0,36 g (2,63 mmol) de  $K_2CO_3$  e 40 mL de butanona. A solução foi refluxada por 24 horas e logo após vertida em 70 mL de água/gelo. O produto foi extraído com acetato de etila e recristalizado em etanol/água, produzindo o produto com 100% de rendimento. **RMN- $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J = 6,7$  Hz, 6H,  $CH_3$ ), 1,21-1,51 (largo, 38H,  $-CH_2-$ ), 1,83 (m, 8H,  $-CH_2-$ ), 4,01 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H,  $-CH_2O-$ ), 4,02 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H,  $-CH_2O-$ ), 4,44 (t,  $J = 7,1$  Hz, 2H,  $-CH_2O-$ ), 4,48 (t,  $J = 7,1$  Hz, 2H,  $-CH_2O-$ ), 5,07 (s, 2H,  $-CH_2O-$ ), 6,89 (dd,  $J = 1,8$  e 8,9 Hz, 1H, Ar-H), 6,93 (d,  $J = 8,9$  Hz, 1H, Ar-H), 6,99 (d,  $J = 1,8$  Hz, 1H, Ar-H), 7,11 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,98 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 8,70 (d,  $J = 1,6$  Hz, 2H, Ar-H), 8,75 (t,  $J = 1,6$  Hz, 2H, Ar-H).

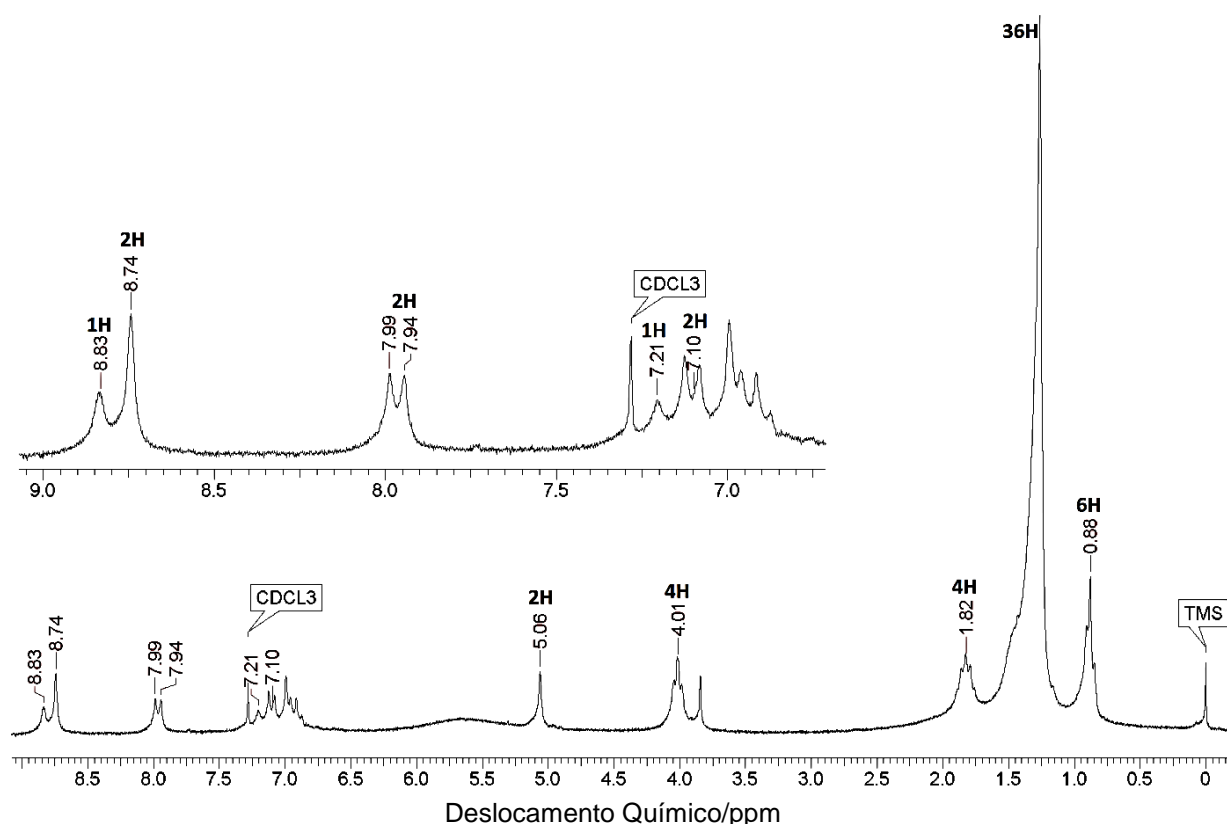
**Figura 53.** RMN de  $^1H$  (200 MHz) do intermediário **13**, utilizando  $CDCl_3$  como solvente.



**Ácido (*E*)-4-[(3,4-didodeciloxi)benziloxi]fenil}diazenil isoftálico (**14**)**



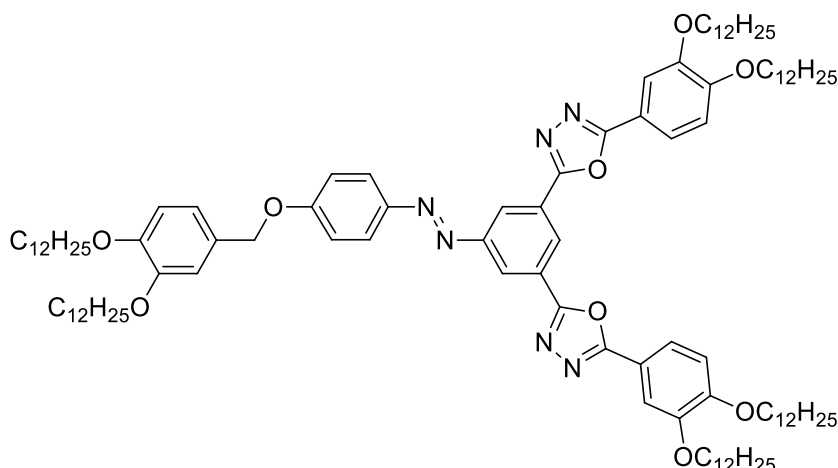
Um balão de 150 mL foram adicionados 0,70 g (0,93 mmol) do intermediário **13**, 40 mL de THF e 20 mL de etanol. Em seguida foi acrescentado lentamente 0,21 g (3,75 mmol) de KOH dissolvidos em 5 mL de água. Após três horas de refluxo o THF foi evaporado a pressão reduzida e a solução restante foi vertida em 50 mL de água. Sucedeu-se uma extração do produto usando acetato de etila (3x30 mL). Por fim o solvente foi evaporado com auxílio de um rotaevaporador e o produto foi recristalizado em 2:1 etanol:água, rendendo 86% de um sólido alaranjado. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> com gotas de DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm: 0,88 (t, *J* = 6,7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,16-1,61 (largo, 36H, -CH<sub>2</sub>-), 1,83 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 4,01 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>O-), 5,06 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,86-7,01 (m, 2H, Ar-H), 7,10 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,21 (s, 1H, Ar-H), 7,97 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,74 (s, 2H, Ar-H), 8,83 (s, 1H, Ar-H).



**Figura 54.** RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) do intermediário ácido carboxílico **14**, utilizando CDCl<sub>3</sub> e DMSO-*d*<sub>6</sub>.



## OXA-Bn



A um balão de 50 mL e equipado com condensador foram adicionados, 0,15 g (0,09 mmol) de ácido (*E*)-{4-[3,4-didodeciloxi]benziloxi]fenil}diazenil isoftálico (**14**), 0,13 g (0,26 mmol) de 3,4-didodeciloxtetrazol (**8**), 2,6 mg (0,02 mmol) de DMAP, 15 mL de DCE anidro e 1,5 mL de DMF anidro, sendo a mistura aquecida a 40 °C. Após a completa solubilização, juntou-se 0,06 g (0,3 mmol) de DCC e a temperatura foi aumentada até 98 °C. A solução foi mantida a tal temperatura por 24 horas e o solvente retirado com auxílio de um rotaevaporador. O sólido obtido foi dissolvido em 15 mL de etanol (98%) a quente e vertido em 20 mL de água/gelo forçando a precipitação de um material sólido insolúvel no sistema. Fez-se uma filtração a vácuo e o produto final foi separado por coluna cromatográfica utilizando sílica gel e uma mistura de DCM e acetato de etila (5%) como eluente. Por fim, o produto foi recristalizado em etanol/água, rendendo 18% de um composto sólido alaranjado. **p.f.:** ver tabela 2. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0,88 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1,15-1,55 (largo, 108H, -CH<sub>2</sub>-), 1,87 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 4,02 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,03 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,10 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,14 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 5,09 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,91 (d, *J* = 9,2 Hz, 1H, Ar-H), 6,98 (dd, *J* = 1,6 e 9,2 Hz, 1H, Ar-H), 7,00 (d, *J* = 1,6 Hz, 1H, Ar-H), 7,02 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,15 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,70 (d, *J* = 2,1 Hz, 2H, Ar-H), 7,75 (dd, *J* = 2,1 e 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 8,05 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar-H), 8,78 (d, *J* = 1,7 Hz, 2H, Ar-H), 8,93 (t, *J* = 1,7 Hz, 1H, Ar-H). **HRMS/ APCI**, *m/z* (%): [M+H]<sup>+</sup> calculado: 1682,2906; Obtido: 1682,2930.

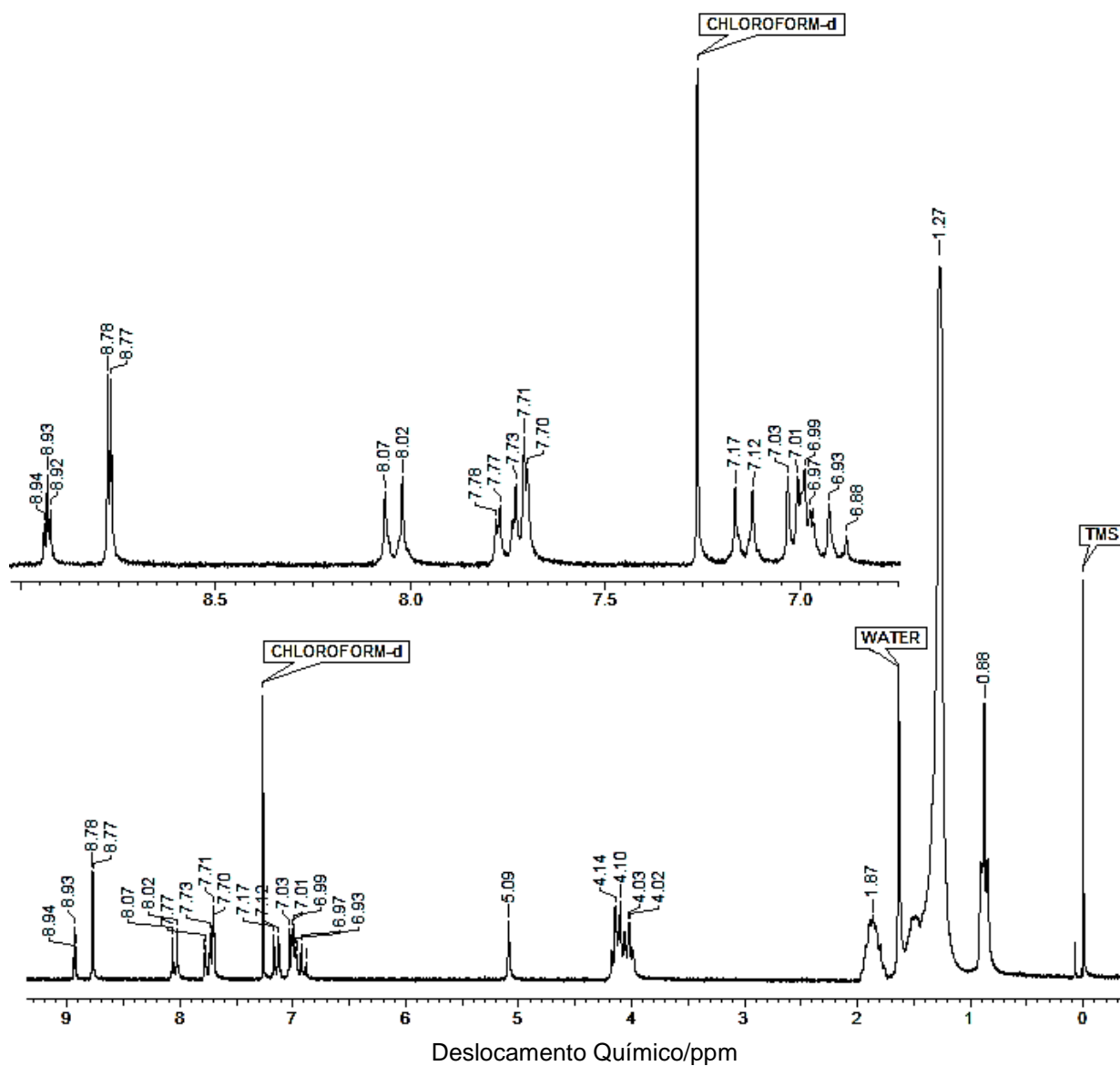
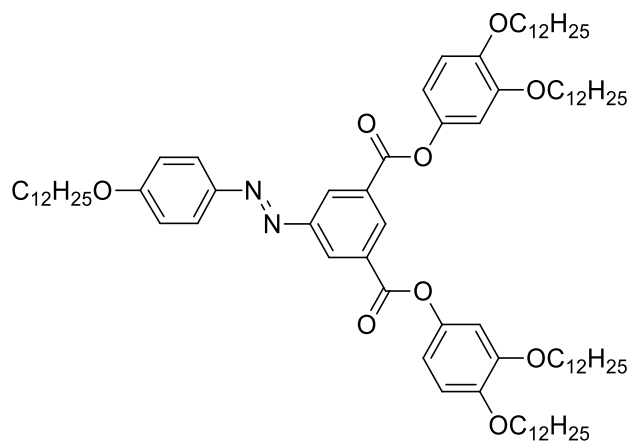
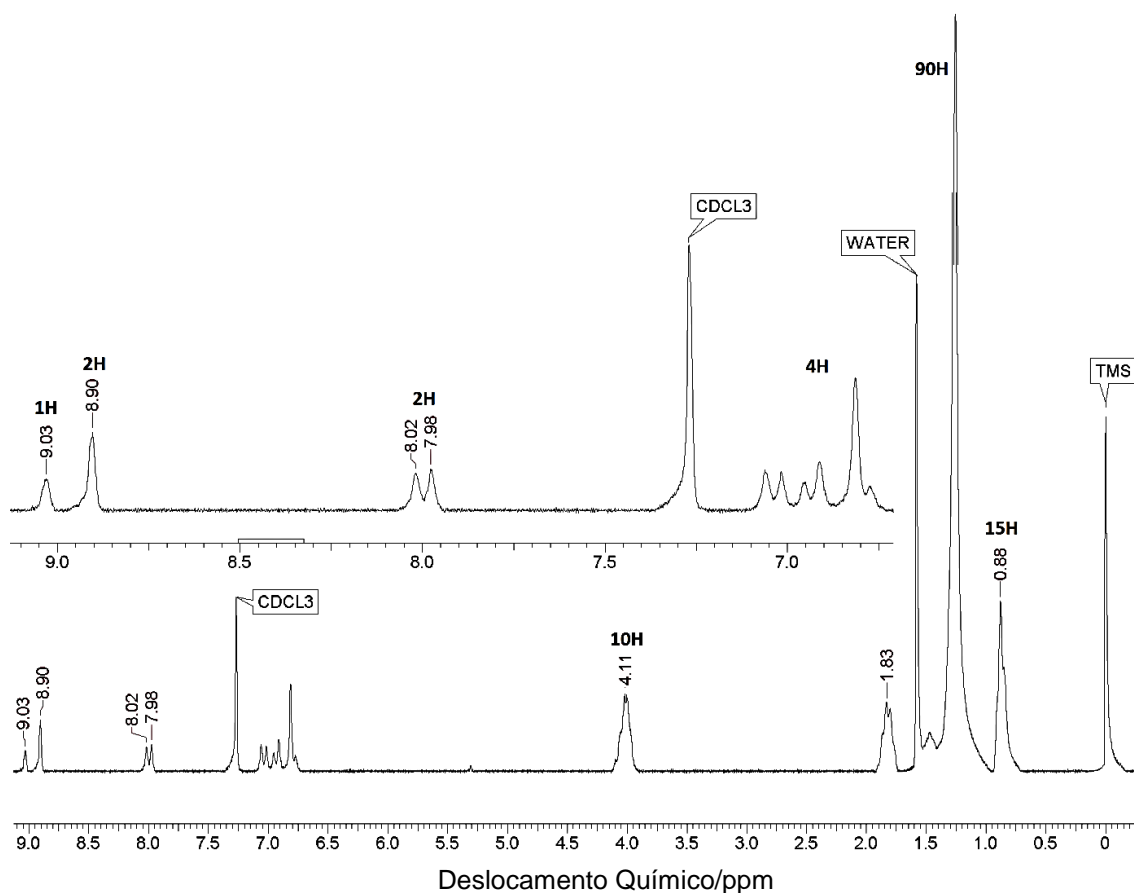


Figura 55. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do produto OXA-Bn em  $\text{CDCl}_3$ .

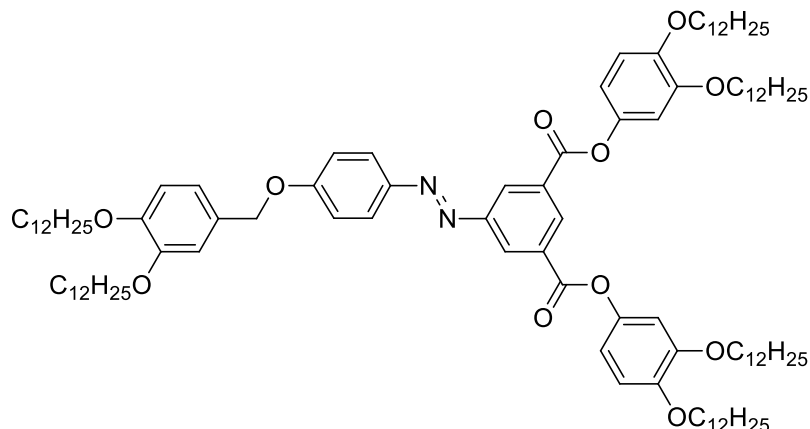
### EST-L



Em um balão de 125 mL equipado com condensador foram adicionados 0,10 g (0,22 mmol) do centro azo**5**, 0,24 g (0,52 mmol) de 3,4-didodeciloifenol, 2,6 mg (0,02 mmol) de DMAP, 40 mL de DCM anidro e 0,5 mL de DMF anidro. O sistema foi mantido sob agitação a temperatura ambiente e então 0,11 g (0,55 mmol) de DCC foi adicionado. Com condensador e tubo secando acoplados a reação foi mantida por 48 horas. O solvente foi evaporado com auxílio do rotaevaporador e o produto foi isolado por coluna cromatográfica usando sílica gel como fase estacionária e uma mistura 1:1 de DCM com hexano como eluente. Obteve-se 52% de rendimento de um sólido alaranjado após recristalização em etanol. **p.f.:** 55 °C. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  ppm: 0,88 (m, 15H, -CH<sub>3</sub>), 1,21-1,57 (largo, 90H, -CH<sub>2</sub>-), 1,83 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 4,01 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,79 (dd, *J* = 2,5 e 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 6,81 (dd, *J* = 2,5 Hz, 2H, Ar-H), 6,92 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,03 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,00 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,90 (s, 2H, Ar-H), 9,03 (s, 1H, Ar-H). **HRMS/ APCI**, *m/z* (%): [M+H]<sup>+</sup> calculado: 1344,0436; Obtido: 1344,0478.



**Figura 56.** RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) do produto **EST-L** em CDCl<sub>3</sub>.

**EST-Bn**

Em um balão de 125 mL equipado com condensador, foram adicionados 0,30 g (0,40mmol) da unidade central expandida **13**, 4mg (10mol%) de DMAP e 40 mL de DCM anidro. O solução foi submetida a agitação magnética e adicionado lentamente 0,45 g (0,97 mmol) de 3,4-didodeciloifenol previamente dissolvido em 10 mL de DCM anidro. Em seguida fez-se a adição de 0,21 g (1,01 mmol) de DCC dissolvido em 10 mL de DCM anidro. A solução foi então refluxada por 24 horas. O solvente foi removido a pressão reduzida e o produto final purificado por meio de coluna cromatográfica empregando sílica gel como fase estacionária e DCM como eluente. A posterior recristalização do produto final em etanol gerou um rendimento de 50%. **p.f.:** ver tabela 2. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  ppm: 0,88 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1,15-1,55 (largo, 108H, -CH<sub>2</sub>-), 1,87 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 4,02 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,03 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,10 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,14 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 5,09 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,88 (dd, 1H, Ar-H) 6,90 (d, 1H, Ar-H), 6,97 (d,  $J =$  Hz, 2H, Ar-H) 7,12 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, Ar-H ) 8,00 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, Ar-H), 8,90 (d,  $J = 1,7$  Hz, 2H, Ar-H), 9,03 (t,  $J = 1,7$  Hz, 1H, Ar-H). **HRMS/ APCI**, m/z (%): [M+H]<sup>+</sup> calculado: 1634,2682; Obtido: 1634,2723.

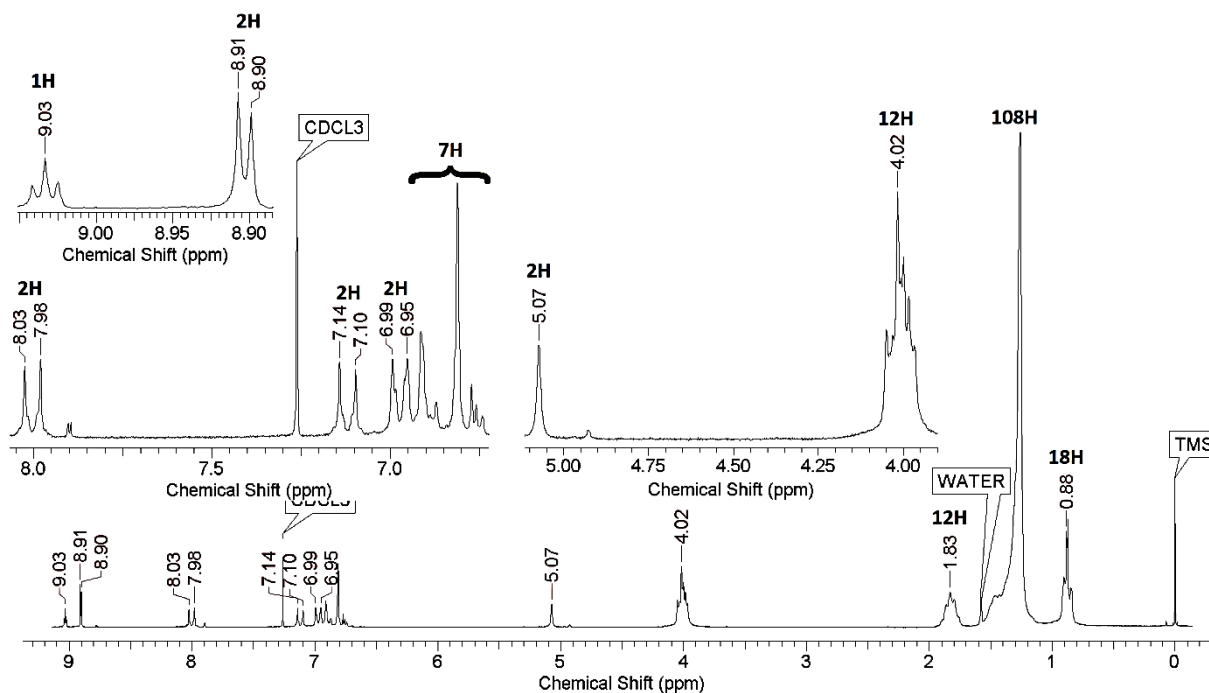
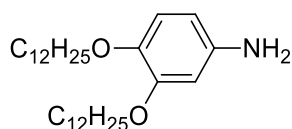


Figura 57. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) de **EST-Bn** utilizando  $\text{CDCl}_3$ .

### 3,4-dihidroxianilina (16)



Em um frasco acoplável a um sistema de injeção de gás  $\text{H}_2$  foram adicionados 1,23 g (2,51 mmol) de 3,4-didodecilo-xinitrobenzeno (**15**), 50 mL de THF e 0,24 g de Pd/C (5 %). O sistema foi posto sob agitação aplicando pressão utilizando um cilindro de gás hidrogênio por 3 horas. Após esse período a solução foi filtrada em celite para que se pudesse retirar o catalizador de paládio-carbono e o produto foi obtido com 100 % de rendimento. **RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,20-1,55 (largo, 36H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,79 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 3,89 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 3,93 (t,  $J = 6,6$ , 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 6,20 (dd,  $J = 1,9$  e 8,4 Hz, 1H, Ar-H), 6,30 (d,  $J = 1,9$  Hz, 1H, Ar-H), 6,73 (d,  $J$

=8,4 Hz, 1H, Ar-H).

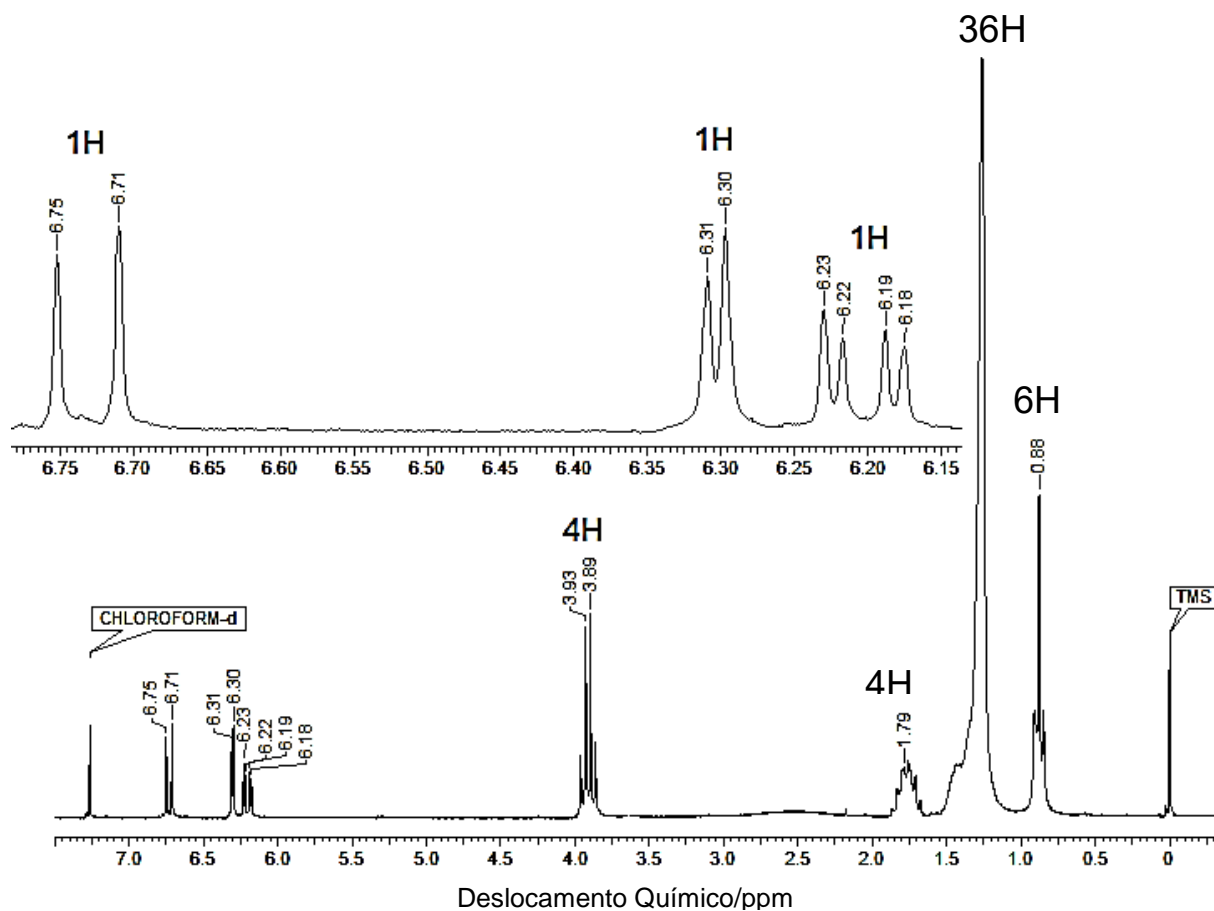
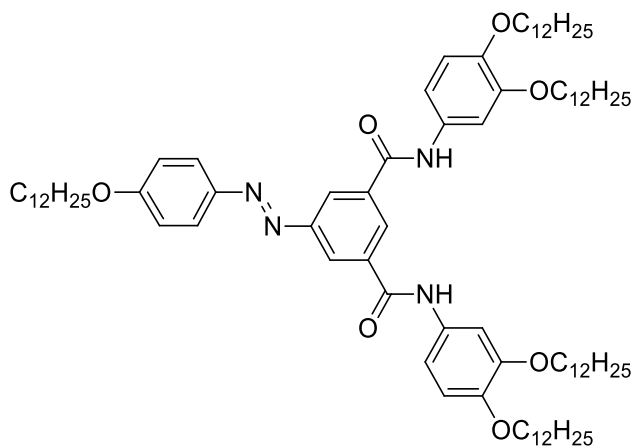


Figura 58. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) da anilina **16** em  $\text{CDCl}_3$ .

## AMD-L



Foi adicionado a um balão de 50 mL, 0,30 g (6,79 mmol) da unidade central **5**, 0,69 g (1,50 mmol) da anilina **16**, 16,0 mg (0,13 mmol) de DMAP, 25 mL de 1,2-

dicloroetano anidro e 3 mL de DMF anidro. Após a completa solubilização dos componentes, adicionou-se 0,35 g (1,70 mmol) de DCC e a solução foi posta sob agitação constante em refluxo de um dia para o outro. Posteriormente o solvente foi evaporado a pressão reduzida e um sólido alaranjado foi purificado por coluna cromatográfica usando sílica gel e DCM como eluente. Por fim, o produto foi recristalizado em metil-isobutilcetona e isopropanol, gerando 7% de rendimento do produto puro. **p.f.:** 102 °C. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0,88 (m, 15H, -CH<sub>3</sub>), 1,21-1,57 (largo, 90H, -CH<sub>2</sub>-), 1,83 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 4,01 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,86 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,00 (d, *J* = 9,0 Hz, Ar-H), 7,09 (dd, *J* = 2,1 e 9,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,42 (d, *J* = 2,1 Hz, 2H, Ar-H), 7,91 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 8,25 (s, 2H, Ar-H), 8,37 (s, 1H, Ar-H), 8,43 (s, 2H, -CONH-). **RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 14,12; 22,70; 26,06; 29,37; 29,64; 31,93; 69,36; 69,87; 107,61; 112,91; 113,64; 113,79; 114,24; 115,28; 120,55; 125,38; 128,63; 131,47; 144,45; 147,17; 149,88; 153,15; 162,21; 164,23. **HRMS/ APCI**, m/z (%): [M+H]<sup>+</sup> calculado: 1342,0756; Obtido: 1342,0790.

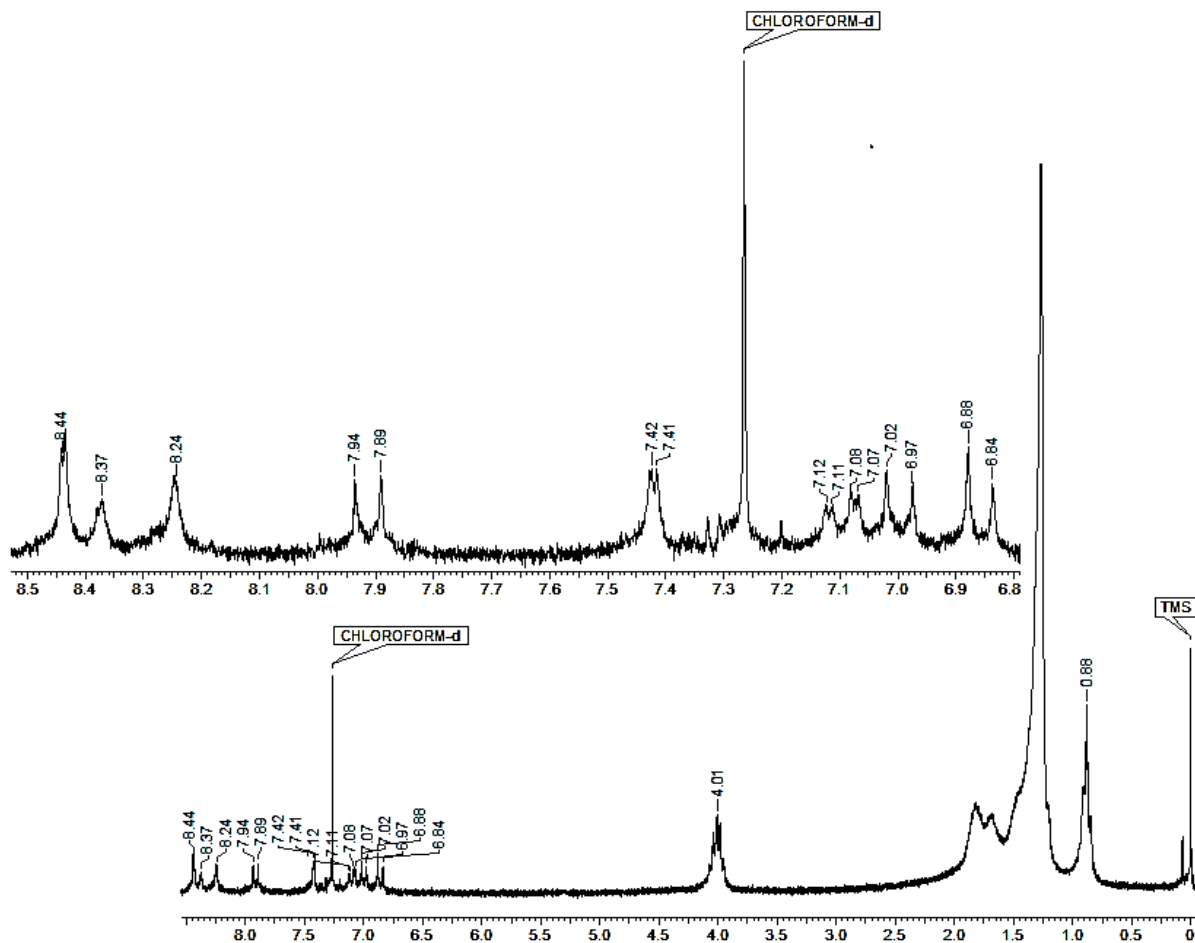


Figura 59. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) de AMD-L utilizando  $\text{CDCl}_3$ .

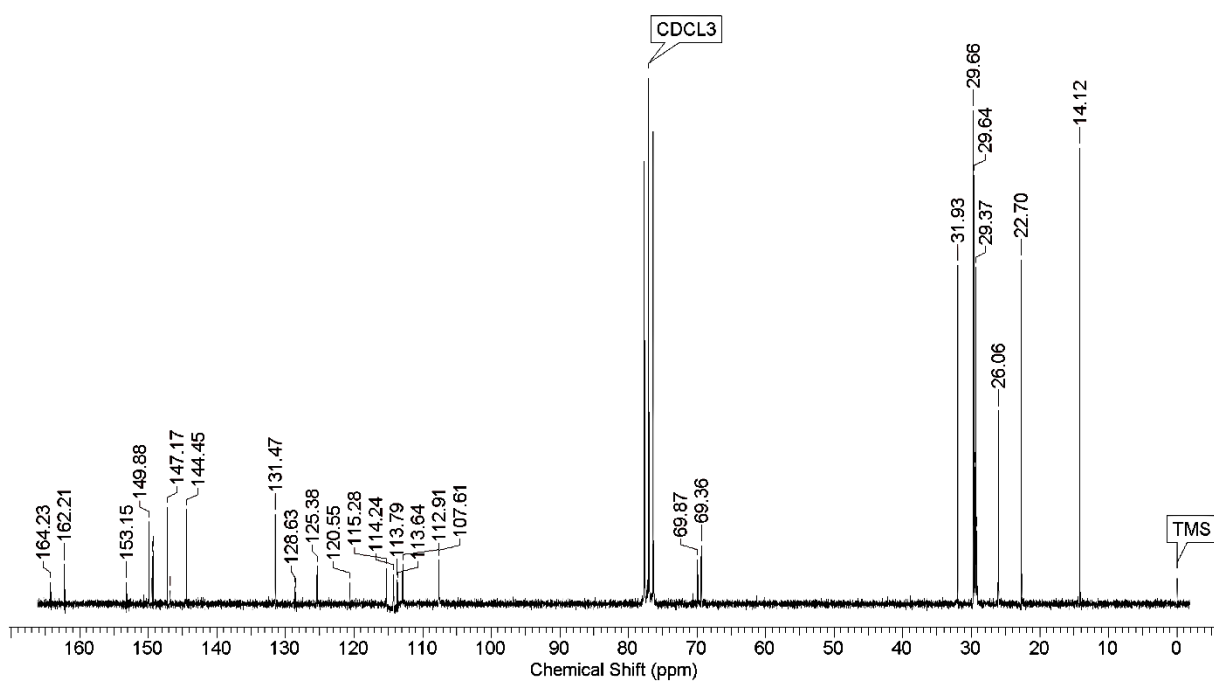
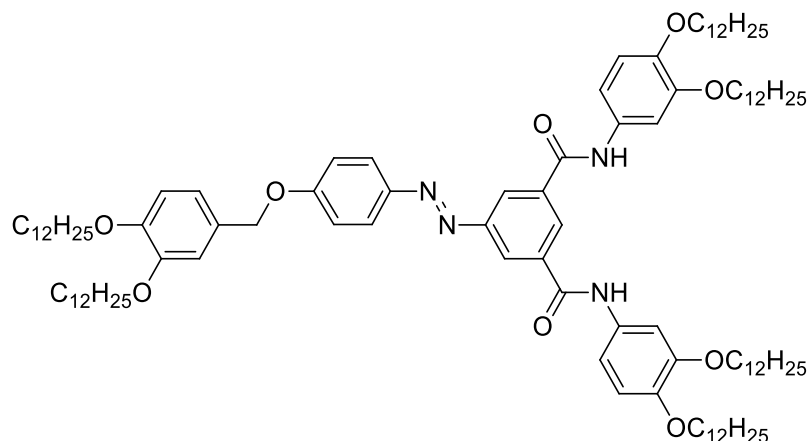


Figura 60. RMN de  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) do composto AMD-L.



**AMD-Bn**

Em um balão de 50 mL equipado com condensador, foram adicionados 0,16 g (0,20 mmol) da unidade central expandida **13**, 4 mg (0,03 mmol) de DMAP, 0,23 g (0,52 mmol) de 3,4-didodeciloxianilina (**16**), 15 mL de DCM anidro e 2 mL de DMF anidro. Após toda a solubilização em temperatura ambiente, fez-se a adição de 0,12 g (0,50 mmol) de DCC. O sistema continuou sob agitação constante a temperatura ambiente por 24 horas e posteriormente efetuou-se a evaporação do solvente a pressão reduzida. O sólido conseguido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando sílica gel e DCM como eluente. Por fim, o produto foi dissolvido em DCM e vertido em etanol para forçar sua precipitação, rendendo 28% após filtração do sólido.%. **p.f.:** ver tabela 2. **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> com gotas de DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 0,88 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1,15-1,58 (largo, 108H, -CH<sub>2</sub>-), 1,83 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 4,01 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>O-), 5,08 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,73-6,93 (largo, 7H, Ar-H), 6,96 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 6,88 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H, Ar-H), 6,90 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H, Ar-H), 6,99 (dd, *J* = 1,8 e 6,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,12 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,27 (dd, *J* = 2,2 e 8,6 Hz, 2H, Ar-H) 7,58 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,97 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar-H), 8,63 (s, 2H, Ar-H), 8,68 (s, 1H, Ar-H), 9,90 (s, 2H, -CONH-). **HRMS/ APCI**, *m/z* (%): [M+H]<sup>+</sup> calculado: 1632,3001; Obtido: 1634,2723.

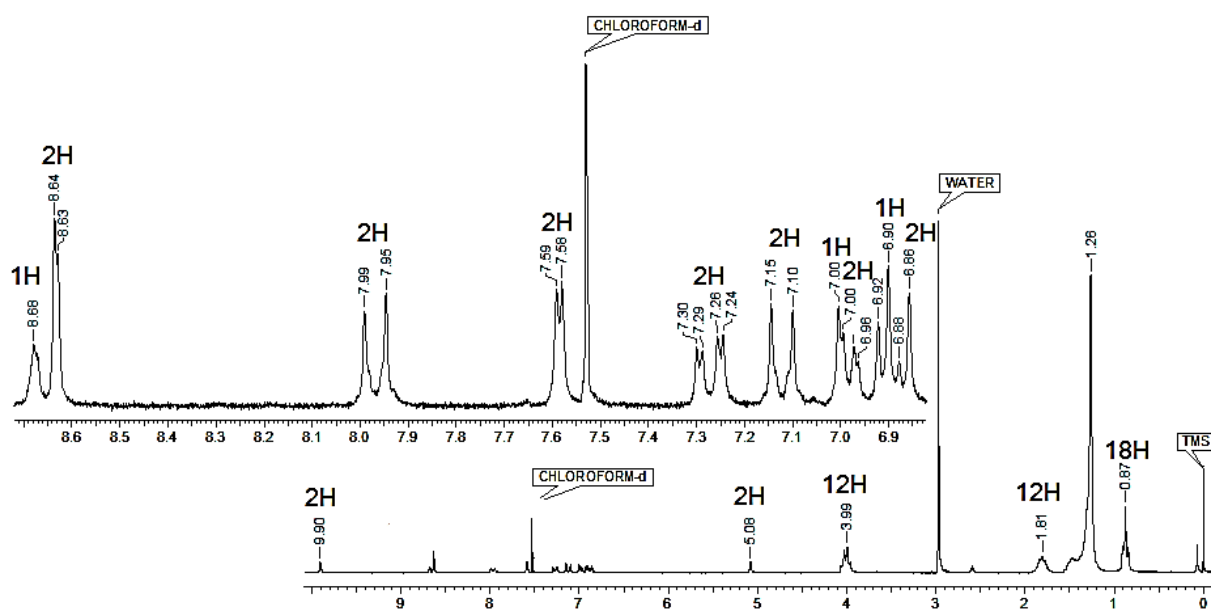


Figura 61. RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) do produto final **AMD-Bn** em CDCl<sub>3</sub> e DMSO-d<sub>6</sub>.

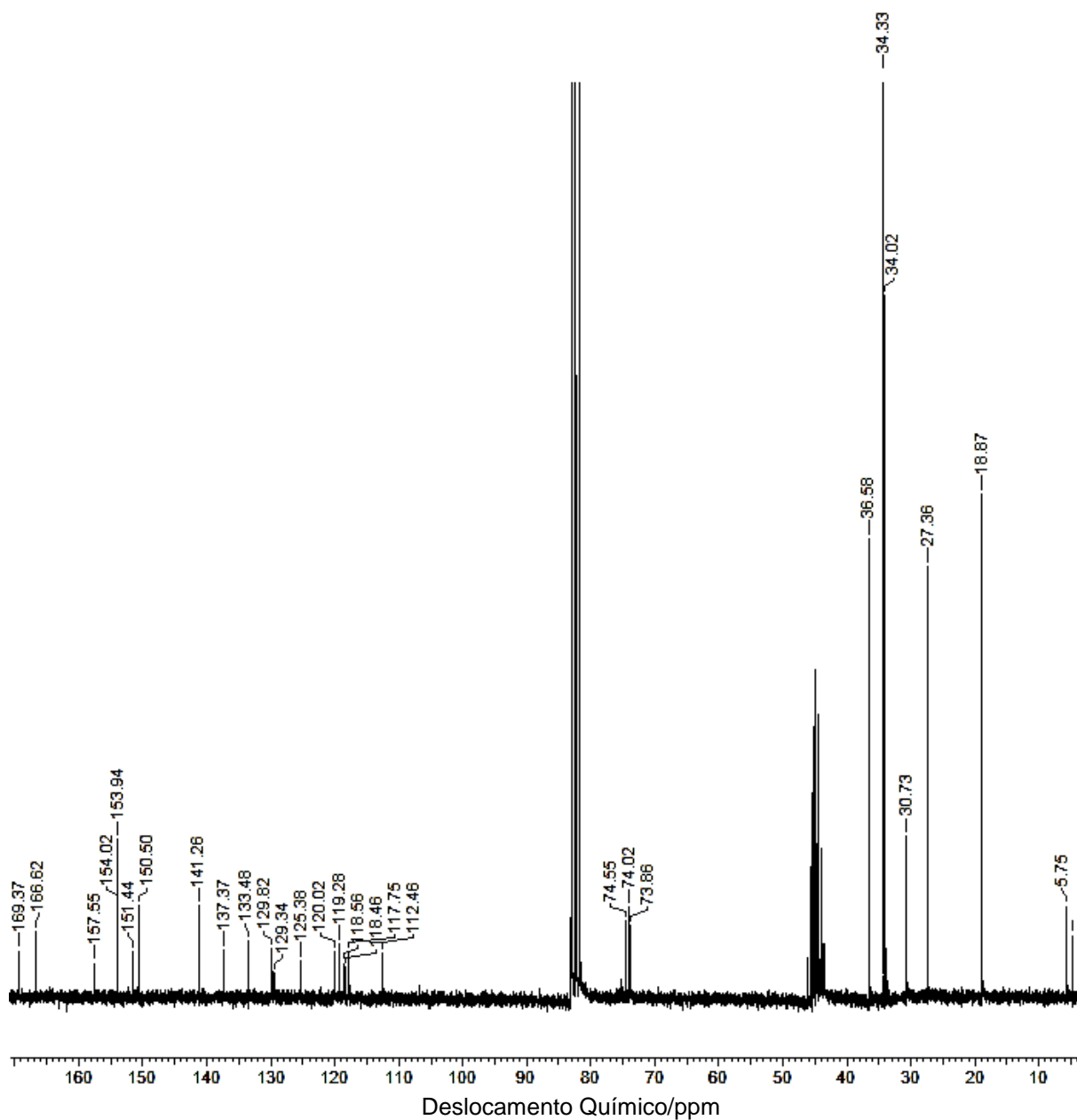


Figura 62. RMN de  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) do produto final AMD-Bnem em  $\text{CDCl}_3$  e  $\text{DMSO-d}_6$ .

## 6. REFERÊNCIAS

- 1 RUIZ, C.; GARCIA-FRUTOS, E. M.; HENNRICH, G.; GOMEZ-LOR, B. "Organic Semiconductors toward Electronic Devices: High Mobility and Easy Processability". **J Phys Chem Lett**, 3(11), 1428-1436, 2012.
- 2 SERGEYEV, S.; PISULA, W.; GEERTS, Y. H. "Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors". **Chem Soc Rev**, 36(12), 1902-1929, 2007.
- 3 SCHADT, M. "Milestone in the History of Field-Effect Liquid Crystal Displays and Materials". **Japanese Journal of Applied Physics**, 48(3), 2009.
- 4 MUNIR, S.; PARK, S.-Y. "Liquid-crystal droplets functionalized with a non-enzymatic moiety for glucose sensing". **Sensors and Actuators B: Chemical**, 257, 579-585, 2018.
- 5 KONSHINA, E. A.; SHCHERBININ, D. P. "Study of dynamic light scattering in nematic liquid crystal and its optical, electrical and switching characteristics". **Liquid Crystals**, 45(2), 292-302, 2018.
- 6 SHADT, M. "Milestone in the History of Field-Effect Liquid Crystal Displays and Materials". **Japanese Journal of Applied Physics**, 48, 2009.
- 7 SINGHVI, G.; BANERJEE, S.; KHOSA, A., *Chapter 11 - Lyotropic liquid crystal nanoparticles: A novel improved lipidic drug delivery system*, in **Organic Materials as Smart Nanocarriers for Drug Delivery**, GRUMEZESCU, A. M., Editor. William Andrew Publishing. 2018, 471-517.
- 8 DROLET, J.-J. P.; CHUANG, E.; BARBASTATHIS, G.; PSALTIS, D. "Compact, integrated dynamic holographic memory with refreshed holograms". **Optics Letters**, 22(8), 552-554, 1997.
- 9 LEE, C.-R.; LIN, S.-H.; WANG, S.-M.; LIN, J.-D.; CHEN, Y.-S.; HSU, M.-C.; LIU, J.-K.; MO, T.-S.; HUANG, C.-Y. "Optically controllable photonic crystals and passively tunable terahertz metamaterials using dye-doped liquid crystal cells". **Journal of Materials Chemistry C**, 6(18), 4959-4966, 2018.
- 10 GOODBY, J. W.; BRUCE, D. W.; HIRD, M.; IMRIE, C.; NEAL, M. "An introduction to materials science no. 4: molecular topology in liquid crystals". **Journal of Materials Chemistry**, 11, 2631-2636, 2001.
- 11 CARDINAELS, T.; RAMAEKERS, J.; NOCKEMANN, P.; DRIESEN, K.; VAN

- HECKE, K.; VAN MEERVELT, L.; WANG, G.; DE FEYTER, S.; IGLESIAS, E. F.; GUILLON, D.; DONNIO, B.; BINNEMANS, K.; BRUCE, D. W. "Rigid tetracatenar liquid crystals derived from 1,10-phenanthroline". **Soft Matter**, 4(11), 2008.
- 12 GUO, L.-X.; XING, Y.-B.; WANG, M.; SUN, Y.; ZHANG, X.-Q.; LIN, B.-P.; YANG, H. "Luminescent liquid crystals bearing an aggregation-induced emission active tetraphenylthiophene fluorophore". **Journal of Materials Chemistry C**, 7(16), 4828-4837, 2019.
- 13 GIROTTO, E.; ECCHER, J.; VIEIRA, A. A.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. "Luminescent columnar liquid crystals based on 1,3,4-oxadiazole". **Tetrahedron**, 70(20), 3355-3360, 2014.
- 14 MONICA ILIȘ, M. M., VIOREL CÎRCU "Luminescent palladium(II) metallomesogens based on cyclometalated Schiff bases and N-benzoyl thiourea derivatives as co-ligands". **Journal of Organometallic Chemistry**, 81-89, 2017.
- 15 BINNEMANS, K. "Ionic Liquid Crystals". **Chemical Reviews**, 105(11), 4148-4204, 2005.
- 16 WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. "Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals". **Macromolecules**, 43(3), 1319-1328, 2010.
- 17 DEVI, S.; BALA, I.; GUPTA, S. P.; KUMAR, P.; PAL, S. K.; VENKATARAMANI, S. "Reversibly photoswitchable alkoxy azobenzenes connected benzenetricarboxamide discotic liquid crystals with perpetual long range columnar assembly". **Organic & Biomolecular Chemistry**, 17(7), 1947-1954, 2019.
- 18 SCHULTZ, T.; QUENNEVILLE, J.; LEVINE, B.; TONIOLO, A.; MARTÍNEZ, T. J.; LOCHBRUNNER, S.; SCHMITT, M.; SHAFFER, J. P.; ZGIERSKI, M. Z.; STOLOW, A. "Mechanism and Dynamics of Azobenzene Photoisomerization". **Journal of the American Chemical Society**, 125(27), 8098-8099, 2003.
- 19 YU, H. "Recent advances in photoresponsive liquid-crystalline polymers containing azobenzene chromophores". **J. Mater. Chem. C**, 2(17), 3047-3054, 2014.
- 20 LAVRENTOVICH, 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**, 4(3), 7-7,

- 1994.
- 21 GOODBY, J. W.; BRUCE, D. W.; HIRD, M.; IMRIE, C.; NEAL, M. "An introduction to Materials Discussion No. 4: Molecular topology in liquid crystals 11–14 September 2001, Grasmere". **Journal of Materials Chemistry**, *11(11)*, 2631-2636, 2001.
- 22 TAKASHI KATO, J. U., TAKAHIRO ICHIKAWA, TAKESHI SAKAMOTO "Functional Liquid Crystals towards the Next Generation of Materials". **Angew Chem Int Ed Engl**, *57(16)*, 2-19, 2018.
- 23 ZHOU, M.; KIDD, T. J.; NOBLE, R. D.; GIN, D. L. "Supported Lyotropic Liquid-Crystal Polymer Membranes: Promising Materials for Molecular-Size-Selective Aqueous Nanofiltration". **Advanced Materials**, *17(15)*, 1850-1853, 2005.
- 24 LAGERWALL, J.; SCALIA, G.; HALUSKA, M.; DETTLAFF, U.; ROTH, S.; GIESSELMANN, F., **Lyotropic liquid crystals employed for alignment of carbon nanotubes**. 2019.
- 25 DEAMER, D.; DWORKIN, J. P.; SANDFORD, S. A.; BERNSTEIN, M. P.; ALLAMANDOLA, L. J. "The First Cell Membranes". **Astrobiology**, *2(4)*, 371-381, 2002.
- 26 LOMBARDO, D.; KISELEV, M. A.; MAGAZ; #XF9; , S.; CALANDRA, P. "Amphiphiles Self-Assembly: Basic Concepts and Future Perspectives of Supramolecular Approaches %J Advances in Condensed Matter Physics". *2015*, *22*, 2015.
- 27 DEMUS, D., *Chemical Structure and Mesogenic Properties*, in **Handbook of Liquid Crystals**, DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H.-W.; VILL, V., Editors. Wiley-VCH: Weinheim, Germany. 1998, Vol. 1, 133-187.
- 28 WESTPHAL, E. "**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS FOTO-ISOMERIZÁVEIS**". Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- 29 ROS, M. B.; SERRANO, J. L.; DE LA FUENTE, M. R.; FOLCIA, C. L. "Banana-shaped liquid crystals: a new field to explore". **Journal of Materials Chemistry**, *15(48)*, 5093-5098, 2005.
- 30 REDDY, R. A.; TSCHIERSKE, C. "Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems". **Journal of Materials Chemistry**, *16(10)*, 907-961, 2006.

- 31 TAKEZOE, H.; TAKANISHI, Y. "Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World". **Japanese Journal of Applied Physics**, 45(2A), 597-625, 2006.
- 32 WESTPHAL, E. "**Síntese de Cristais Líquidos Funcionalizados Contendo O Heterociclo 1,3,4-Oxadiazól**". - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- 33 WÖHRLE, T.; WURZBACH, I.; KIRRES, J.; KOSTIDOU, A.; KAPERNAUM, N.; LITTERSCHEIDT, J.; HAENLE, J. C.; STAFFELD, P.; BARO, A.; GIESSELMANN, F.; LASCHAT, S. "Discotic Liquid Crystals". **Chemical Reviews**, 116(3), 1139-1241, 2016.
- 34 SERGEYEV, S.; PISULA, W.; GEERTS, Y. H. "Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors". **Chemical Society Reviews**, 36, 1902-1929, 2007.
- 35 PETER ATKINS, J. D. P. "Físico-Química ".8, 589, 2010.
- 36 APREUTESEI, D.; MEHL, G. H. "The design and investigation of laterally functionalised oxadiazoles". **Journal of Materials Chemistry**, 17(44), 4711-4715, 2007.
- 37 PIKIN, S. A.; INDENBOM, V. L. "Piezoeffects and ferroelectric phenomena in smectic liquid crystals". **Ferroelectrics**, 20(1), 151-153, 1978.
- 38 WESTPHAL, E. "Síntese e caracterização de novos cristais líquidos discóticos foto-isomerizáveis". **Faculdade de Química - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis**, 130, 2009.
- 39 GOODBY, J. W.; COLLINGS, P. J.; KATO, T.; TSCHIERSCHE, C.; GLEESON, H. F.; RAYNES, P., **Handbook of Liquid Crystals, 2<sup>nd</sup> Ed.** 2014, Wiley-VCH: Weinheim
- 40 ARENDALE, W. F. "Principles and practices of analytical chemistry, second edition (Fifield F.W.; Kealy,D.)". **Journal of Chemical Education**, 63(1), A23, 1986.
- 41 RAMPON, D. S.; RODEMBUSCH, F. S.; SCHNEIDER, J. M. F. M.; BECHTOLD, I. H.; GONCALVES, P. F. B.; MERLO, A. A.; SCHNEIDER, P. H. "Novel selenoesters fluorescent liquid crystalline exhibiting a rich phase polymorphism". **Journal of Materials Chemistry**, 20(4), 715-722, 2010.
- 42 VAUPOTIČ, N.; ČOPIČ, M. "Polarization modulation instability in liquid crystals with spontaneous chiral symmetry breaking". **Physical Review E**, 72(3), 031701,

- 2005.
- 43 MERINO, E. "Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials". **Chemical Society Reviews**, 40(7), 3835-3853, 2011.
- 44 WALDECK, D. H. "Photoisomerization dynamics of stilbenes". **Chemical Reviews**, 91(3), 415-436, 1991.
- 45 QIN, C.; ZHANG, W.; WANG, Z.; ZHOU, M.; WANG, X.; CHEN, G. "Optical properties of stilbene-type dyes containing various terminal donor and acceptor groups". **Optical Materials**, 30(10), 1607-1615, 2008.
- 46 GRIFFITHS, J. "II. Photochemistry of azobenzene and its derivatives". **Chemical Society Reviews**, 1(4), 481-493, 1972.
- 47 MARIA, P. D.; FONTANA, A.; GASBARRI, C.; SIANI, G.; ZANIRATO, P. "Kinetics of the Z-E isomerization of monosubstituted azobenzenes in polar organic and aqueous micellar solvents". **Arkivoc**, (8), 16-29, 2009.
- 48 WESTPHAL, E.; PREHM, M.; BECHTOLD, I. H.; TSCHIRSKE, C.; GALLARDO, H. "Room temperature columnar liquid crystalline phases of luminescent non-symmetric star-shaped molecules containing two 1,3,4-oxadiazole units". **Journal of Materials Chemistry C**, 1(48), 8011-8022, 2013.
- 49 ATTA, N. F.; GALAL, A.; AZAB, S. M.; IBRAHIM, A. H. "Electrochemical Sensor Based on Ionic Liquid Crystal Modified Carbon Paste Electrode in Presence of Surface Active Agents for Enoxacin Antibacterial Drug". **Journal of The Electrochemical Society**, 162(1), B9-B15, 2015.
- 50 NEISES, B.; STEGLICH, W. "Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids". **Angewandte Chemie International Edition in English**, 17(7), 522-524, 1978.
- 51 BONNEAUD, C.; DECOSTANZI, M.; BURGESS, J.; TRUSIANO, G.; BURGESS, T.; BONGIOVANNI, R.; JOLY-DUHAMEL, C.; FRIESEN, C. M. "Synthesis of  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters of perfluoropolyalkylethers (PFPAEs) based on hexafluoropropylene oxide units for photopolymerization". **RSC Advances**, 8(57), 32664-32671, 2018.
- 52 HOPE-ROSS, K. A.; HEINEY, P. A.; KADLA, J. F. "A new family of bent-core [C.sub.2]-symmetric liquid crystals". **Canadian Journal of Chemistry**, 88, 639+, 2010.





# RightsLink®

[Home](#)
[Create Account](#)
[Help](#)


**ACS Publications**  
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

**Title:** Discotic Liquid Crystals  
**Author:** Tobias Wöhrle, Iris Wurzbach, Jochen Kirres, et al  
**Publication:** Chemical Reviews  
**Publisher:** American Chemical Society  
**Date:** Feb 1, 2016

Copyright © 2016, American Chemical Society

**LOGIN**

If you're a [copyright.com](#) user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials. Already a [RightsLink](#) user or want to [learn more?](#)

## PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2019 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#). Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customer@copyright.com](mailto:customer@copyright.com)



# RightsLink®

[Home](#)
[Account Info](#)
[Help](#)


**Book:** Handbook of Liquid Crystals  
**Chapter:** Phase Transitions: General and Fundamental Aspects  
**Author:** John W. Goodby  
**Publisher:** John Wiley and Sons  
**Date:** Feb 26, 2014  
 Copyright © 2014, John Wiley and Sons

Logged in as:  
 Gustavo Sérgio dos Santos  
 UTFPR

[LOGOUT](#)

## Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between UTFPR -- Gustavo Sérgio dos Santos ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

### [printable details](#)

License Number	4631550607493
License date	Jul 17, 2019
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Wiley Books
Licensed Content Title	Phase Transitions: General and Fundamental Aspects
Licensed Content Author	John W. Goodby
Licensed Content Date	Feb 26, 2014
Licensed Content Pages	10
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Figura 3.1
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Azocompostos Discóticos: Propriedades Mesomórficas e Fotoresponsivas.
Expected completion date	Jul 2019
Expected size (number of pages)	102
Requestor Location	UTFPR Av. Dep. Heitor guimarães  Curitiba, 80210150 Brazil Attn: UTFPR
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 USD

[ORDER MORE](#)
[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2019 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).  
 Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customercare@copyright.com](mailto:customercare@copyright.com)



RightsLink®

Home

Account Info

Help



ACS Publications  
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

**Title:** Principles and practices of analytical chemistry, second edition (Fifield F.W.; Kealy,D.)  
**Author:** W.F. Arendale  
**Publication:** Journal of Chemical Education  
**Publisher:** American Chemical Society  
**Date:** Jan 1, 1986  
 Copyright © 1986, American Chemical Society

Logged in as:  
Gustavo Sérgio dos Santos  
UTFPR

LOGOUT

#### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK

CLOSE WINDOW

17/07/2019

Copyright Clearance Center



**Note:** Copyright.com supplies permissions but not the copyrighted content itself.

1  
PAYMENT

2  
REVIEW

3  
CONFIRMATION

### Step 3: Order Confirmation

**Thank you for your order!** A confirmation for your order will be sent to your account email address. If you have questions about your order, you can call us 24 hrs/day, M-F at +1.855.239.3415 Toll Free, or write to us at [info@copyright.com](mailto:info@copyright.com). This is not an invoice.

**Confirmation Number: 11832828**  
**Order Date: 07/17/2019**

If you paid by credit card, your order will be finalized and your card will be charged within 24 hours. If you choose to be invoiced, you can change or cancel your order until the invoice is generated.

#### Payment Information

Gustavo S&eacute;rgio dos Santos  
UTFPR  
[gustavosantos.1994@alunos.utfpr.edu.br](mailto:gustavosantos.1994@alunos.utfpr.edu.br)  
+55 (41)998436504  
Payment Method: n/a

#### Order Details

##### Journal of materials chemistry

**Order detail ID:** 71948433  
**Order License Id:** 4631560007718  
**ISSN:** 1364-5501  
**Publication Type:** e-Journal  
**Volume:**  
**Issue:**  
**Start page:**  
**Publisher:** ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY,  
Royal Society of Chemistry (Great Britain)  
**Author/Editor:**

**Permission Status:** **Granted**

**Permission type:** Republish or display content  
**Type of use:** Thesis/Dissertation

**Requestor type:** Academic institution

**Format:** Print, Electronic

**Portion:** chart/graph/table/figure

**Number of charts/graphs/tables/figures:** 1

**The requesting person/organization:** UTFPR

**Title or numeric reference of the portion(s):** Fig. 2

**Title of the article or chapter the portion is from:** Novel selenoesters fluorescent liquid crystalline exhibiting a rich phase polymorphism

**Editor of portion(s):** N/A

**Author of portion(s):** N/A

20

<https://www.copyright.com/printCoIConfirmPurchase.do?operation=defaultOperation&confirmNum=11832828&showTCCitation=TRUE>

1/5

17/07/2019

Copyright Clearance Center

<b>Volume of serial or monograph</b>	
<b>Page range of portion</b>	716
<b>Publication date of portion</b>	12/04/2009
<b>Rights for</b>	Main product
<b>Duration of use</b>	Life of current edition
<b>Creation of copies for the disabled</b>	no
<b>With minor editing privileges</b>	yes
<b>For distribution to</b>	Worldwide
<b>In the following language(s)</b>	Original language of publication
<b>With incidental promotional use</b>	no
<b>Lifetime unit quantity of new product</b>	Up to 499
<b>Title</b>	Azocompostos Discóticos: Propiedades Mesomórficas e Fotoresponsivas.
<b>Institution name</b>	n/a
<b>Expected presentation date</b>	Jul 2019

**Note:** This item will be invoiced or charged separately through CCC's **RightsLink** service. [More info](#)

**\$ 0.00**

**Total order items: 1**

**This is not an invoice.**

**Order Total: 0.00 USD**

**Confirmation Number: 11832828**

**Special Rightsholder Terms & Conditions**

The following terms & conditions apply to the specific publication under which they are listed

**Journal of materials chemistry**  
**Permission type:** Republish or display content  
**Type of use:** Thesis/Dissertation

**TERMS AND CONDITIONS**

**The following terms are individual to this publisher:**

None

**Other Terms and Conditions:**

**STANDARD TERMS AND CONDITIONS**

1. Description of Service; Defined Terms. This Republication License enables the User to obtain licenses for republication of one or more copyrighted works as described in detail on the relevant Order Confirmation (the "Work(s)"). Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") grants licenses through the Service on behalf of the rightsholder identified on the Order Confirmation (the "Rightsholder"). "Republication", as used herein, generally means the inclusion of a Work, in whole or in part, in a new work or works, also as described on the Order Confirmation. "User", as used herein, means the person or entity making such republication.

2. The terms set forth in the relevant Order Confirmation, and any terms set by the Rightsholder with respect to a particular Work, govern the terms of use of Works in connection with the Service. By using the Service, the person transacting for a republication license on behalf of the User represents and warrants that he/she/it (a) has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all such terms and conditions on behalf of User, and (b) shall inform User of all such terms and conditions. In the event such person is a "freelancer" or other third party independent of User and CCC, such party shall be deemed jointly a "User" for purposes of these terms and conditions. In any event, User shall be deemed to have accepted and agreed to all such terms and conditions if User republishes the Work in any fashion.

**3. Scope of License; Limitations and Obligations.**

3.1 All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The license created by the exchange of an Order Confirmation (and/or any invoice) and payment by User of the full amount set forth on that document includes only those rights expressly set forth in the Order Confirmation and in these terms and conditions, and conveys no other rights in the Work(s) to User. All rights not expressly granted are hereby reserved.

3.2 General Payment Terms: You may pay by credit card or through an account with us payable at the end of the month. If you and we agree that you may establish a standing account with CCC, then the following terms apply: Remit Payment to: Copyright Clearance Center, 29118 Network Place, Chicago, IL 60673-1291. Payments Due: Invoices are payable upon their delivery to you (or upon our notice to you that they are available to you for downloading). After 30 days, outstanding amounts will be subject to a service charge of 1-1/2% per month or, if less, the maximum rate allowed by applicable law. Unless otherwise specifically set forth in the Order Confirmation or in a separate written agreement signed by CCC, invoices are due and payable on "net 30" terms. While User may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the Order Confirmation, the license is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if complete payment for the license is not received on a timely basis either from User directly or through a payment agent, such as a credit card company.

3.3 Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) is "one-time" (including the editions and product family specified in the license), (ii) is non-exclusive and non-transferable and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Order Confirmation or invoice and/or in these terms and conditions. Upon completion of the licensed use, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work (except for copies printed on paper in accordance with this license and still in User's stock at the end of such period).

3.4 In the event that the material for which a republication license is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) which are identified in such material as having been used by permission, User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service or otherwise) for, any of such third party materials; without a separate license, such third party materials may not be used.

3.5 Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any license granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Republished with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc. " Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote but not as a separate electronic link) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

3.6 User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is defamatory, violates the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually explicit or obscene. In



17/07/2019

Copyright Clearance Center

addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection therewith.

4. Indemnity. User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein, or any use of a Work which has been altered in any unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy or other tangible or intangible property.

5. Limitation of Liability. UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for this license. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors and assigns.

6. Limited Warranties. THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS". CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.

7. Effect of Breach. Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the license set forth in the Order Confirmation and/or these terms and conditions, shall be a material breach of the license created by the Order Confirmation and these terms and conditions. Any breach not cured within 30 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such license without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

#### 8. Miscellaneous.

8.1 User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to these terms and conditions, and CCC reserves the right to send notice to the User by electronic mail or otherwise for the purposes of notifying User of such changes or additions; provided that any such changes or additions shall not apply to permissions already secured and paid for.

8.2 Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online here: <http://www.copyright.com/content/cc3/en/tools/footer/privacypolicy.html>.

8.3 The licensing transaction described in the Order Confirmation is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the license created by the Order Confirmation and these terms and conditions or any rights granted hereunder; provided, however, that User may assign such license in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in the new material which includes the Work(s) licensed under this Service.

8.4 No amendment or waiver of any terms is binding unless set forth in writing and signed by the parties. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the licensing transaction described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with any terms set forth in the Order Confirmation and/or in these terms and conditions or CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.

8.5 The licensing transaction described in the Order Confirmation document shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such licensing transaction shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court. If you have any comments or questions about the Service or Copyright Clearance Center, please contact us at 978-750-8400 or send an e-mail to [info@copyright.com](mailto:info@copyright.com).

v 1.1

Close

17/07/2019

Copyright Clearance Center

**Confirmation Number: 11832828****Citation Information****Order Detail ID:** 71948433**Journal of materials chemistry by Royal Society of Chemistry (Great Britain) Reproduced with permission of ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, in the format Thesis/Dissertation via Copyright Clearance Center.**

---

Close